

Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

이름 :

학생번호 : KOR

주의 사항

- 시험지 각 쪽에 이름과 학생번호(code)를 써라.
- 이 시험은 8문제와 주기율표로 되어 있으며 총 52 쪽이다.
- 시험 시간은 5시간이다. 시작(START) 지시 후에 시작하라.
- 주어진 펜과 계산기만 사용하라.
- 모든 답안은 정해진 상자 안에 써야 한다. 다른 곳에 쓴 내용은 채점하지 않는다. 연습지가 필요하면 뒷면을 사용하라.
- 필요한 경우 계산과정을 정해진 상자 안에 써라. 과정이 있는 정답에 대해서만 만점 처리 한다.
- 시험을 마치면, 시험지를 주어진 봉투에 넣되 봉하지는 말라.
- 중지 (STOP) 지시가 있으면 멈춰야 한다.
- 감독관이 허락할 때까지 자리를 이탈해서는 안 된다.
- 감독관에게 요청하면 공식 영문 문제지를 볼 수 있다

이름

학생번호 : KOR

상수와 공식

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

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

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

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

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

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

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

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

섭씨 0도, 273.15 K

1 나노미터 (nm) = 10^{-9} m

1 피코미터 (pm) = 10^{-12} m

원의 방정식, $x^2 + y^2 = r^2$

원의 넓이, πr^2

원의 둘레, $2\pi r$

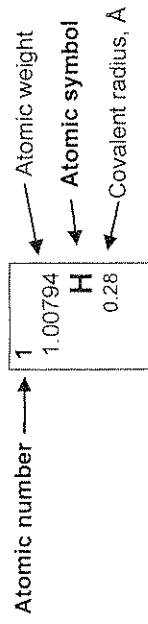
구의 부피, $4\pi r^3/3$

구의 표면적, $4\pi r^2$

브래그 (Bragg)의 회절 법칙: $\sin \theta = n\lambda/2d$

학생번호 : KOR

1	0794 H 1.00794 0.28																			18																
2	4 3.941 Li 9.01218	5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50																			18										
	12 9898 Na 24.3050	13 26.9815 Al	14 28.0855 Si 1.17	15 30.9738 P 1.10	16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80																			18										
	20 0983 K 40.078	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V 1.33	24 51.9961 Cr 1.25	25 54.9381 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.9332 Co 1.25	28 58.6934 Ni 1.24	29 63.546 Cu 1.28	30 65.39 Zn 1.33	31 69.723 Ga 1.35	32 72.61 Ge 1.22	33 74.9216 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90																			18
	38 4678 Rb 87.62	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.9064 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 97.905 Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.906 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.868 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.818 In 1.67	50 118.710 Sn 1.40	51 121.760 Sb 1.45	52 127.60 Te 1.37	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10																			18
	56 2.905 Cs 137.327	57-71 Ba La-Lu	72 178.49 Hf 1.59	73 180.948 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.207 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.217 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.967 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.383 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.980 Bi 1.55	84 208.98 Po 1.67	85 (209.99) At	86 (222.02) Rn																			18
	88 (3.02) Fr (226.03)	89-103 Ra Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo																			18
	57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72																			18		
	89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244.06) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr																			18		



이름 :

학생번호 : KOF

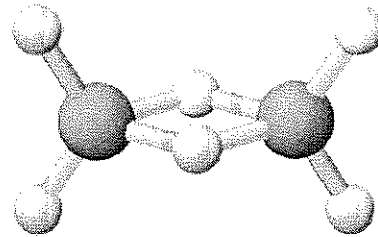
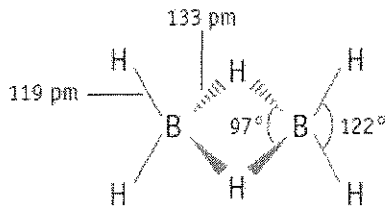
문제 1

총점(100점)의 7.5%

a-i	a-ii	a-iii	b	c	문제 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. 붕소 수소화물과 다른 붕소 화합물

붕소 수소화물의 화학은 Alfred Stock (1876-1946)에 의해 발전되었다. B_xH_y 의 일반식을 갖는 20개 이상의 중성 붕소 수소화물이 확인 되었다. 가장 간단한 붕소 수소화물은 diborane (B_2H_6)이다.



i. 아래 주어진 자료를 이용하여, 붕소 수소화물 계열의 2가지 화합물 A와 B의 분자식을 적으시오.

화합물	상태 (25 °C, 1 bar)	붕소의 질량 퍼센트	몰 질량 (g/mol)
A	액체	83.1	65.1
B	고체	88.5	122.2

A = _____

B = _____

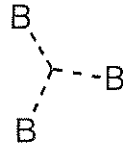
이름 :

학생번호 : KOR

ii. William Lipscomb은 붕소 수소화물에 대한 연구로 1976년에 노벨 화학상을 수상하였다. Lipscomb은 **모든 붕소 수소화물에서 각 붕소 원자는 적어도 하나의 수소 원자와 정상적인 2-전자 결합(B-H)을 하는 것을** 발견하였다. 그러나, 여러 형태의 다른 결합이 가능하므로, 그는 *styx* 수(number)의 개념을 도입하여 붕소 수소화물의 구조를 설명하는 scheme을 개발하였다. 여기서 s, t, y, x는 다음과 같다.

s = 분자 안에 있는 B-H-B 다리결합의 개수

t = 분자 안에 있는 3-중심 BBB 결합의 개수



y = 분자 안에 있는 2-중심 B-B 결합의 개수

x = 분자 안에 있는 BH₂ 그룹의 개수

B₂H₆의 *styx* 수는 2002이다. *styx* 수가 4012인 tetraborane, B₄H₁₀,의 구조를 제안하라.

이름 :

학생번호 : KOR

iii. 붕소, 탄소, 염소, 산소로 구성된 붕소 화합물(B_4CCl_6O)이 있다. 분광학적 실험 결과에 의하면, 이 분자는 사면체와 삼각평면 구조를 갖는 두 가지 형태의 붕소 원자가 1:3 비율로 구성되어 있다. 이 스펙트럼은 또한 CO 삼중결합의 존재를 보여준다. 화합물의 분자식이 B_4CCl_6O 일 때, 이 분자의 구조를 제안하라.

구조:

이름 :

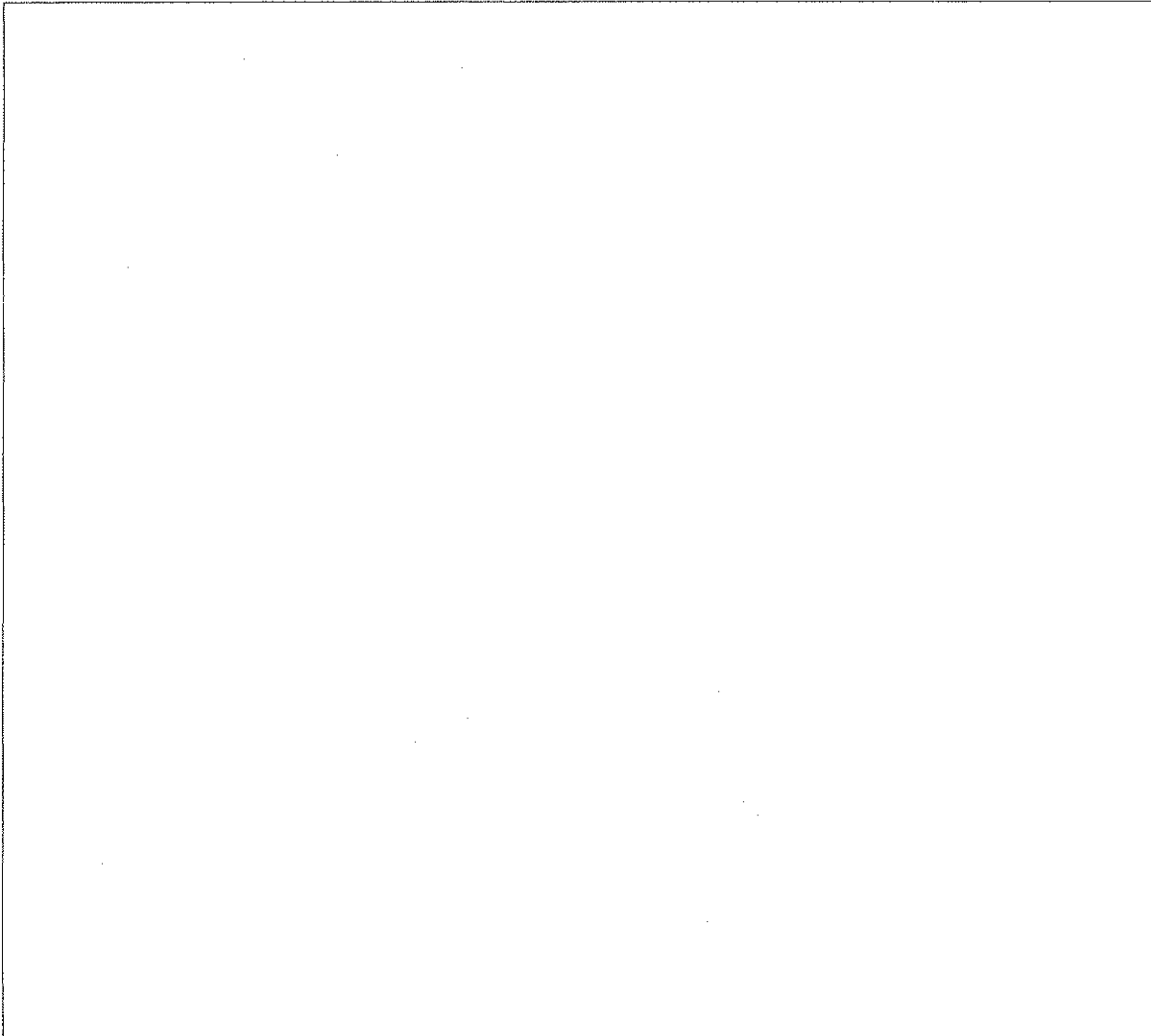
학생번호 : KOR

b. 붕소 화합물의 열화학

아래 자료를 이용하여 $B_2Cl_4(g)$ 에서 B-B 단일결합의 해리 엔탈피(dissociation enthalpy)를 구하라.

결합	결합 해리 엔탈피 (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

화합물	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

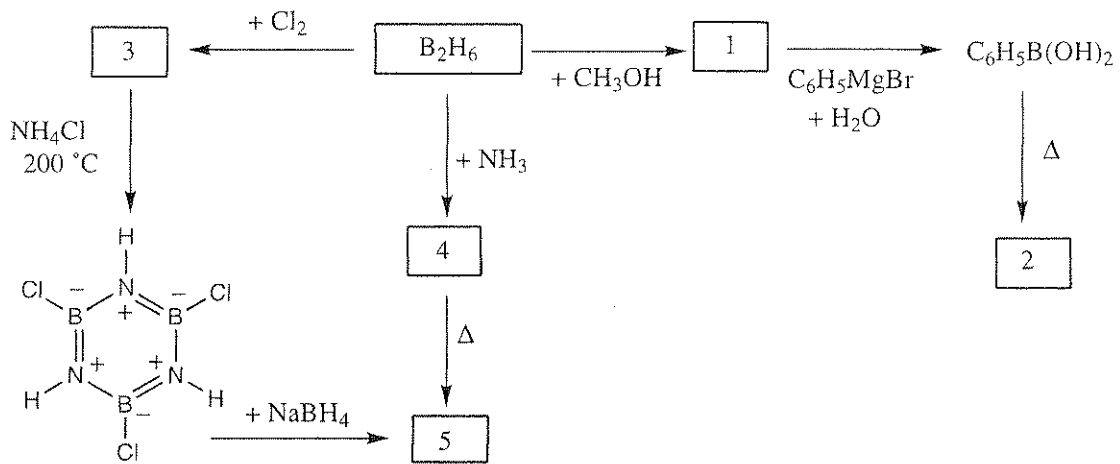


이름 :

학생번호 : KOF

c. Diborane 화학

아래 scheme 에서 화합물 1 - 5 의 구조를 제시하라. 각 화합물은 붕소가 포함된 화합물이다.



참조:

- 화합물 5 의 끓는점은 $55^\circ C$ 이다.
- 모든 반응에서 과량의 시약이 사용되었다.
- 벤젠 25.0 g 에 녹아있는 화합물 2 (0.312 g)의 어는점 내림(freezing point depression)은 $0.205^\circ C$ 이다. 벤젠의 어는점 내림 상수(freezing point depression constant)는 $5.12^\circ C/molal$ 이다.

이름 :

학생번호 : KOR

번호	화합물의 분자 구조
1	
2	
3	
4	
5	

이름 :

학생번호 : KOF

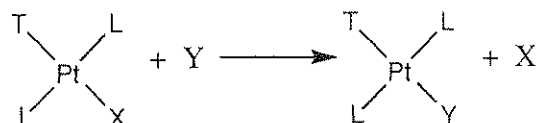
문제 2

총점(100점)의 7.8%

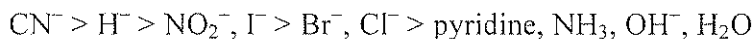
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	문제 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

a. 백금(II) 화합물, 이성질체, 트랜스 효과(*Trans Effect*).

