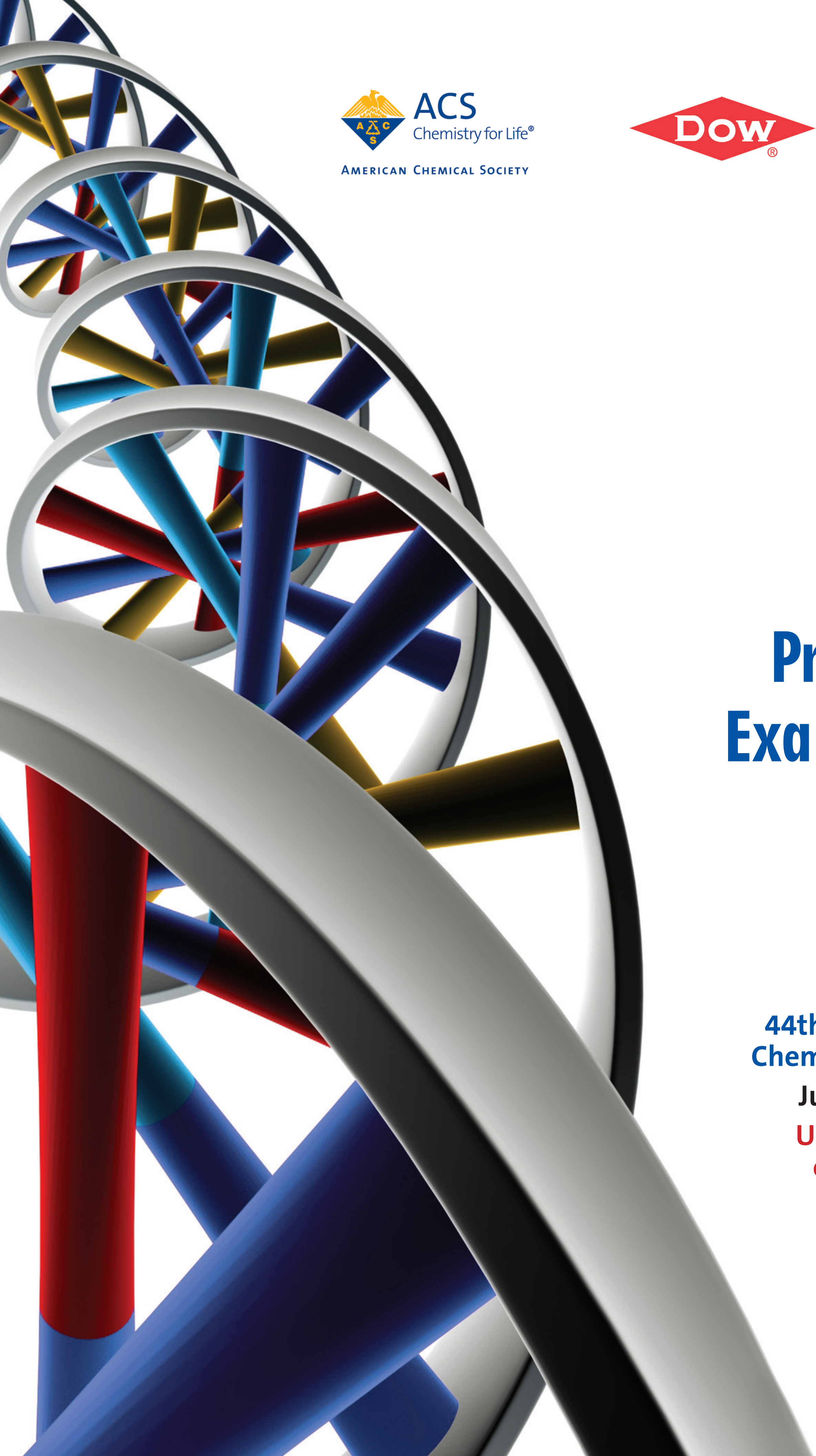


Washington, D.C. • USA

IChO 44

2012 International Chemistry Olympiad

Practical Examination

44th International Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States of America