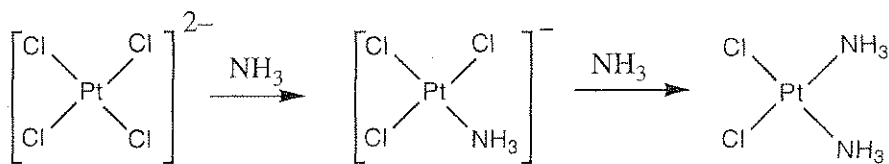
백금과 다른 10족 금속들은 사각평면 화합물을 형성하며, 그들의 반응 메커니즘은 광범위하게 연구되어 왔다. 예를 들어, 이 화합물의 치환반응은 입체화학이 유지되면서 진행되는 것으로 알려져 있다.



리간드 X가 Y로 치환되는 반응의 반응속도는 리간드 X의 *트랜스 위치*에 있는 리간드(즉, 리간드 T)의 특성에 의존한다는 것도 알려져 있다. 이것이 *트랜스 효과(trans effect)*이다. T가 아래에 있는 분자나 이온 중 하나인 경우, 트랜스 위치에서의 치환반응 속도는 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 감소한다.



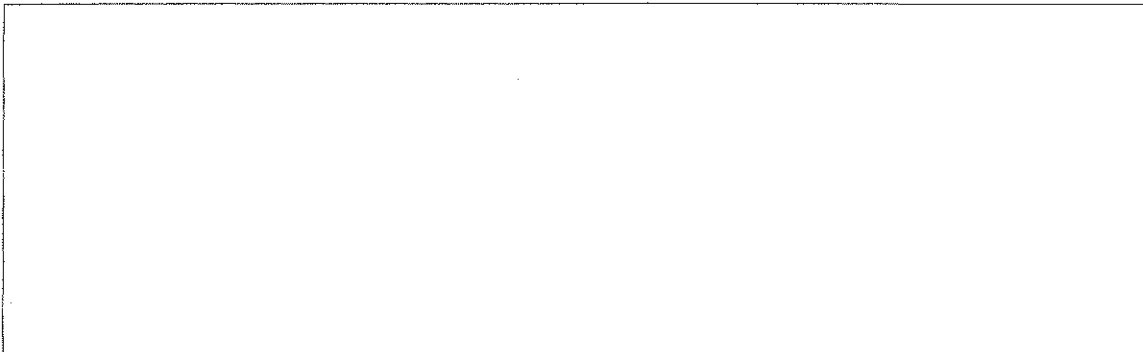
cis-와 *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ 이성질체의 합성에서 *트랜스 효과*는 중요한 역할을 한다. 시스플라틴으로 불리는 항암 화학요법제인 *cis*-이성질체의 합성에는 암모니아와 K₂PtCl₄의 반응이 포함된다.



이름 :

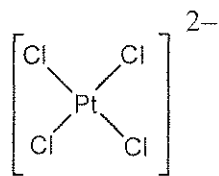
학생번호 : KOR

i. 사각 평면 구조의 백금(II) 화합물, $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (py = 피리딘, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 의 가능한 입체이성질체(stereoisomer)를 모두 그려라.

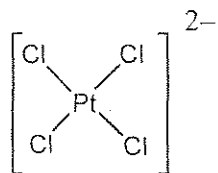


ii. PtCl_4^{2-} , NH_3 , NO_2^- 를 반응 시약으로 사용하여 수용액에서 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ 의 각 입체이성질체를 합성하기 위한 반응 scheme을 그려라 (중간체(intermediate)를 포함할 것). 이 반응은 *트랜스* 효과에 의해 반응속도가 제어된다.

cis-이성질체:



trans-이성질체:



이름 :

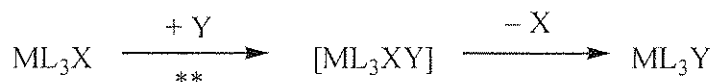
학생번호 : KOR

b. 사각 평면 착물의 치환 반응에 대한 반응속도 연구.

사각평면 착물에서 Y에 의한 리간드 X의 치환반응은 아래 두 치환반응 가운데 하나 또는 두 과정 모두를 거쳐 일어날 수 있다:

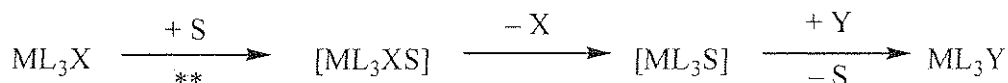


- 직접 치환반응: 도입되는 리간드 Y가 중심 금속에 붙어 5-배위 화합물을 만들고, 이 후 재빨리 리간드 X를 제거하여 생성물 ML_3Y 를 만든다.



** = 속도 결정 단계, 속도 상수 = k_Y

- 용매-도움 (solvent-assisted) 치환반응: 먼저 용매 분자 S가 중심 금속에 붙어 ML_3XS 를 형성한 뒤, 리간드 X를 제거하여 ML_3S 를 만든다. Y는 재빨리 S와 치환되어 ML_3Y 가 된다.



** = 속도 결정 단계, 속도 상수 = k_S

이 치환반응에 대한 전체 반응속도 법칙은 다음과 같다.

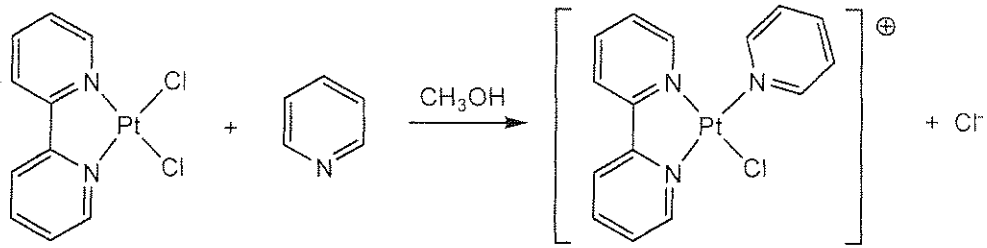
$$\text{반응속도} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

$[Y] \gg [ML_3X]$ 일 때, 반응 속도 = $k_{obs}[ML_3X]$ 이다.

k_S 와 k_Y 값은 사용한 반응물과 용매에 의존한다. 한가지 예로는 사각 평면 백금(II) 착물(ML_2X_2)에서 피리딘(C_5H_5N)에 의한 Cl^- 리간드의 치환반응을 들 수 있다. (위에 있는 ML_3X 의 scheme이 ML_2X_2 에 적용된다.)

이름 :

학생번호 : KOR



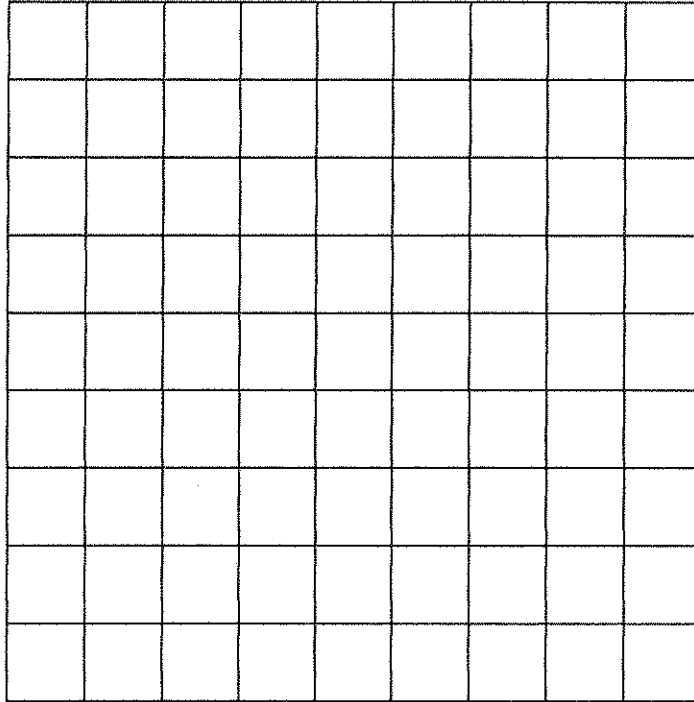
[피리딘] >> [백금 착물]의 경우, 메탄올 용액 25 °C에서의 반응 자료가 아래 표에 주어졌다.

이름 :

학생번호 : KOR

피리딘 농도 (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. k_s 와 k_f 값을 계산하라. 각 속도상수에 대해 적당한 단위를 적어라.
필요하면 그리드(grid)를 사용하라.



이름 :

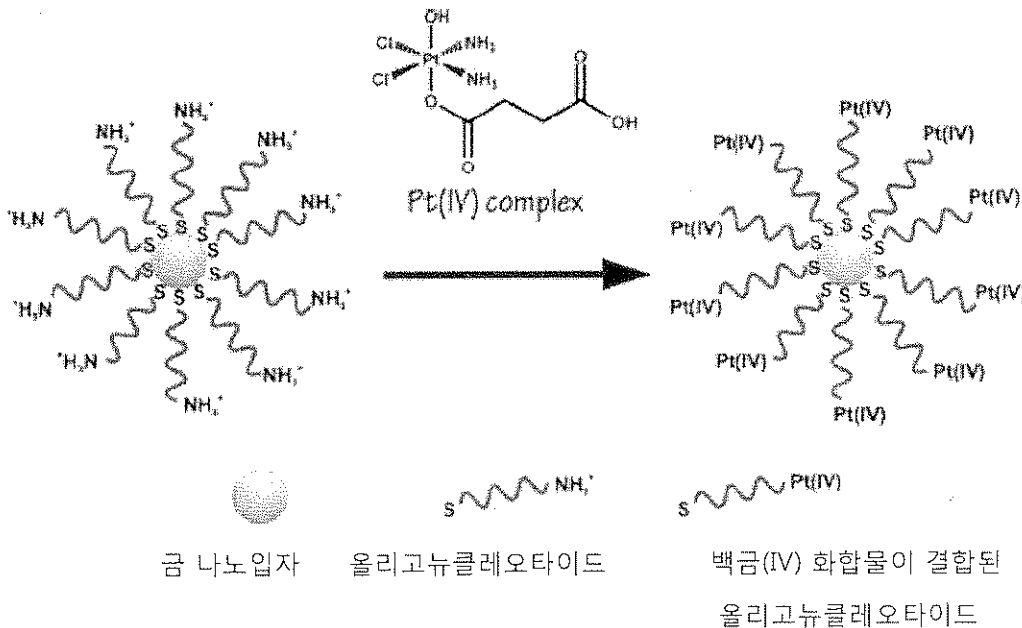
학생번호 : KOF

ii. [피리딘] = 0.10 mol/L 일 때, 다음 중 옳은 것은? (정답 왼쪽의 빈 상자에 표시하라.)

<input type="checkbox"/>	대부분의 피리딘 생성물은 용매-도움(k_s) 치환반응 경로에 의하여 생성된다.
<input type="checkbox"/>	대부분의 피리딘 생성물은 직접 치환반응(k_V) 경로에 의하여 생성된다.
<input type="checkbox"/>	동등한 양의 생성물이 두 반응경로에 의하여 생성된다.
<input type="checkbox"/>	두 반응경로에 의해 생성되는 생성물의 상대적인 양은 결정할 수 없다.

c. 화학요법제

암 세포 치료에 효과적인 시스플라틴(cisplatin)을 만들기 위해, MIT의 Prof. Lippard 그룹은 백금(IV) 화합물을 금 나노입자에 결합된 올리고뉴클레오타이드(oligonucleotide)에 붙였다.



실험에서 직경이 13 nm인 금 나노입자를 사용하였다. 올리고뉴클레오타이드 그룹 90개가 각 나노입자에 붙어 있으며, 그 중 98%에 백금(IV) 화합물이 결합되어 있다. 세포를 백금(IV) 나노입자 시약과 함께 처리하는데 사용하는

이름 :

학생번호 : KOR

반응 용기의 부피가 1.0 mL이고, 용액에서 백금의 농도가 1.0×10^{-6} M 이라 가정하자. 이 실험에 사용한 금과 백금의 질량을 계산하라. (금의 밀도는 19.3 g/cm^3 이다.)

백금 질량

금 질량

이름 :

학생번호 : KOF

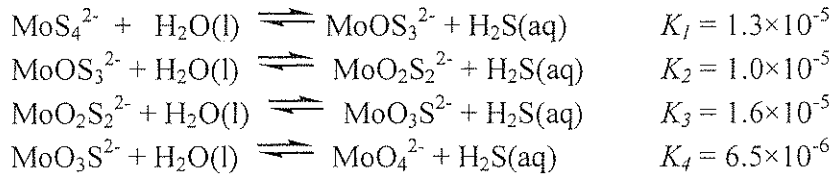
문제 3

총점(100 점)의 7.5%

a	b	c-i	c-ii	문제 3	
4	12	6	12	34	7.5%

티오몰리브덴산(thiomolybdate) 이온은 몰리브덴산(molybdate), MoO_4^{2-} , 이온의 산소를 황으로 치환하여 만들 수 있다. 자연 상태에서, 티오몰리브덴산 이온은 흑해의 깊은 바다 속에서 발견되는데, 이 곳에서 티오몰리브덴산 이온은 생물학적 황산염(Sulfate) 환원반응을 통해 황화수소(H_2S)를 생성하게 된다. 바닷물 속에 녹아있는 생활에 필수 원소인 몰리브덴의 양은 몰리브덴산에서 티오몰리브덴산으로 변환되는 과정을 통해 바닷 속으로 퇴적되면서 줄어들게 된다.

물은 수용액 상태에서 몰리브덴산과 티오몰리브덴산의 상대적 농도는 다음 평형식에 의해 결정된다.



a. 만일 평형상태에서 MoO_4^{2-} 의 농도가 $1 \times 10^{-7}\text{M}$ 이고, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 의 농도가 $1 \times 10^{-6}\text{M}$ 이면 MoS_4^{2-} 의 농도는 얼마인가?

이름 :

학생번호 : KOR

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} , MoS_4^{2-} 를 함유하고 있는 용액은 가시광선 영역인 395nm, 468nm 에서 흡수 밴드를 가지고 있다. 다른 이온들과 H_2S 는 가시광선 영역에서 무시할 정도의 빛을 흡수한다. 이 두 파장에서 각 화합물의 몰흡광계수 (ϵ)는 다음 표와 같다.

	ϵ (468 nm) $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ (395 nm) $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. 평형이 아닌 상태에서 어떤 용액에 MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 세 가지 형태의 이온종만 존재하는 혼합물이 있다 (다른 Mo 이온종은 존재하지 않는다). 세 가지 Mo 이온종의 총 농도는 $6.0 \times 10^{-6} \text{M}$ 이다. 10.0cm 의 흡수 셀을 사용하였을 때, 용액의 흡광도는 468nm 에서 0.365 이고, 395nm 에서 0.213 이다. 이 혼합 용액에서 세 가지 Mo 이온종, MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, 의 농도를 구하시오.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

이름 :

학생번호 : KOR

c. 닫힌 계(closed system)에서 초기 농도가 $2.0 \times 10^{-7} \text{M}$ 인 MoS_4^{2-} 용액이 가수분해된다. 평형상태에 도달할 때까지 H_2S 생성물은 축적된다. 최종 평형상태에 도달하였을 때, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 의 농도와 다섯 가지 Mo 함유 이온종 (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} , MoS_4^{2-})의 농도를 계산하시오. 특정 pH 조건에서 H_2S 가 HS^- 로 이온화되는 과정은 무시한다. (문제에 부합하는 여섯 개의 식을 적으면 6점이 부여되고, 정확한 농도를 적으면 12점이 부여된다.)

i. 농도를 결정하기 위한 6개의 식을 쓰시오.

이름 :

학생번호 : KOR

ii. 합리적인 근사식을 사용하여 6 종의 농도를 계산하십시오. (답안은 유효숫자 2 개까지)

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____

MoOS_3^{2-} _____

MoS_4^{2-} _____

이름 :

학생번호 : KOR

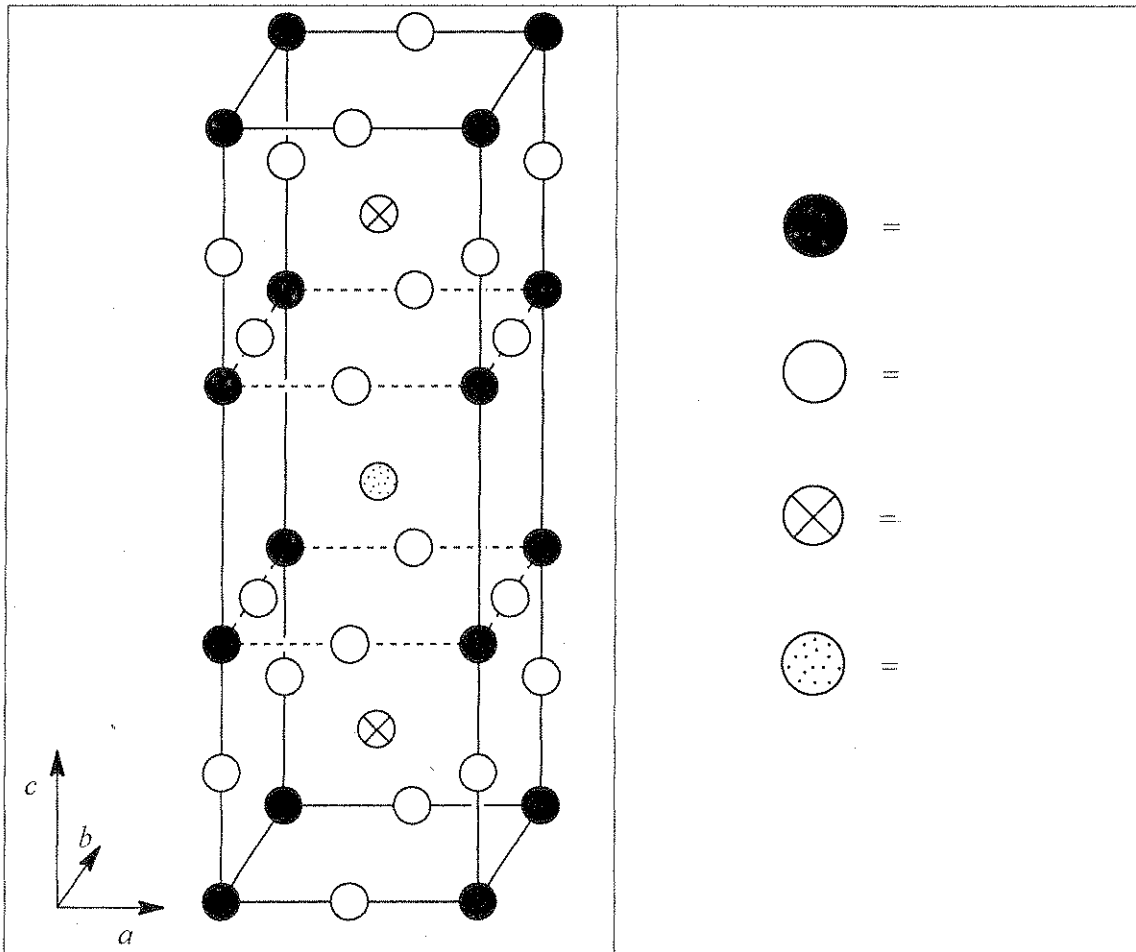
문제 4

총점(100 점)의 7.8%

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	문제 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

1980 년대에 기존과 비교해 현저하게 높은 온도인 90K 에서 초전도성을 띄는 세라믹 물질이 발견되었다. 이 물질은 이트륨(Y), 바륨(Ba), 구리, 산소를 함유하고 있어 YBCO 라 명명되었다. 이 물질의 조성은 보통 $YBa_2Cu_3O_7$ 이지만, 실제 화학식은 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$)이다.

a. 이상적인 YBCO 결정구조의 단위 세포 하나는 다음 그림과 같다. 결정 구조에서 각각의 원 기호에 해당하는 원소를 적으시오.



이름 :

학생번호 : KOR

YBCO의 실제 구조는 orthorhombic($a \neq b \neq c$)이지만, 이는 $a \approx b \approx (c/3)$ 인 사면체(tetragonal) 구조와 거의 유사하다.

b. $\delta=0.25$ 인 YBCO 시료를 Cu $K\alpha$ 선 ($\lambda=154.2\text{pm}$)을 이용하여 X-선 회절 실험을 하였다. 가장 낮은 회절 각도가 $2\theta=7.450^\circ$ 에서 관찰되었다. $a=b=(c/3)$ 라 가정하고 a 와 c 값을 구하라.

$a =$

$c =$

c. 앞 문제에 사용한 YBCO ($\delta=0.25$)의 밀도를 g/cm^3 로 나타내라. 만일 앞의 문제 (b)에서 a 와 c 의 값을 구하지 못하였으면, $a=500\text{pm}$, $c=1500\text{pm}$ 를 사용하시오.

밀도 =

이름 :

학생번호 : KOR

d. YBCO 시료를 1.0M HCl 수용액에 녹였더니 산소 기체가 방출되었다 (기체 크로마토그래피 분석). 이 시료를 약 10 분간 끓여 녹아 있는 산소를 방출시킨 뒤, 과량의 KI 용액과 반응시키면, 황갈색(yellow-brown)으로 변한다. 이 용액을 티오황산(thiosulfate) 용액을 이용하여 녹말 적정점까지 적정한다. 만일 YBCO 를 직접 아르곤 기체 하에서 과량의 KI 가 들어 있는 1.0M HCl 용액에 녹이는 경우, 황갈색으로 변하지만 산소 기체는 발생하지 않는다.

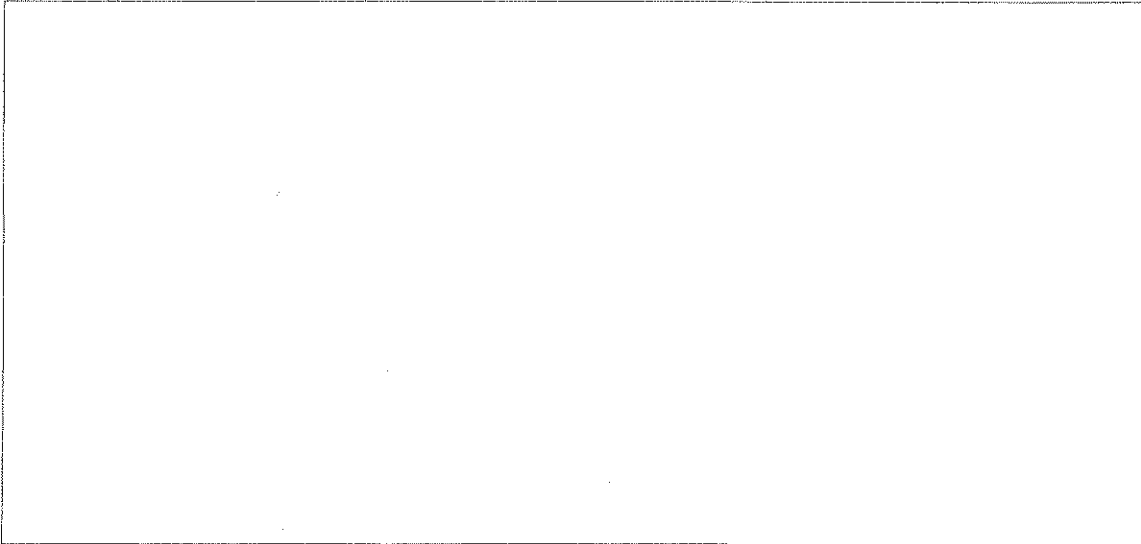
i. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 고체가 HCl 수용액에 녹아 산소를 발생시키는 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식을 쓰시오.

ii. 문제 (i)의 용액에서 산소를 완전히 제거한 뒤 산성 용액 하에서 과량의 KI 용액과 반응하는 경우 이 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식을 쓰시오.

이름 :

학생번호 : KOR

iii. 문제 (ii)의 용액을 티오황산 ($S_2O_3^{2-}$) 용액으로 적정하는 경우 적정 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식을 쓰시오.



iv. 아르곤 기체 하에서 고체 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 를 과량의 KI가 들어 있는 HCl 수용액에 직접 녹이는 경우, 이 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식을 쓰시오.



이름 :

학생번호 : KOR

e. δ 값을 알지 못하는 두 개의 동일한 질량의 YBCO 시료를 준비하였다. 첫 번째 YBCO 시료는 5mL의 1.0M HCl 수용액에 녹였더니 산소 기체가 방출되었다. 이 시료를 끓여 산소를 방출시키고, 용액을 식힌 뒤, 아르곤 기체 하에서 0.7M KI 용액 10mL를 첨가한다. 이 용액을 티오황산(thiosulfate) 용액으로 적정한 결과 종말점까지 1.542×10^{-4} mole의 티오황산(thiosulfate) 용액이 소모되었다. 두 번째 YBCO 시료는 아르곤 기체 하에서 직접 1.0M KI와 0.7M HCl 용액 7mL에 넣었다. 이 때 산소 기체는 발생하지 않았다. 이 용액을 적정하는데, 1.696×10^{-4} mole의 티오황산(thiosulfate) 용액이 소모되었다.

i. YBCO 시료에 있는 Cu의 몰 수를 구하시오.

ii. 이 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 시료의 δ 값을 구하시오.

$\delta =$

이름 :

학생번호 : KOR

문제 5

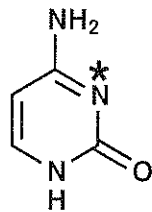
전체(100 점)의 7.0 %

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	문제 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

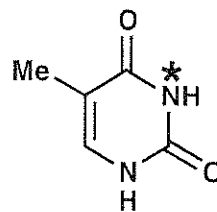
디옥시리보핵산(DNA)은 생명 현상에 중요한 분자이다. 이 문제는 자연적으로 변형되거나 인위적으로 변형시킬 수 있는 DNA 분자 구조 변형 방법에 관하여 다루고자 한다.

a. 피리미딘(pyrimidine) 염기인 사이토신(cytosine (C))과 티민(thymine (T))을 보자. 이 두 염기 중에 한 N-3 원자(별표(*)로 표시)는 친핵체 역할을 잘 하여 단일 가닥 DNA 알킬화 반응이 그 원자에서 일어난다. 반면 다른 염기의 N-3 원자에서는 알킬화 반응이 잘 일어나지 않는다.

i. C와 T 중 어느 염기의 N-3 원자가 더 강한 친핵성을 갖는지 선택(동그라미 표시)하라.