지시 사항 (실험1)

- 실험1 시험은 12장의 실험과정과 답안지로 구성되어 있다.
- 실험 시작 전 15분 동안 문제를 읽는 시간이 추가로 주어진다.
- 실험1의 시험 시간은 **2시간 15분**이다.
- **시작**(**START)**이라는 말을 들은 후 실험을 시작한다**.** 실험을 **중지(STOP)**하라는 말을 들으면 즉시 실험을 멈추어야 한다. 5 분 안에 멈추지 않는 경우, 실험 시험에서 실격할 수 있다. 실험을 멈추라는 말을 들은 후에, 실험한 자리에서 기다려라. 감독관이 실험공간을 확인할 것이다. 다음 실험 결과물들은 실험대에 있어야 한다.
- 문제지/ 답안지 (이 책자)
- IChO 규정에 주어진 안전 규칙을 반드시 따라야 한다. 실험실에 있는 동안 보안경을 항상 착용해야 한다. 시약을 다루는 동안에는 반드시 장갑을 끼어야 한다.
- 만일 안전 규칙을 어기는 경우 **1차 경고**를 받고, 두 번째에는 **퇴실 조치**될 것이다. 이 경우 전체 실험 시험은 0점으로 처리된다.
- 안전과 관련된 질문 사항이 있거나 실험실을 떠날 필요가 있는 경우 실험 보조원에게 즉시 문의하시오
- 배정된 실험 공간에서만 실험을 수행하시오.
- 답안은 주어진 펜을 사용하여 작성하시오. 연필은 안됨.
- 주어진 계산기를 사용하시오.
- 모든 결과는 답안지의 지정된 부분에 작성해야 한다. 지정된 부분이 아닌 곳에 쓴 내용은 채점 대상이 아니다. 연습장이 필요하면 답안지 뒷면을 사용하시오.
- 반응용액이 있는 유리병(vial)은 “**Used Vials**”로 표기된 용기에 버리시오.

- 사용한 용액은 "**Liquid Waste**"로 표기된 용기에 버리시오.
- 앰풀(ampule) 조각은 "**Broken Glass Disposal**"로 표기된 용기에 버리시오.
- 시약이나 실험기구가 필요한 경우 요청하면 모두 제공된다. 첫 번째 요청 사항은 감점이 없다. 하지만 두 번째 요청부터는 요청 항목 당 실험 시험 총점 40점 중 1점씩 감점한다. (단, d_6-acetone의 경우 첫 번째 추가 요청부터 1점 감점된다.)
- 실험 번역이 불분명한 경우, 이 실험 시험의 공식 영문판을 요청하여 볼 수 있다.

시약 및 기구 (실험 1)

<u>시약</u> <u>(각 용기에 표시된 내용은 굵은 글씨로 주어짐)</u>

	위험표시[+]	안전표시[+]
약 **2 M HCl**[*], 수용액, 병 안에 50mL	R34, R37	S26, S45
약 **0.01 M** KI_3,[*] 수용액, 병 안에 10mL, “$\mathbf{I_2}$” 표기됨		
acetone, **$(CH_3)_2CO$**, 분자량 = 58.08g/mol, 밀도 = 0.791g/mL, 바이알에 10.0mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-*d*$_6$, $(CD_3)_2CO$, 분자량 64.12g/mol, 밀도 0.872g/mL, 앰풀 안에 3.0mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

[+] 위험 및 안전 표시에 대한 정의는 4 페이지 참고.

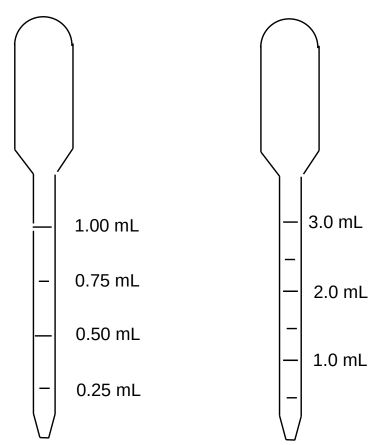
[*] 정확한 몰농도는 용기에 표시됨. 시약명 앞에 농도가 표시됨.