C



T

(i)

C

T

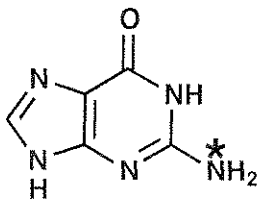
이름 :

학생번호 : KOR

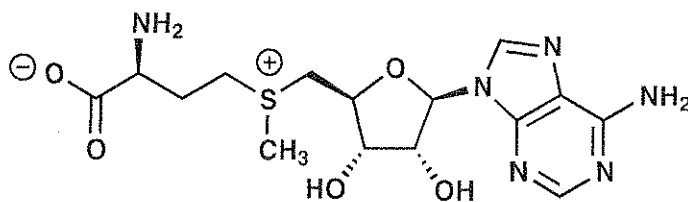
ii. 답을 설명할 수 있도록 선택한 분자의 공명구조 2 가지를 그려라. 제시한 공명 구조에서 형식전하가 0 이 아닌 모든 원자에 형식전하를 나타내라.

(ii)

b. 자연에서 일어나는 일반적인 DNA 변형 방법은 구아닌(guanine, G)의 질소 원자(별표(*)로 표시)가 S-adenosyl methione(SAM)과 반응하는 메틸화반응(methylation)이다. 구아닌과 SAM 이 반응하여 생성하는 두 가지 생성물의 구조를 그려라.



G



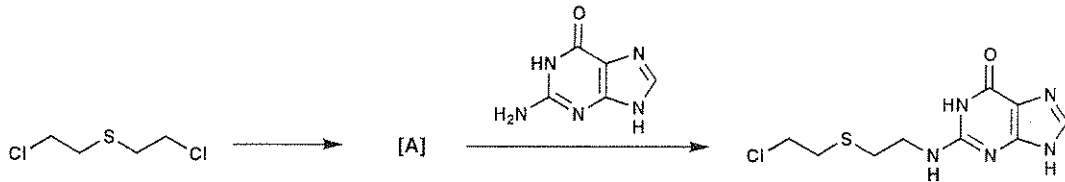
SAM

--	--

이름 :

학생번호 : KOR

c. 사람들이 초기에 만든 DNA 알킬화 반응 시약 중 하나는 겨자 독가스(mustard gas)이다.



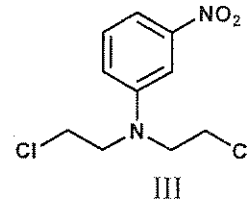
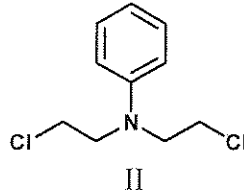
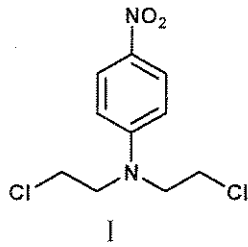
이 가스는 먼저 분자내 반응으로 중간체 **A** 를 형성하며, 이 중간체가 DNA 알킬화 반응을 직접 일으켜 위의 반응에서와 같은 핵산 생성물이 얻어진다. 반응성이 높은 중간체 **A** 의 구조를 그려라.

이름 :

학생번호 : KOR

d. 질소 겨자 독가스 화합물들도 문제 c의 황(S) 겨자 독가스와 유사한 과정으로 반응한다. 이러한 화합물들의 반응성은 질소 원자의 세 번째 치환기에 의하여 조절될 수 있다. 질소 겨자 독가스의 반응성은 중심 질소 원자의 친핵성이 증가할수록 증가한다. 다음 질소 겨자 독가스 중 반응성이 가장 큰 것과 반응성이 가장 작은 것을 선택하라.

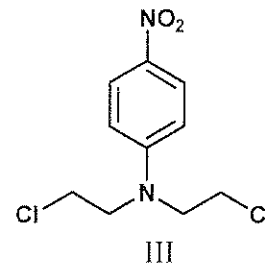
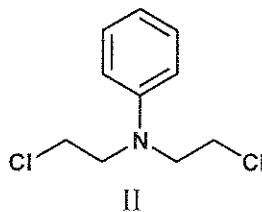
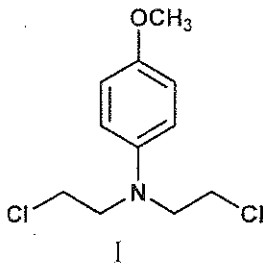
i.



반응성이 가장 큰 것 :

반응성이 가장 작은 것:

ii.



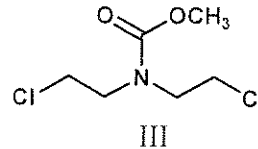
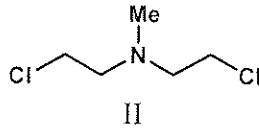
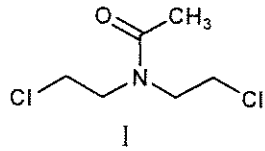
반응성이 가장 큰 것 :

반응성이 가장 작은 것:

이름 :

학생번호 : KOR

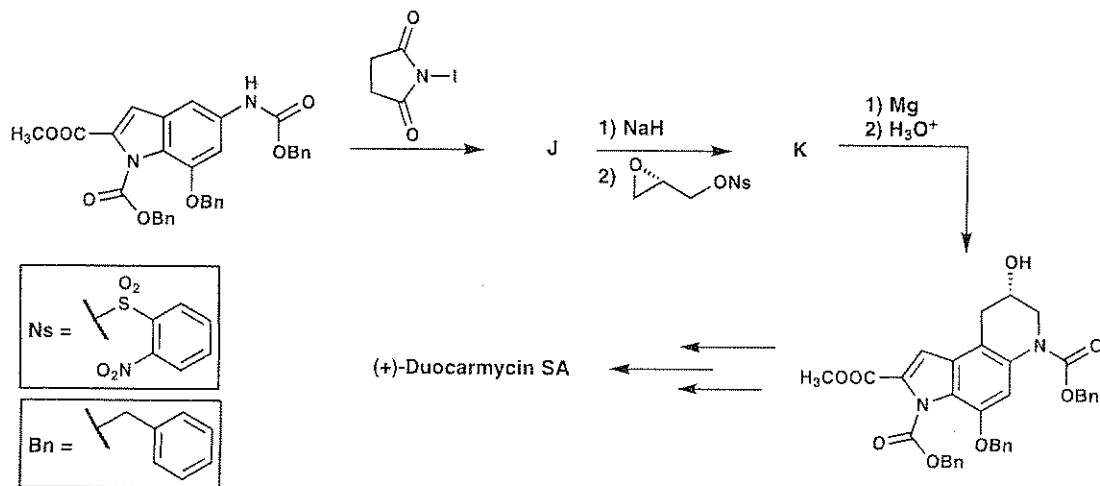
iii.



반응성이 가장 큰 것 :

반응성이 가장 작은 것 :

e. 특정 부류의 천연물들은 DNA 알킬화 반응의 시약으로 작용한다. 이러한 반응성으로 인하여 이 화합물들은 항종양 활성을 갖게 되며 암치료제로 사용될 수 있다. 듀오카마이신(*duocarmycin*)이 한 예다. 아래의 경로는 이 천연물을 비대칭적으로 전합성하는 방법이다. 분리가 가능한 중간체 **J**와 **K**의 구조를 그려라.

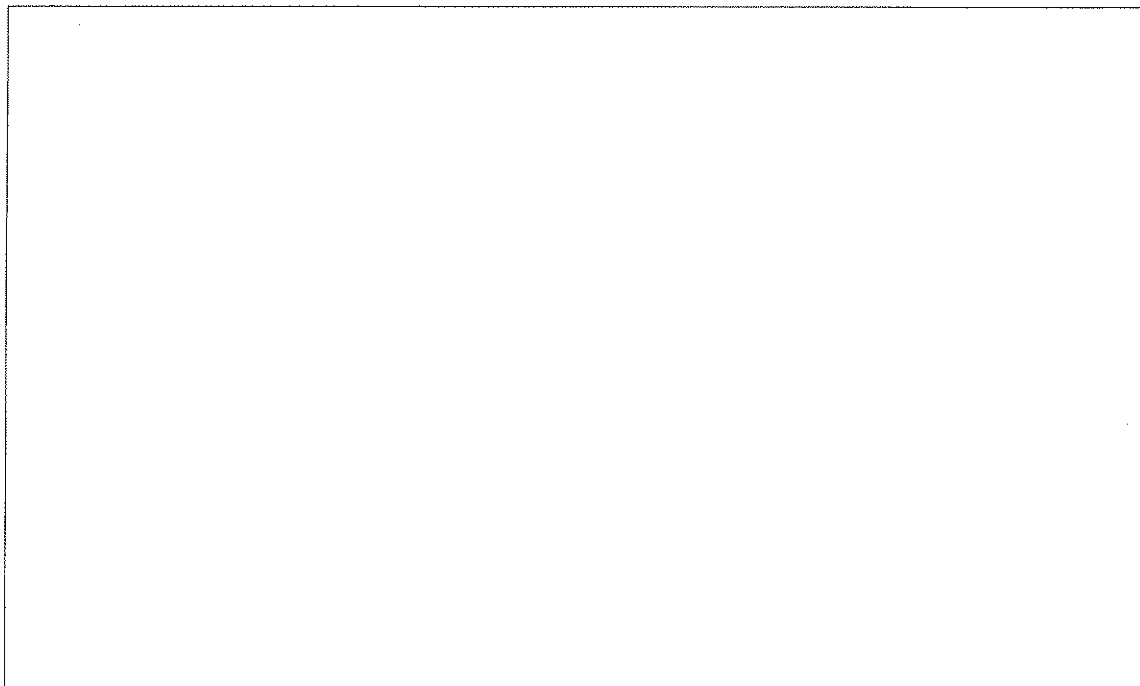
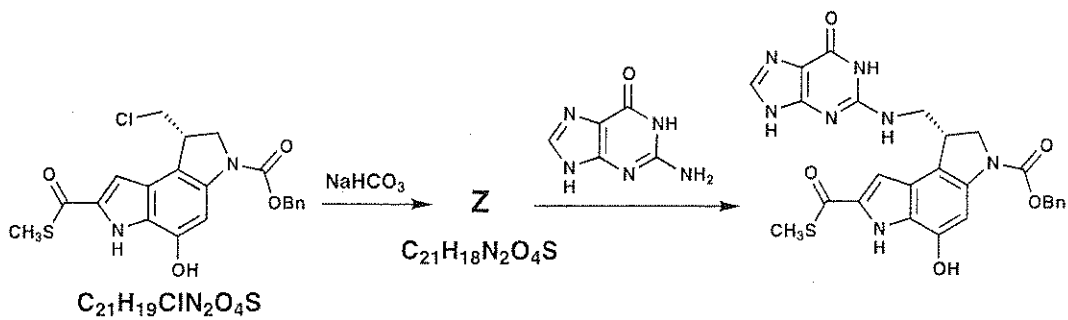


J	K
----------	----------

이름 :

학생번호 : KOF

f. 듀오카마이신의 반응성을 연구하기 위하여 크기가 작은 유사 화합물들을 합성하였다. 그 중 한 가지가 아래의 싸이오에스터(thioester)화합물이다. 반응성이 큰 중간체 Z의 구조를 그려라.



이름 :

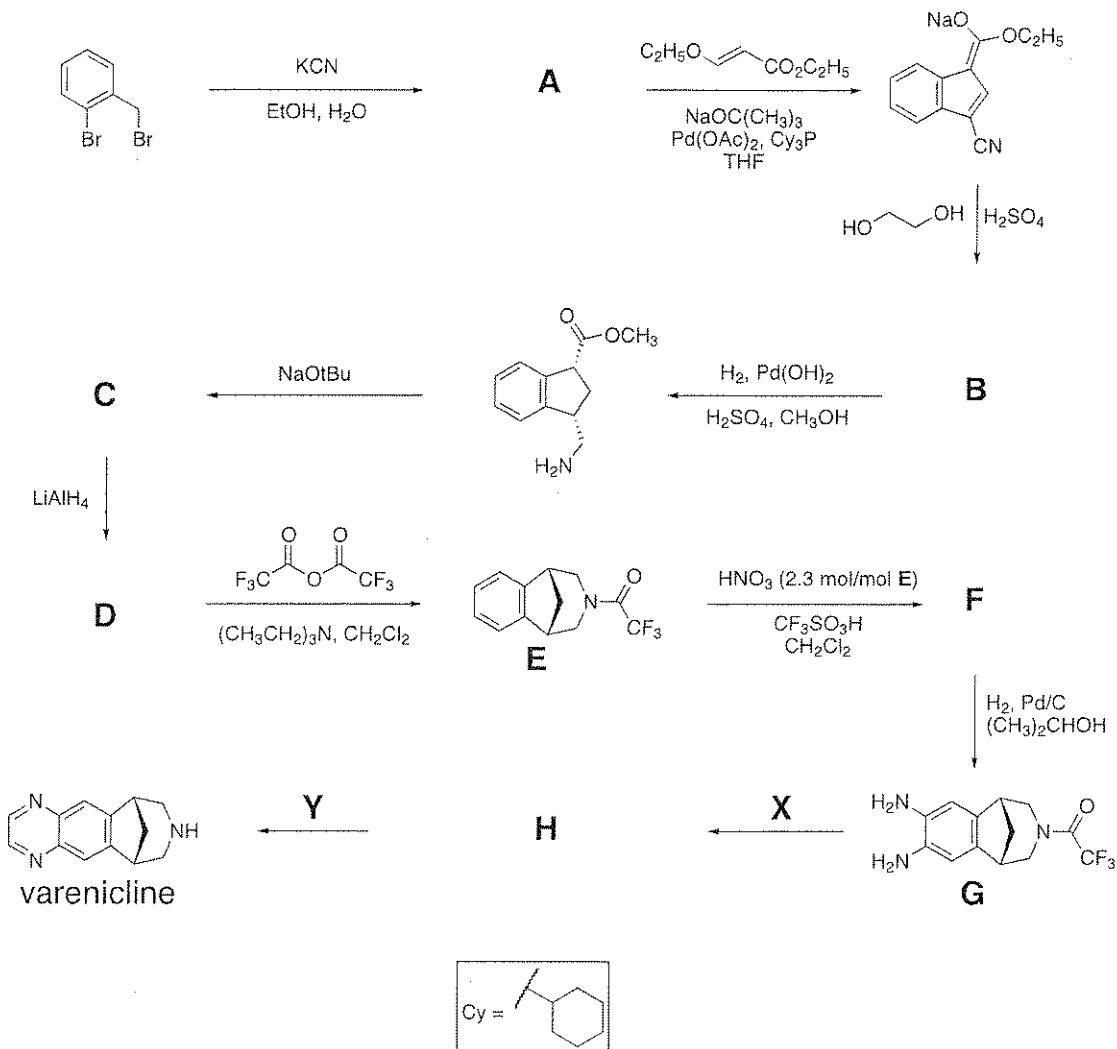
학생번호 : KOR

문제 6

전체(100 점)의 6.6 %

a	b	c	d	문제 6	
2	4	6	8	20	6.6%

Varenicline 은 흡연 중독 처방을 위한 의약이며 다음 과정에 의하여 합성된다.
모든 중간체(A-H)는 전하를 갖지 않으며 분리 가능한 물질들이다.

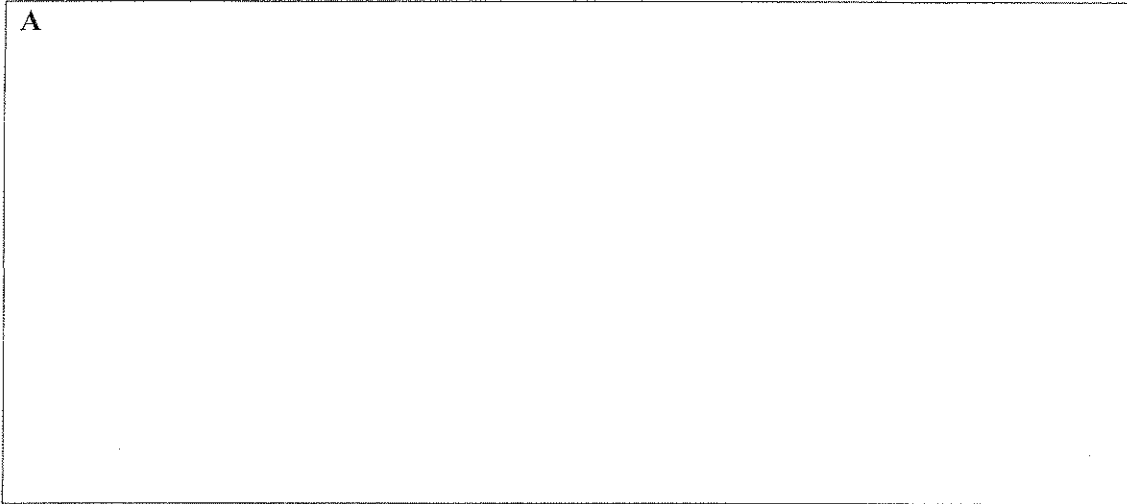


이름 :

학생번호 : KOR

a. 화합물 A 의 구조를 그려라.

A

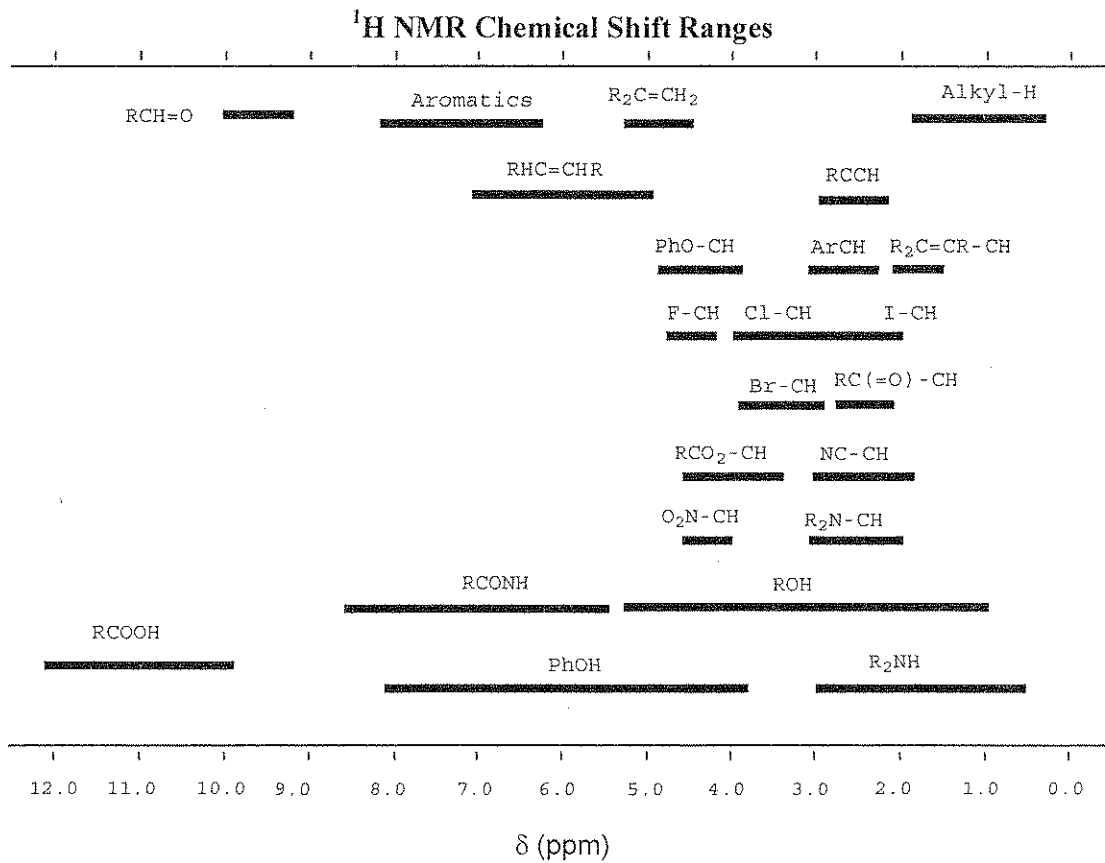
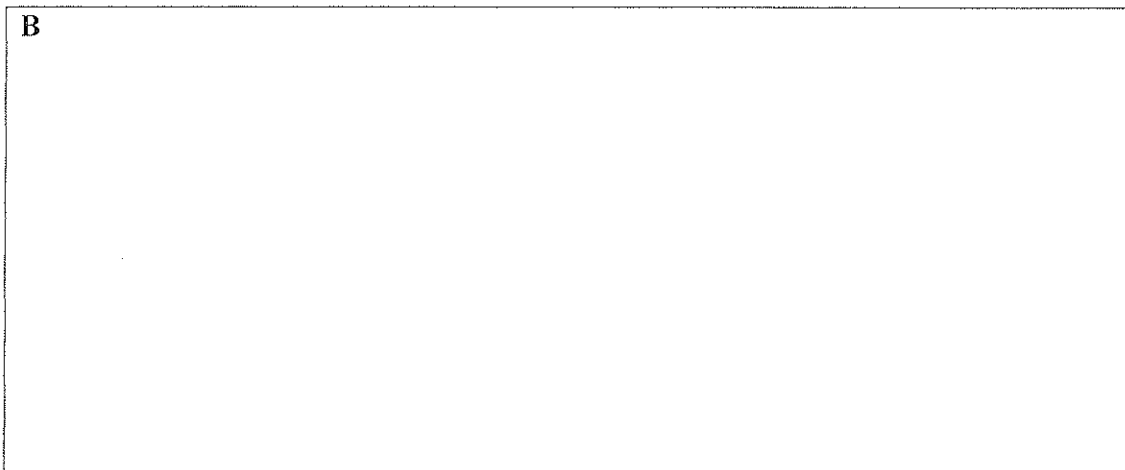


이름 :

학생번호 : KOR

b. 화합물 B의 구조를 그려라. $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 다음과 같다:

δ 7.75 (단일선, 1H), 7.74 (이중선, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (이중선, 1H, $J = 7.1$ Hz),
7.22 (다중선, 2 가지의 다른 H), 4.97 (삼중선, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (삼중선, 2H,
 $J = 7.8$ Hz)



이름 :

학생번호 : KOR

c. 화합물 C, D, F의 구조를 그려라.

C	D
F	

d. 화합물 G를 *varenicline*으로 전환시키는 시약 X와 Y를 제안하라. 화합물 H의 구조를 그려라.

X	Y
H	

이름 :

학생번호 : KOR

문제 7

전체(100 점)의 7.5 %

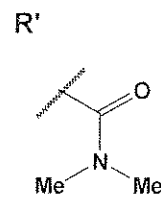
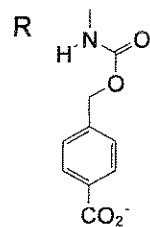
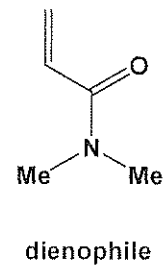
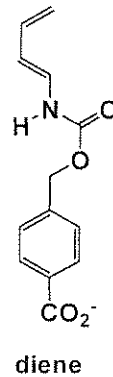
a	b	c	d	e	f	문제 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

인공 효소를 고안하여 아래의 두 기질 화합물(다이엔(diene)과 친다이엔체(dienophile))의 Diels-Alder 반응에 촉매로 사용하고자 하였다.

a. 다음 두 화합물을 효소 없이 반응시키면 Diels-Alder 반응에 의하여 8 개의 화합물을 얻을 수 있다.

i. 얻을 수 있는 화합물 중

위치이성질체(regioisomers)인 두 구조를 임의로 선택하여 아래의 박스에 그려라. 이 반응에 직접 참여하지 않는 R 과 R'을 치환체 표시로 사용하고 키랄중심의 입체화학을 화살표 (—) 와 (.....)를 이용하여 그려라.



--	--

이름 :

학생번호 : KOR

ii. 얻을 수 있는 화합물 중 거울상 입체이성질체(enantiomers)인 두 구조를 임의로 선택하여 아래의 박스에 그려라. **R** 과 **R'**을 치환체 표시로 사용하고 키랄중심의 입체화학을 화살표 (—) 와 (.....)를 이용하여 그려라.

--	--

iii. 얻을 수 있는 화합물 중 부분 입체이성질체(diastereomers)인 두 구조를 임의로 선택하여 아래의 박스에 그려라. **R** 과 **R'**을 치환체 표시로 사용하고 키랄중심의 입체화학을 화살표 (—) 와 (.....)를 이용하여 그려라.

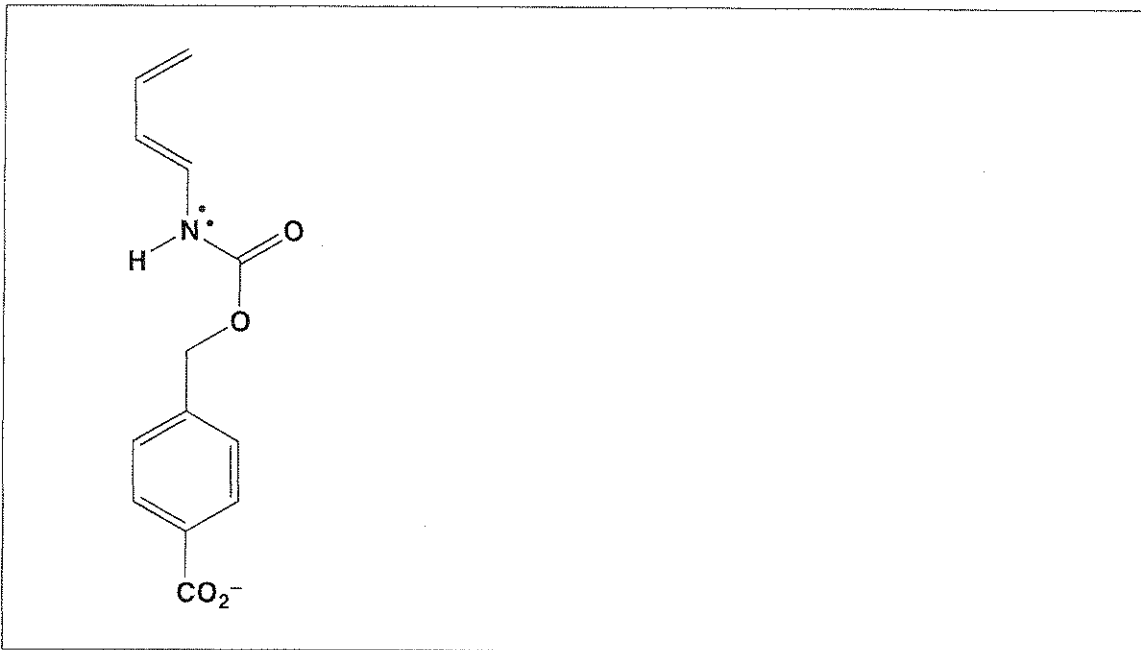
--	--

이름 :