<u>기구 - Kit #1</u>

- 증류수로 채워진 유리병 1 개
- 테프론 뚜껑을 가진 20-mL 바이알 15 개
- 1-mL 폴리에틸렌 이동 피펫(transfer pipettes) 10 개

  0.25 mL 단위로 표시됨 (오른쪽 그림 참조).
- 3-mL 폴리에틸렌 이동 피펫(transfer pipettes) 10 개

  0.50 mL 단위로 표시됨 (오른쪽 그림 참조).
- 디지털 시계 (stopwatch) 1 개



위험 및 안전 표시 (실험 1)

R11 고도의 가연성

R34 화상을 일으킴

R36 눈에 자극성

R37 호흡기에 자극성

R66 반복 노출의 경우 피부 건조 또는 갈라짐 유발 가능

R67 증기를 흡입하면 졸음과 어지러움증 유발 가능

S9 환기가 잘되는 장소에 용기를 보관

S16 발화원으로부터 떨어져 보관

S26 눈에 접촉한 경우, 즉시 다량의 물로 씻고 의사의 진료를 받을 것

S45 사고를 당하거나 기분이 좋지 않으면 즉시 의사의 진료를 받을 것

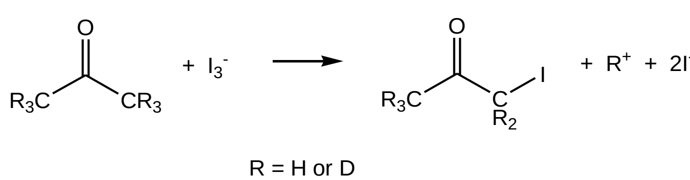
실험 1 (18 점)총점(100 점)의 18%

a	b	c	d	e	f	g	실험 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

아세톤 요오드화 반응의 반응속도, 동위원소 효과와 반응 메커니즘

화학 반응 메커니즘에 대한 탐구를 통해서, 합성과 촉매 분야의 발전을 도모할 수 있다. 반응 메커니즘을 탐구하는 가장 좋은 방법은 반응 속도를 살펴보는 것인데, 반응 속도가 반응 조건에 따라 변화하는 방식이 반응 메커니즘과 직접적인 관련이 있기 때문이다. 두 번째로 좋은 방법은 동위원소로 치환된 분자를 살펴보는 것이다. 동위원소로 치환되면 반응성에는 큰 변화가 없지만, 원자의 질량에 따라서 반응 속도에 약간의 차이가 생긴다.

이 문제에서는 반응속도와 동위원소 효과 모두를 이용하여, 산성 수용액에서 아세톤 (acetone)의 요오드화 (iodination) 반응을 살펴본다:



위 반응은 다음과 같은 반응 속도 법칙을 따른다.

$$\text{반응속도} = k[\text{아세톤}]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

여기서 k 는 반응 속도 상수이고, 정수 m, n, p 는 반응 차수이며, 이 문제에서 k, m, n, p 모두를 구하게 될 것이다. 또한, 동위 원소 효과 (isotope effect, k_H/k_D) 를 관찰하기 위해 아세톤의 반응성을 아세톤-d_6 의 반응성과 비교해 볼 것이다 (아세톤-d_6: 아세톤의 수소 원자 (protium ,

^{1}H) 여섯 개가 중수소 (deuterium, ^{2}H, D) 여섯 개로 치환되어 있음). 이 자료를 바탕으로, 이 반응의 메커니즘을 추론해 본다.

실험을 시작하기 전에 이 문제에 대한 설명을 모두 읽고 실험을 계획하시오.

실험 과정

반응 속도는 온도에 의해 좌우된다. 실험을 수행하고 있는 실험실 온도를 기록하라 (해당 실험실 조교에게 문의하라):

^{o}C

디지털 시계 (stopwatch) 사용설명

(1) **COUNT UP** 아이콘이 표시될 때까지 **[MODE]** 버튼을 누르시오.