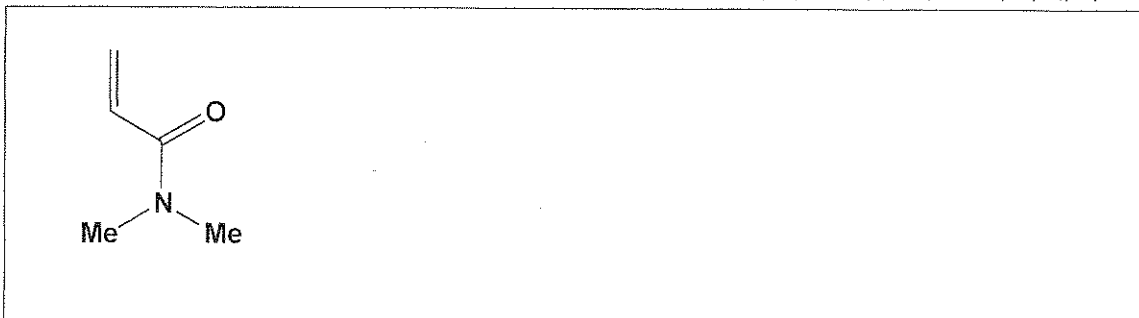
학생번호 : KOF

b. Diels-Alder 반응의 반응속도와 위치선택성은 두 반응 물질의 상호 전자주기-받기의 정도에 따라 변한다. 문제 a의 다이엔과 친다이엔체 구조는 아래 박스에 있다.

i. 결합에 참여하는 다이엔(diene)의 탄소 중, 전자 밀도가 더 높아 전자주개(electron donor)역할을 하는 탄소를 동그라미로 표시하라. 다이엔의 공명 구조 한 가지를 그려서 전자 밀도가 높은 이유를 보여라. 제시한 공명 구조에서 형식전하가 0이 아닌 모든 원자에 형식전하를 나타내라.



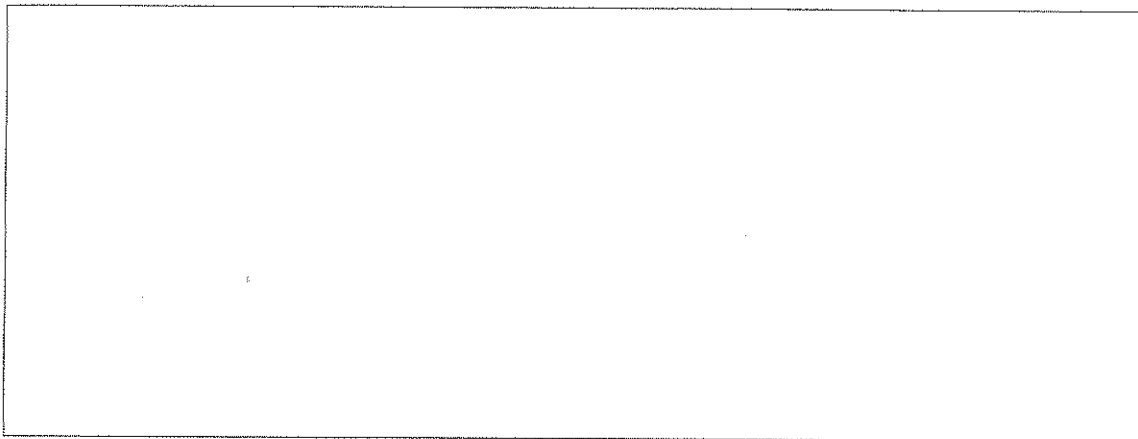
ii. 결합에 참여하는 친다이엔체(dienophile)의 탄소 중, 전자 밀도가 더 낮아 반응에서 전자받개(electron acceptor) 역할을 하는 탄소를 동그라미로 표시하라. 또한 친다이엔체 공명구조 한 가지를 그려서 전자 밀도가 낮은 이유를 보여라. 제시한 공명 구조에서 형식전하가 0이 아닌 모든 원자에 형식전하를 나타내라.



이름 :

학생번호 : KOR

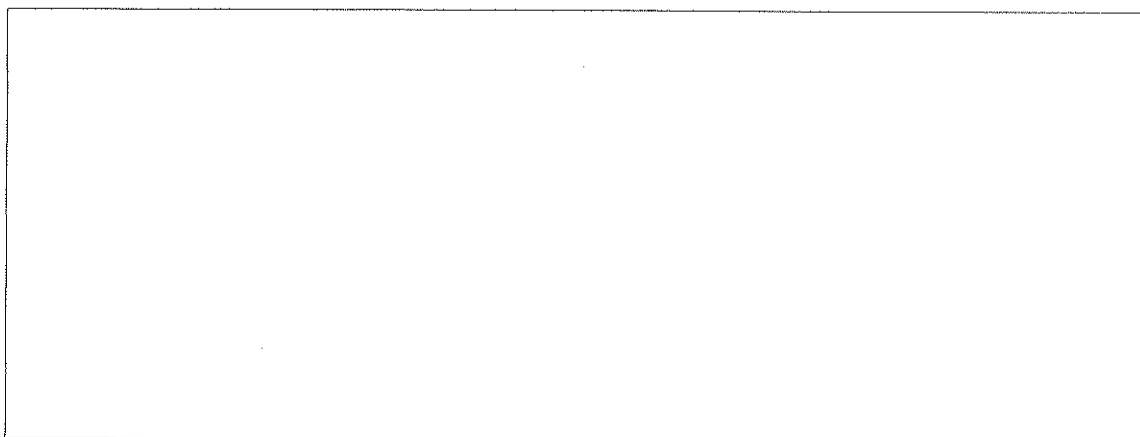
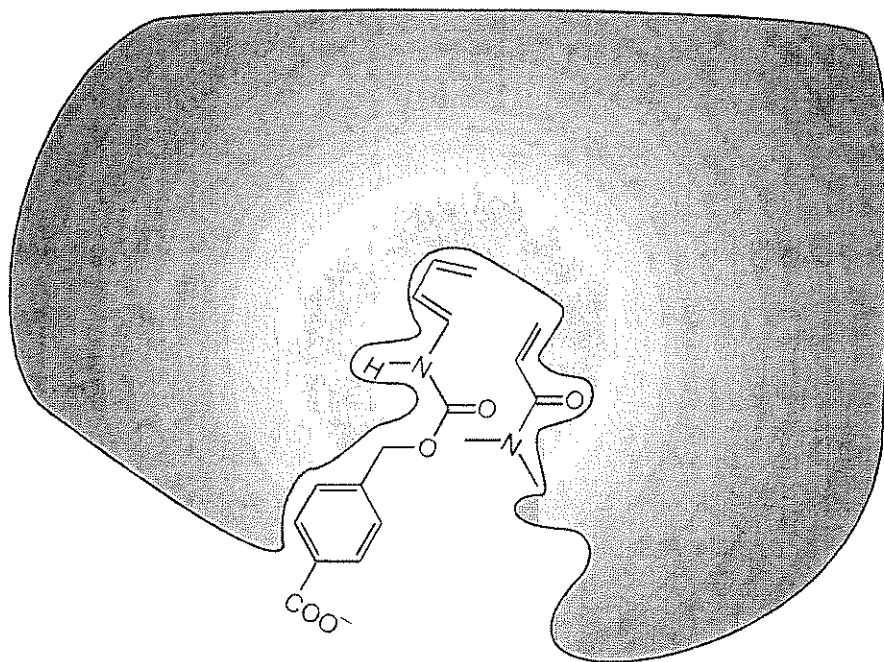
iii. 위의 문제 i. ii.에서 제시한 답에 근거하여 효소 촉매 없이 진행된 Diels-Alder 반응의 주 생성물 구조를 그려서 생성물의 위치화학(regiochemistry)을 예측하라. 생성물에 입체화학을 표시할 필요는 없다.



이름 :

학생번호 : KOR

c. 아래의 그림은 Diels-Alder 반응의 두 기질이 인공 효소의 활성부위에 결합되어 반응의 전이상태에 도달하기 바로 전 모습이다. 그림의 회색 부분은 효소의 횡단면이다. 친다이엔체가 횡단면의 아래에 자리잡고, 반면 다이엔이 횡단면의 위에 자리잡고 있다. 그림의 모습과 같이 두 기질은 활성부위에 붙어있다. 이와 같은 모습으로 효소촉매 반응이 일어날 때 얻어지는 생성물의 구조를 그려라. 문제 a 에서와 같이 이 구조에 R 과 R'을 치환체 표시로 사용하여 키랄중심의 입체화학을 그려라.



이름 :

학생번호 : KOR

d. 다음의 효소(천연, 혹은 인공)에 대한 설명이 맞는지 틀리는지 표시하라
("맞음", "틀림"에 동그라미를 표시).

i. 효소는 반응물이나 생성물보다 전이상태와 더 잘 결합한다.

맞음(True)

틀림(False)

ii. 효소는 반응의 평형상수를 바꾸어 생성물(P)이 더 많이 얻어지도록 한다.

맞음(True)

틀림(False)

iii. 촉매반응이 아닌 반응과 비교하면 효소 촉매작용은 활성화 엔트로피를 항상 증가시킨다.

맞음(True)

틀림(False)

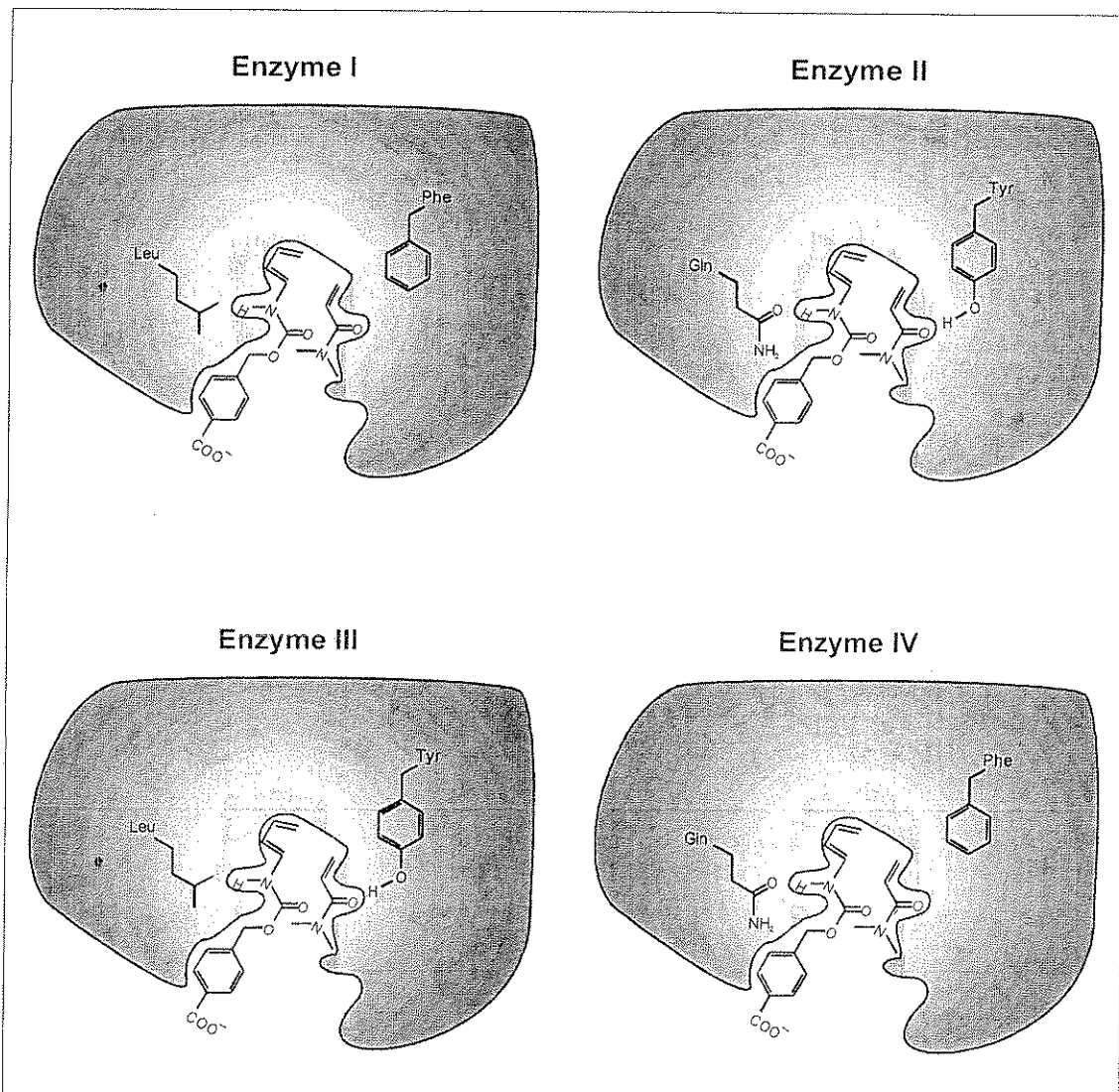
이름 :

학생번호 : KOR

e. 촉매활성이 다른 새로운 인공 효소들을 만들었다(아래 그림의 효소(Enzyme) I, II, III, IV). 각 효소들 구조에서 차이가 나는 두 아미노산 잔기들이 그림에 나타나 있다. 표시된 아미노산 작용기들은 효소 활성부위에서 두 기질의 반응 전이상태가 만들어 질 때, 가까이에서 영향을 주게 된다.