(2) 시간 측정을 시작하기 위해서는, **[START/STOP]** 버튼을 누르시오.

(3) 시간 측정을 멈추기 위해서는, **[START/STOP]** 버튼을 누르시오.

(4) 화면의 내용을 지우기 위해서는, **[CLEAR]** 버튼을 누르시오.

전체 실험 과정

염산과 증류수 그리고 potassium triiodide 용액 (“I_2”로 표시 되어 있음)의 부피를 원하는 만큼 측정하여 반응 용기에 넣으시오. 반응 혼합물에 혼합된 시약들의 초기 농도는 아래 주어진 범위 안에 있어야 한다. (주어진 농도 범위를 모두 실험해 볼 필요는 없지만, 초기 농도가 주어진 농도 범위를 많이 넘어서는 안 된다):

[H^+]: 0.2 에서 1.0 M 사이

[I_3^-]: 0.0005 에서 0.002 M 사이

[아세톤]: 0.5 에서 1.5 M 사이

반응을 시작하기 위해서, 선택한 부피만큼의 아세톤을 다른 시약이 들어있는 용액에다 추가하고, 재빨리 반응 용기의 뚜껑을 닫고, 디지털 시계(stop watch)를 시작한다. 반응용

바이알을 한 번 매우 세게 흔들어 준 뒤, 흰색 배경이 있는 곳에 놓아 둔다. 답안 (a)의 표에 사용한 시약의 부피를 기록한다. 반응을 준비하거나 수행할 때, 바이알의 용액이 있는 부분을 만지거나 잡지 않도록 하라. 반응의 진행상황은 triiodide ion 의 황갈색(yellow-brown)이 사라지는 것을 관찰함으로써 알 수 있다. 색이 사라지는 데 걸리는 시간을 기록한다. 반응이 끝나면, 반응 용기를 한 쪽으로 치워 놓고 봉인하여 iodoacetone 증기에 노출되지 않도록 한다.

시약의 농도를 바꾸어가며, 원하는 만큼 위 실험을 반복한다. 사용한 시약의 농도를 답안 (c)의 표에 기록한다. *힌트: 한번에 한 시약의 농도만 바꾼다*

아세톤의 반응 속도를 살펴본 후, 아세톤-d_6 반응의 반응 속도를 살펴본다. 아세톤은 충분히 많은 양이 공급되지만, 아세톤-d_6 는 3.0 mL 만 공급된다. 이는 동위원소로 표지 된 물질의 가격이 매우 비싸기 때문이다. 그러므로 아세톤-d_6 를 다시 요청하는 경우, 벌점 1 점이 부여된다. **아세톤-d_6 를 사용해야 할 경우, 손을 들면 실험실 감독관 (lab supervisor)이 직접 봉인된 앰플을 열어준다 (감점 없음).** 중수소로 치환된 화합물의 반응은 수소로 치환된 화합물의 반응보다 일반적으로 느리다. 따라서, $(CD_3)_2CO$ 를 가지고 실험하는 경우, 반응 속도를 빠르게 할 수 있는 반응 조건을 사용하는 것이 현명하다.

실험을 마치면:

a) 물병은 비우고 사용하지 않은 장비 모두와 함께 “Kit #1”로 표시된 박스에 넣는다;

b) 사용한 피펫과 봉인된 바이알은 후드 밑에 있는 지정된 용기에 넣는다;

c) **“Broken Glass Disposal”** 로 표시된 용기를 이용해서 빈 앰플 (ampule)을 치운다.

실험을 중지하는 STOP 명령이 주어진 후에는, 실험한 장소를 청소해도 된다.

a. 아세톤 ($(CH_3)_2CO$) 에 대한 결과를 아래 표에 기록하라. *8 번까지 표 전체를 다 채울 필요는 없다.*

번호	HCl 수용액 부피, mL	H_2O 부피, mL	I_3^- 용액 부피, mL	아세톤 부피, mL	I_3^-가 사라지는 데 걸리는 시간 (초)
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. 아세톤-d_6 ($(CD_3)_2CO$)에 대한 결과를 아래 표에 기록하라. *4d 까지 표 전체를 다 채울 필요는 없다.*

번호	HCl 수용액 부피, mL	H_2O 부피, mL	I_3^- 용액 부피, mL	아세톤-d_6 부피, mL	I_3^-가 사라지는 데 걸리는 시간 (초)
1d					
2d					
3d					
4d					

c. 아래 표들을 이용해서 관찰한 반응들의 농도와 평균 반응 속도를 계산하라. 반응 혼합물의 부피는 구성 용액들의 부피 합과 같다고 가정한다. **반응 속도 상수 *k* 를 계산하는 데 있어서 (답안 e 와 f), 수행한 실험들을 모두 이용할 필요는 없다. 하지만 계산하는 데 사용된 실험들을 아래 표 오른쪽 끝에 있는 상자에 꼭 표시한다**.

$(CH_3)_2CO$:

번호	초기 농도 $[H^+]$, M	초기 농도 $[I_3^-]$, M	초기 농도 $[(CH_3)_2CO]$, M	I_3^-이 사라지는 평균 반응 속도 $M\ s^{-1}$	k_H 계산에 사용되었나? **예 아니오**
1					☐ ☐
2					☐ ☐
3					☐ ☐
4					☐ ☐
5					☐ ☐
6					☐ ☐
7					☐ ☐
8					☐ ☐

$(CD_3)_2CO$:

번호	초기 농도 $[H^+]$, M	초기 농도 $[I_3^-]$, M	초기 농도 $[(CD_3)_2CO]$, M	I_3^-, 이 사라지는 평균 반응 속도 $M\ s^{-1}$	k_D 계산에 사용되었나? **예 아니오**
1d					☐ ☐
2d					☐ ☐
3d					☐ ☐
4d					☐ ☐

d. 아세톤, triiodide, 수소 이온의 반응 차수를 정수로 적는다.

$$반응속도 = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

m =	n =	p =

e. 아세톤 반응의 반응 속도 상수 k_H를 계산하라. 단위를 꼭 표시하라.

k_H =

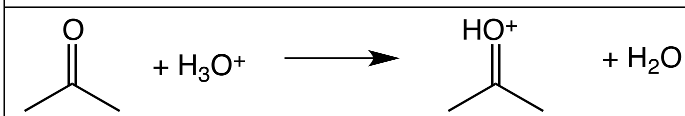
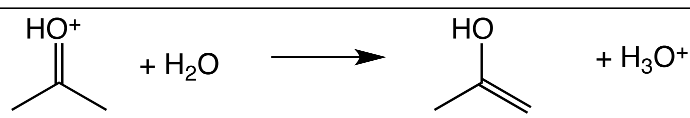
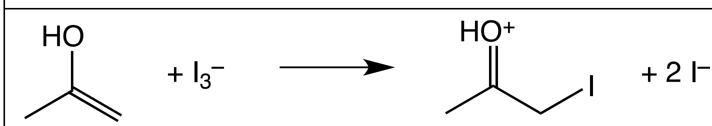
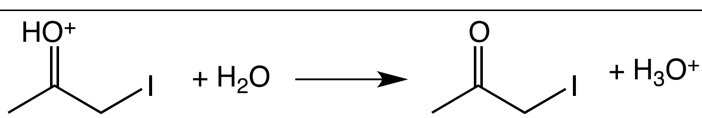
f. 아세톤-d_6 ($(CD_3)_2CO$) 반응의 반응 속도 상수 k_D와 k_H/k_D (반응의 동위원소 효과)를 계산하라.

k_D =

k_H/k_D =

g. 반응 속도와 동위원소 효과 데이터를 이용해서, 반응 메커니즘에 대한 결론을 도출할 수 있다. 아래 표에 아세톤의 요오드화 반응에 타당한 반응 메커니즘이 소개되어 있다. 한 반응은 속도 결정 단계 (rate-determining step, R.D.S.)이고 이 반응 전의 모든 단계들은 빠르게 평형을 이룬다.