이 4 가지 중 어느 효소가 Diels-Alder 반응의 반응 속도를 가장 빠르게 하는가?

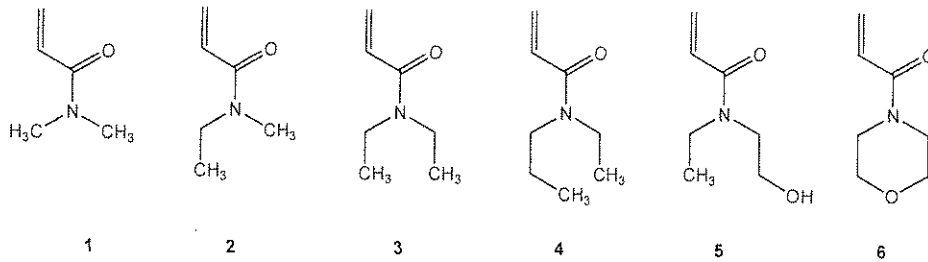
Enzyme 번호:



이름 :

학생번호 : KOR

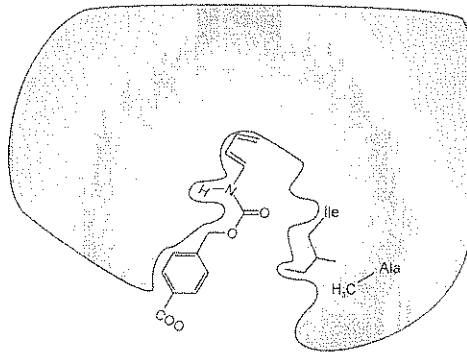
f. 인공 효소 **Enzyme V**와 **Enzyme VI**의 기질 특이성을 테스트하기 위하여 아래와 같은 친다이엔체 반응물 **1-6**을 이용하였다.



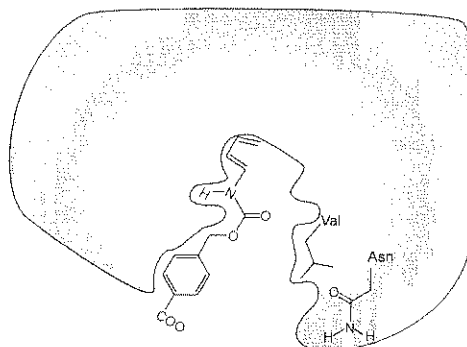
친다이엔체 #1 은 인공 **Enzyme V**(아래 그림)와의 반응에서 가장 빠르게 반응한다(아래 그림 참조). 하지만 **Enzyme VI**는 다른 종류의 친다이엔체를 가장 빠르게 반응하게 한다. 위에 주어진 6 개의 친다이엔체 중에 **Enzyme VI**에 의해서 가장 빠르게 Diels-Alder 반응을 하는 것은 무엇인가?

친다이엔체(Dienophile) 번호:

Enzyme V



Enzyme VI



이름 :

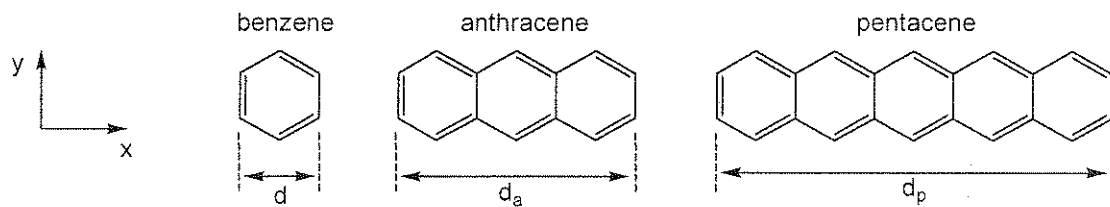
학생번호 : KOR

문제 8

총점 (100 점)의 8.3%

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	문제 8	8.3%
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	

대기 오염물질인 다환구조 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 는 우주 성간 물질이면서 유기 발광 다이오드의 재료로 사용된다. 이 문제에서는 선형 PAHs, 즉, 벤젠 고리가 일차원적으로 여러 개 연결된 화합물을 다루려고 한다. 대표적인 예로써 벤젠, anthracene, pentacene 이 있으며 각 구조는 아래와 같다. 이 화합물들의 물리화학적 성질은 π 전자 구름이 분자 전체에 비편재화된 (delocalized) 정도에 의해 결정된다.



a. 벤젠 고리의 수평축 (x 축) 길이는 $d = 240$ pm 이다. 이 정보를 이용하여, anthracene (d_a)과 pentacene (d_p)의 수평축 길이를 계산하라.

anthracene 의 수평축 길이, $d_a =$

pentacene 의 수평축 길이, $d_p =$

b. 벤젠의 π 전자가 정사각형에 갇혀 있는 모델을 가정하자. 이 모델에 따르면, PAHs 의 콘쥬게이트된 π 전자 (conjugated π electrons)를 x-y 평면의 2 차원 직사각형 상자 속 자유 입자로 간주할 수 있다

이름 :

학생번호 : KOR

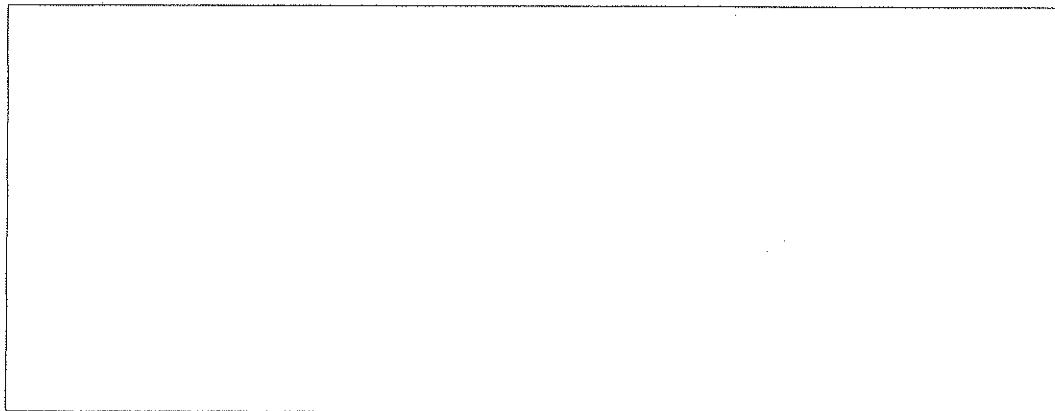
x-y 평면의 2 차원 상자 속 전자의 경우, 전자의 양자화된 에너지 값은 다음 식으로 주어진다.

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

이 식에서 n_x 와 n_y 는 에너지 레벨을 나타내는 양자수 (quantum number)이고, 1 이상의 자연수이다. h 는 플랑크 상수이고, m_e 는 전자의 질량이며, L_x 와 L_y 는 상자의 길이이다.

이 문제에서는 PAHs의 π 전자를 이차원 상자 속 입자 (particles in a two-dimensional box)로 생각한다. 양자수 n_x 와 n_y 는 서로 독립적이다.

- i. 이 문제에서는, 벤젠의 x 축과 y 축 방향의 길이가 모두 d 로 같다고 가정한다. 양자수 n_x 와 n_y , 길이 d , PAHs의 벤젠 고리 개수 w , 상수 h 와 m_e 를 이용하여, 선형 PAHs의 양자화된 에너지 값에 대한 일반적인 공식을 유도하라.



- ii. 아래 pentacene의 에너지 레벨 다이어그램은 에너지와 양자수 (n_x 와 n_y)를 이용하여 정성적으로 π 전자들이 점유한 에너지 레벨과 최저 비점유 에너지 레벨 (lowest unoccupied energy level)을 표시한 것이다. 다른 스핀을 지닌 전자는 위와 아래를 향하는 화살표로 나타내고, 에너지 레벨들은 양자수 ($n_x; n_y$)로 표시한다.

이름 :

학생번호 : KOR

Pentacene:

— (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

Anthracene의 에너지 레벨 다이어그램이 아래에 주어져 있다. 어떤 에너지 레벨들은 같은 에너지를 가질 수 있음을 유의하라. 이 다이어그램에 anthracene π 전자들의 개수만큼 위 아래를 향하는 화살표를 그려 넣어라. 그리고 괄호 안의 빈칸은 양자수 (n_x, n_y) 가 들어갈 자리이다. π 전자들로 채워진 에너지 레벨과 최저 비점유 에너지 레벨에 해당하는 괄호 안 빈칸들을 올바른 값의 n_x 와 n_y 로 채워라

Anthracene:

— (;)

— (;) — (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

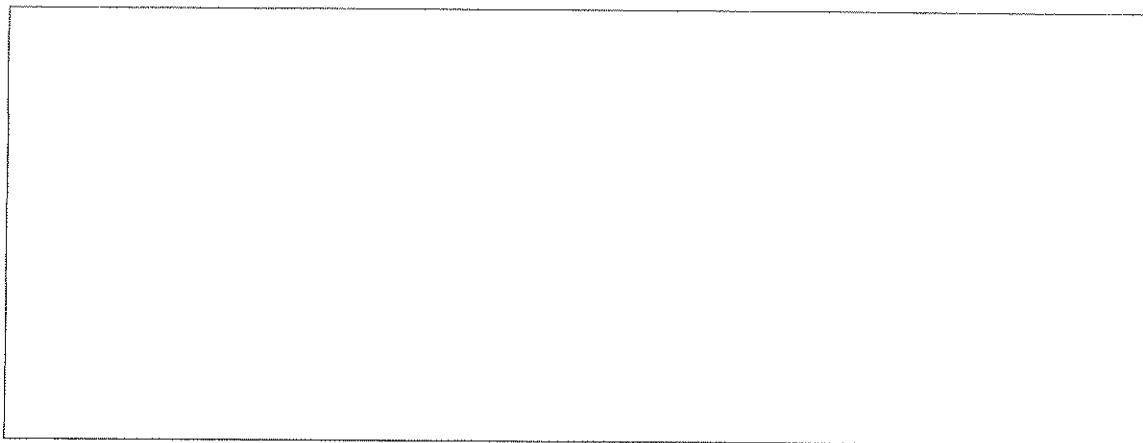
— (;)

— (;)

이름 :

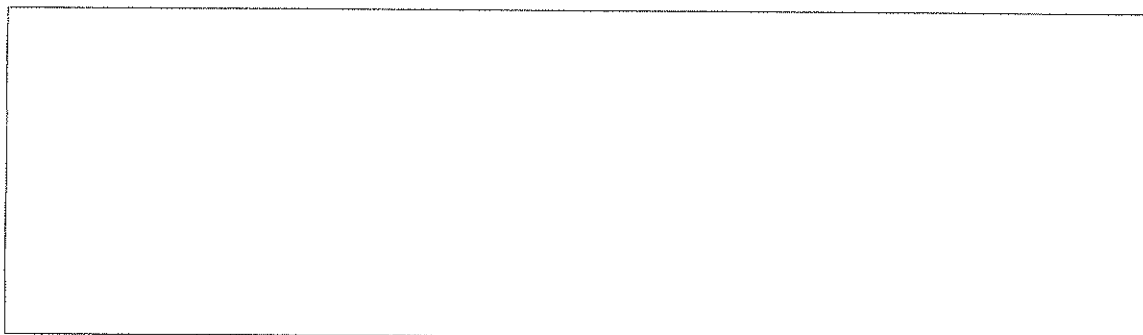
학생번호 : KOR

iii. 같은 모델을 이용하여 벤젠의 에너지 다이어그램을 만들고 적당한 에너지 레벨들을 전자로 채워라. 에너지 레벨을 최저 비점유 에너지 레벨까지 표시하고 각 에너지 레벨에 해당하는 양자수 ($n_x; n_y$)로 나타내라. 벤젠을 기술하는 모델이 바뀌면 에너지 레벨도 바뀌게 되므로, (이 문제에서 사용하는) 2차원 상자 속 입자 모델이 다른 모델과 같은 에너지 레벨을 가지게 될 것으로 가정하지 않도록 하라.



iv. 종종 PAHs의 반응성은 에너지 간격, ΔE (π 전자의 최고 점유 에너지 레벨과 최저 비점유 에너지 레벨 사이의 에너지 차이)에 반비례한다. 벤젠, anthracene, pentacene의 ΔE (Joules 단위)를 계산하라. Anthracene과 벤젠의 경우 문제 (ii)와 (iii)의 결과를 사용하라. 앞 문제에서 값을 구하지 못하는 경우 anthracene과 벤젠 모두의 최고 점유 에너지 레벨로 (2,2)를 사용하고, 최저 비점유 에너지 레벨로 (3,2)를 사용하라. (하지만 이는 참값이 아닐 수 있다.)