이번 *실험으로 구한* 반응 속도법칙 (답안 d)에 따라 각 단계가 반응 속도 결정 단계이면 그 반응의 오른쪽 첫 번째 상자에 체크 표시 (✔)를 하고, 속도 결정단계가 아니면 X 표시를 한다. 이번 *실험으로 구한* 동위원소 효과 (답안 f)에 따라 각 단계가 반응 속도 결정 단계이면 그 반응의 오른쪽 두 번째 상자에 체크 표시 (✔)를 하고, 그렇지 않으면 X 표시를 한다.

	속도결정단계는 속도법칙과 일치하는가?	속도결정단계는 동위원소 효과와 일치하는가?
		
		
		
		

지시사항 (실험2)

- 주기율표를 사용하시오.
- 실험2 시험은 **17 장**의 실험 과정과 답안지로 구성되어 있다.
- 실험 시작 전 15분 동안 문제지를 읽는 시간이 추가로 주어진다.
- 실험 2 시험 시간은 **2시간 45분**이다. 실험을 계획할 때 30분이 소요되는 실험 과정이 있음을 주의하시오.
- **시작**(**START)**이라는 말을 들은 후 실험을 시작한다**.** 실험을 **중지(STOP)**하라는 말을 들으면 즉시 실험을 멈추어야 한다. 5 분 안에 멈추지 않는 경우, 실험 시험에서 실격할 수 있다. 실험을 멈추라는 말을 들은 후에, 실험한 자리에서 기다려라. 감독관이 실험공간을 확인할 것이다. 다음 실험 결과물들은 실험대에 있어야 한다.

  문제지/답안지 (이 책자)

  1개의 TLC 판을 넣은 학생번호가 적힌 지퍼백

  "Product"로 표시된 바이알(작은 유리병)
- IChO 규정에 주어진 안전 규칙을 반드시 따라야 한다. 실험실에 있는 동안 보안경을 항상 착용해야 한다. 주어진 **피펫 필러 벌브**를 사용하시오. 시약을 다루는 동안에는 반드시 장갑을 끼어야 한다.
- 만일 안전 규칙을 어기는 경우 **1차 경고**를 받고, 두 번째에는 **퇴실 조치**될 것이다. 이 경우 전체 실험 시험은 0점으로 처리된다.
- 안전과 관련된 질문 사항이 있거나 실험실을 떠날 필요가 있는 경우 실험 보조원에게 즉시 문의하시오
- 배정된 실험 공간에서만 실험을 수행하시오.
- 답안은 주어진 펜을 사용하여 작성하시오. **연필은 안됨.**

- 주어진 계산기를 사용하시오.
- 모든 결과는 답안지의 지정된 부분에 작성해야 한다. 지정된 부분이 아닌 곳에 쓴 내용은 채점 대상이 아니다. 연습장이 필요하면 답안지 뒷면을 사용하시오.
- 사용한 바이알은 "**Broken Glass Disposal**"로 표기된 용기에 버리시오.
- 사용한 모든 용액은 "**Liquid Waste**"로 표기된 용기에 버리시오.
- 시약이나 실험기구가 필요한 경우 요청하면 모두 제공된다. 첫 번째 요청 사항은 감점이 없다. 하지만 두 번째 요청부터는 **요청 항목 당 실험 시험 총점 40점 중 1점씩 감점**한다.
- 실험 번역이 불분명한 경우, 이 실험 시험의 공식 영문판을 요청하여 볼 수 있다.