벤젠 ΔE :



이름 :

학생번호 : KOR

anthracene ΔE :

pentacene ΔE :

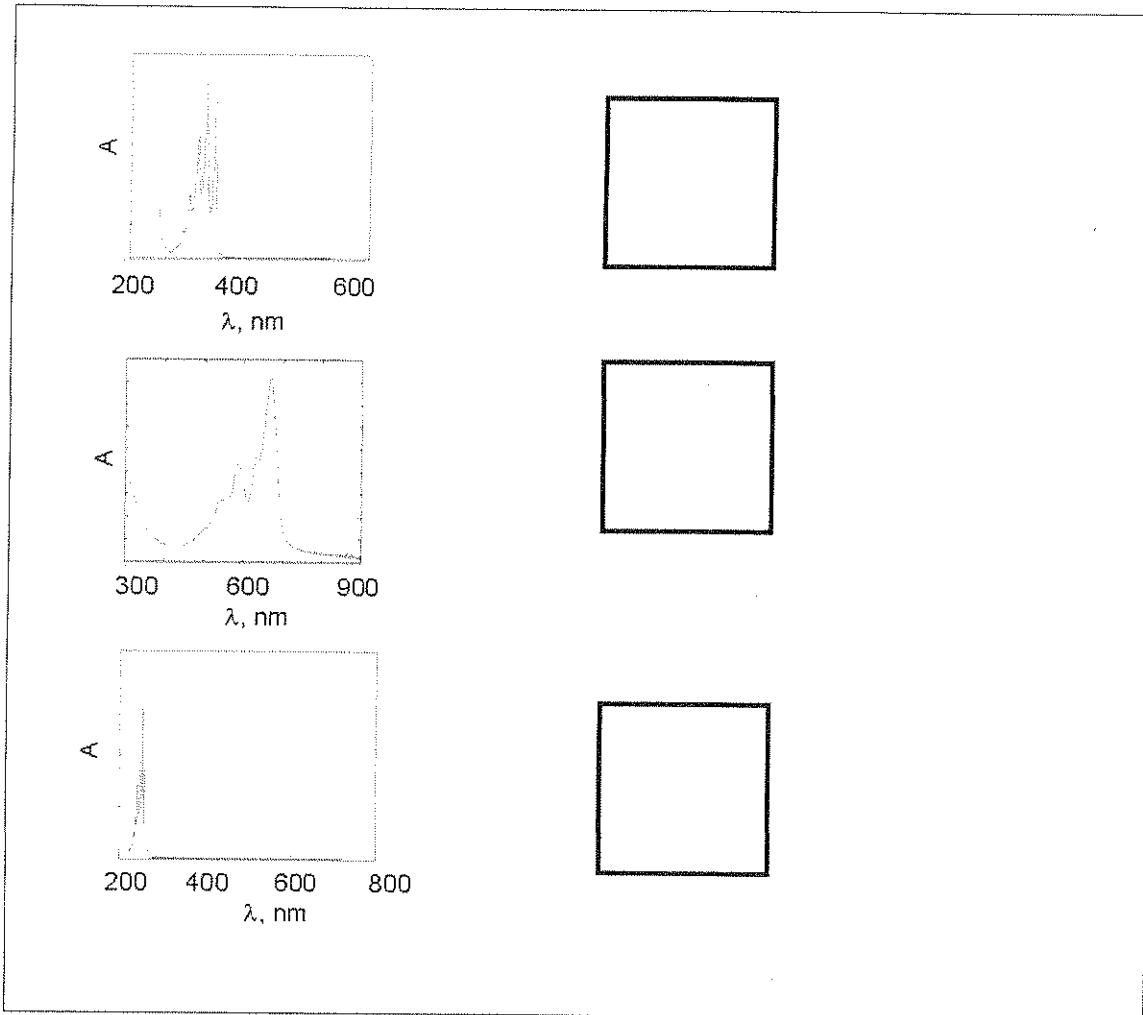
벤젠 (**B**), anthracene (**A**), pentacene (**P**)을 반응성이 증가하는 순서로 순위를 매겨라. 각 분자에 해당하는 문자들(**B, A, P**)을 왼쪽부터 오른쪽으로 상자에 나열하라.

반응성이 가장 작다 -----> 반응성이 가장 높다

v. 벤젠 (**B**), anthracene (**A**), pentacene (**P**) 분자의 흡수 스펙트럼 (몰 흡수율 (Absorptivity) vs. 파장 (λ))이 아래에 주어져 있다. 상자 속 입자 모델의 정성적인 이해를 바탕으로, 어떤 분자가 어떤 스펙트럼에 해당하는지 스펙트럼 오른쪽에 있는 상자에 적당한 문자(**B, A, P**)를 쓰시오

이름 :

학생번호 : KOR

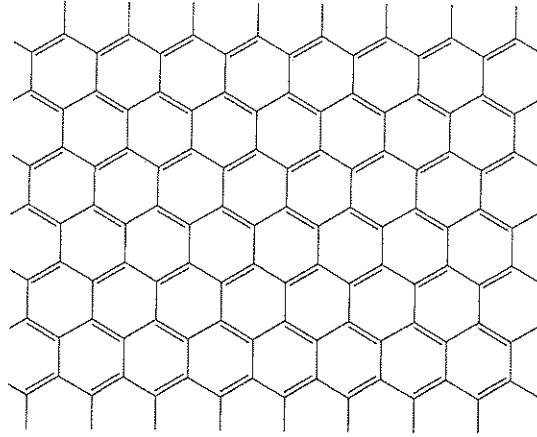


c. 그래핀은 이차원 벌집 구조로 배열된 한 층의 탄소 원자들이고, 이차원의 무한한 길이를 가지는 다환구조 방향족 탄화수소의 극단적인 경우로 생각할 수 있다. 그래핀에 대한 획기적인 실험을 수행한 Andrei Geim 과 Konstantin Novoselov 는 2010 년 노벨 물리학상을 수상하였다.

이 문제에서는 $L_x = 25 \text{ nm}$ 와 $L_y = 25 \text{ nm}$ 의 길이를 가지는 이차원 정사각형 그래핀을 고려하자. 이 그래핀의 일부분은 아래 그림과 같다.

이름 :

학생번호 : KOR



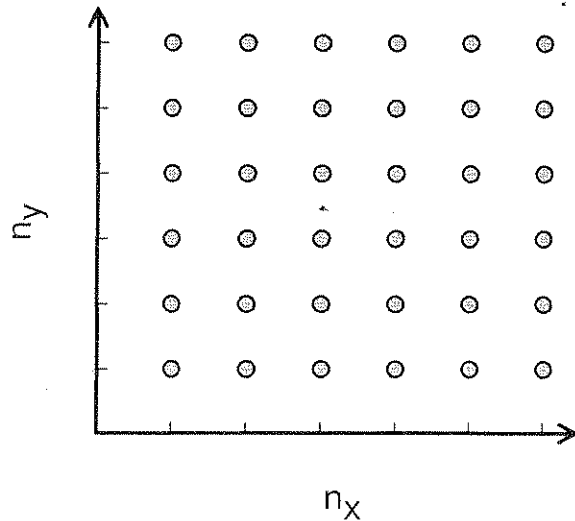
- i. 여섯 개의 탄소로 이루어진 육각형 구성 단위 (hexagonal 6-carbon unit) 한 개의 면적은 $\sim 52,400 \text{ pm}^2$ 이다. $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ 그래핀 한 장에 존재하는 π 전자들의 개수를 계산하라. 테두리에 있는 전자는 무시한다. (즉, 위 그림에서 육각형 구성 단위를 완성하지 못하는 테두리의 전자들은 무시할 수 있다.)

이름 :

학생번호 : KOF

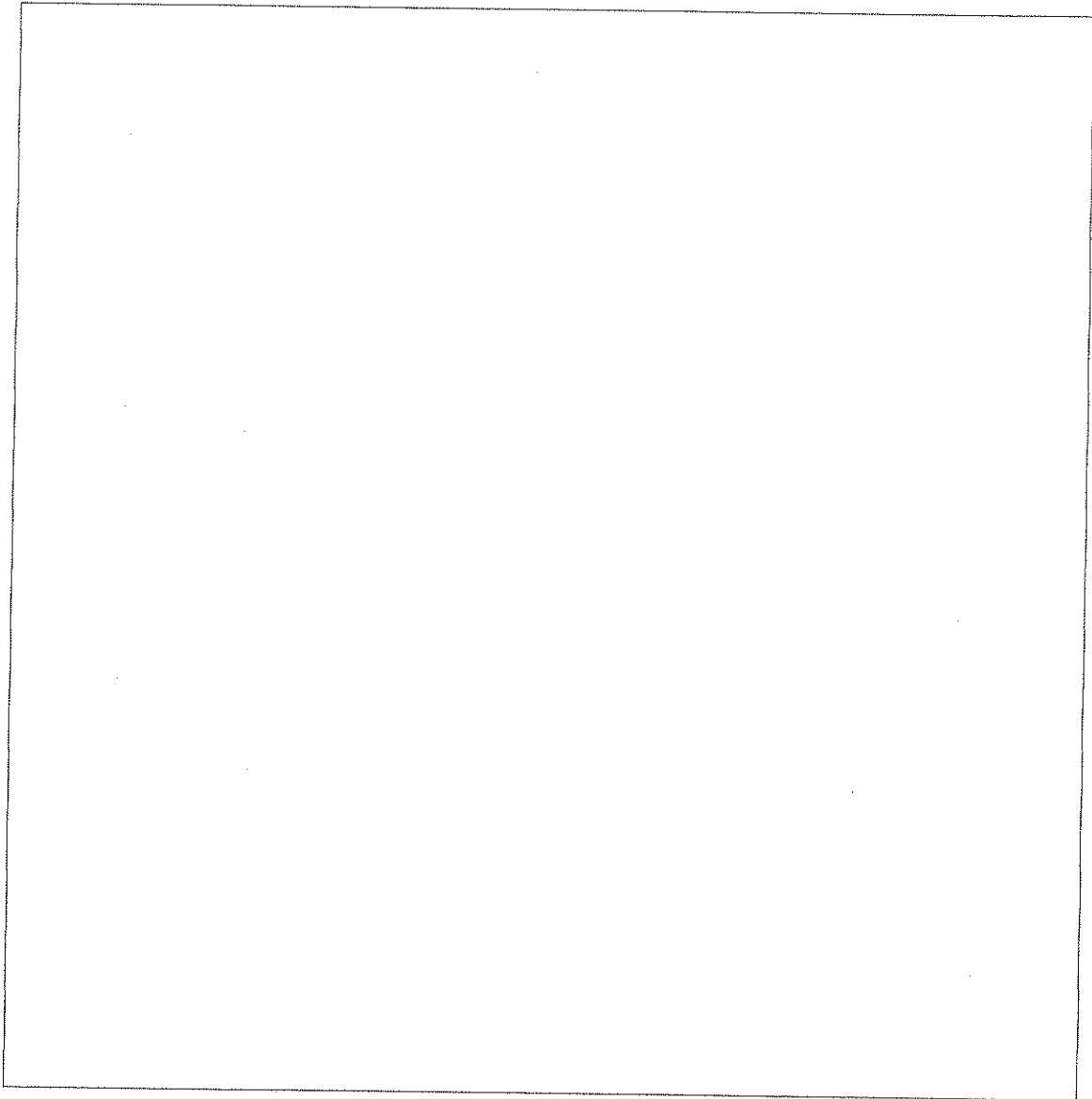
ii. 그래핀의 π 전자를 2 차원 상자 속 전자로 생각할 수 있다.

매우 많은 전자를 지닌 물질의 경우에는, 최고 점유 에너지 레벨이 한 개가 아니다. 대신에 거의 같은 에너지를 갖는 에너지 레벨들이 매우 많이 존재하고, 그 이상의 에너지 레벨들은 점유되지 않고 비어있다. 이러한 최고 점유 에너지 레벨들을 소위 페르미 레벨 (Fermi level)이라고 한다. 그래핀의 페르미 레벨은 여러 에너지 레벨들의 집합이며, 다양한 조합의 양자수 (n_x 와 n_y) 쌍으로 구성된다. *최저 점유 에너지 레벨* (lowest filled level)을 기준으로 하여, 25 nm \times 25 nm 그래핀의 페르미 레벨의 에너지를 구하라. 최저 점유 에너지 레벨은 0보다 큰 에너지 (영점 에너지)를 가지지만, 이 에너지의 값은 매우 작아서 0으로 가정할 수 있다. 이 문제를 풀기 위해서, 양자수의 쌍 (n_x, n_y)으로 표현되는 에너지 레벨들을 2 차원 격자 (아래 그림)로 표현한다. 그리고 각 에너지 레벨들이 전자쌍으로 어떻게 채워지는지를 고려하라. 앞 문제 (i)에서 구한 전자의 개수를 이용하거나 앞에서 값을 구하지 못한 경우 1,000 을 전자의 개수로 사용할 수도 있다.



이름 :

학생번호 : KOR.



iii. 그래핀과 같은 물질들의 전도도는 최고 점유 에너지 레벨과 최저 비점유 에너지 레벨 사이의 에너지 간격, ΔE , 에 반비례한다. PAHs와 그래핀의 π 전자에 대한 이해를 바탕으로, 주어진 온도에서 $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ 크기 정사각형 그래핀의 전도도가 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ 크기 정사각형 그래핀 (현존하는 최대 그래핀)의 전도도보다 크지, 작은지 또는 같은지를 예측하라. 아래 상자의 정답에 동그라미를 그려라:

작다(less)	같다(equal)	크다(greater)
----------	-----------	-------------