Atomic number → **1**
1.00794 ← Atomic weight
H ← **Atomic symbol**
0.28 ← Covalent radius, Å

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	**1** 1.00794 **H** 0.28																	**2** 4.00260 **He** 1.40
2	**3** 6.941 **Li**	**4** 9.01218 **Be**											**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
3	**11** 22.9898 **Na**	**12** 24.3050 **Mg**											**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
4	**19** 39.0983 **K**	**20** 40.078 **Ca**	**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
5	**37** 85.4678 **Rb**	**38** 87.62 **Sr**	**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
6	**55** 132.905 **Cs**	**56** 137.327 **Ba**	**57-71** **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** 2.20
7	**87** (223.02) **Fr**	**88** (226.03) **Ra** 2.25	**89-103** **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**

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** 1.83	**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
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**

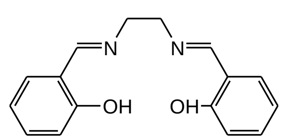
시약 및 기구 (실험 2)

<u>시약 및 재료</u> <u>(각 용기에 표시된 내용은 굵은 글씨로 주어짐)</u>

	위험 표시+	안전 표시+
(salen)H_2,[a] ~1.0g[b] in a vial	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
$Mn(OOCCH_3)_2$ $4H_2O$, ~1.9g[b] in a vial	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
1M LiCl 에탄올 용액, 병에 12mL	R11 R36/38	S9 S16 S26
에탄올(Ethanol) 병에 70mL	R11	S7 S16
아세톤, **$(CH_3)_2CO$**, 병에 100mL	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
약 3.5mg/mL[b] 농도 **(salen*)$MnCl_x$**,[c] 병에 약 32 mL		
약 0.010M KI_3 수용액,[b] 병에 약 50mL, "**I_2**"로 표기됨.		
아스코르빈산(Ascorbic Acid), 약 0.030M 수용액,[b] 병에 20 mL		
1% 녹말 수용액, 병에 2mL		
플라스틱 지퍼백 안에 실리카젤 TLC 판(5cm × 10cm) 1 개		

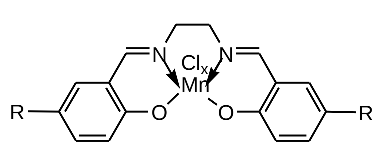
\+ 위험 및 안전 표시에 대한 정의는 19 페이지 참조.

[a] (salen)H_2:



[b] 정확한 수치는 라벨에 표시됨.

[c] (salen*)$MnCl_x$ (양쪽 R 그룹은 동일하며 H, COOH, SO_3H 중 하나임):



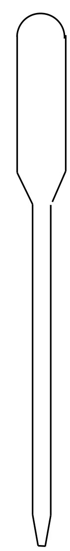
기구

공동 사용: 저울

- 코드가 표시된 후드 안에 위치한 **클램프가 있는 스탠드** 2 개
- **가열교반기 (hotplate stirrer) 1 개**
- **300 mm 자 1 개**
- 연필 1 개

Kit #2:

- **250 mL 삼각 플라스크 2 개** (1 개는 반응용, 1 개는 재결정용)
- 50 mL 눈금 실린더 1 개,
- **달걀 모양 20 mm 자석 젓개(magnetic stirring bar) 1 개**
- 허쉬 깔때기 (**Hirsch funnel) 1 개**
- **허쉬 깔때기용 거름종이(Filter paper)와** TLC 전개용 여과지
- 진공 거름(vacuum filtration)용 **125 mL 감압 플라스크 1 개**
- **감압 플라스크용 고무 어댑터(Rubber adapter)**
- 0.5 L 플라스틱 얼음 용기(ice bath) **1 개**
- 유리막대 1 개
- 1 mL 플라스틱 이동 피펫(transfer pipettes) (오르쪽 그림 참조) 2 개
- 플라스틱 스패출라 1 개
- 반응생성물을 위한 “Product” 로 표기된 빈 **4 mL 뚜껑있는 바이알** 1 개



Kit #3:

- 빈 작은 뚜껑있는 바이알 **3 개** (TLC 용액용)

- TLC 용 짧은 모세관**(100 mm)** 10 개
- 시계접시 1 개(TLC 전개용)
- TLC 전개용 **250 mL 비커** 1 개

Kit #4:

- 완전 조립된 **25 mL 뷰렛** 1 개 (후드 안)
- 작은 플라스틱 깔때기 1 개
- **125 mL 삼각 플라스크 4 개**
- 피펫용 고무 벌브 1 개
- **10 mL 부피 피펫 1 개**
- **5 mL 부피 피펫 1 개**

위험 및 안전 표시 (실험 2)

R11 고도의 가연성

R36/37/38 눈, 호흡기, 피부에 자극성

R62 불임 위험 가능

R63 태아에 유해 가능성.

R66 반복 노출의 경우 피부 건조 또는 갈라짐 유발 가능

R67 증기를 흡입하면 졸음과 어지러움증 유발 가능

S7 용기를 밀폐하여 보관

S9 환기가 잘되는 장소에 용기 보관

S16 발화원으로부터 떨어져 보관

S26 눈에 접촉한 경우, 즉시 다량의 물로 씻고 의사의 진료를 받을 것

S28A 피부 접촉 시에는 다량의 물로 씻을 것.

S37 적당한 장갑을 착용.

S37/39 적당한 장갑과 눈/얼굴 보호 장치 착용.

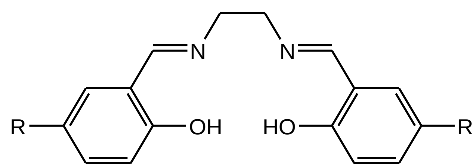
S45 사고를 당하거나 기분이 좋지 않으면 즉시 의사의 진료를 받을 것

실험 2 총점(100 점)의 22%

망간-Salen 화합물의 합성과 생성물의 화학식 결정

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	실험 2	22%
10	15	4	4	2	35	

bis(salicylidene)ethylenediamine (salen) 리간드로부터 유도되는 3*d*-블록 원소의 전이금속 화합물은 유기합성 반응에서 다양한 산화-환원 반응의 효과적인 촉매임이 증명되었다.



(salen)H$_2$, R = H

(salen*)H$_2$, R = H, COOH, or SO_3H

3*d*-블록 원소의 높은 산화상태를 안정화시킬 수 있는 salen 리간드의 능력은 산화환원 반응에서 매우 중요하다. 특히, 망간-salen 화합물을 합성할 때, 반응 조건에 따라 +2 에서 +5 의 산화 상태를 가지는 망간 화합물을 얻을 수 있다. 이 실험에서는 (salen)H$_2$ 와 Mn(II) acetate 를 공기 중에서 에탄올을 용매를 이용하여 LiCl 존재 하에 반응시켜 망간-salen 화합물을 합성한다. 주어진 실험 조건에서 (salen)MnCl$_x$ (x = 0, 1, 2, 3) 화학식의 화합물을 얻게 될 것이다.

이 실험에서는 다음 사항을 수행해야 한다:

i) 생성물의 질량 결정하기.

ii) TLC 를 사용하여 합성한 물질의 순도 정하기.

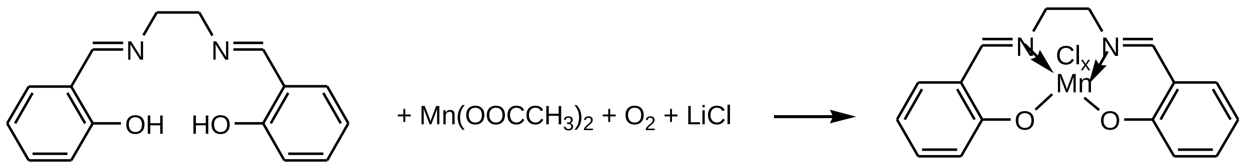
iii) 요오드 적정법을 이용하여 화합물에 있는 금속의 산화상태 결정하기.

요오드 적정을 위해, 합성한 화합물과 유사한 (salen*)$MnCl_x$ 용액이 제공될 것이다. 제공되는 화합물에 포함된 망간은 합성한 생성물의 망간과 동일한 산화상태를 갖고, 벤젠 고리의 R-치환체는 H, COOH, SO_3H 중 하나이다.

실험을 시작하기 전에 이 실험의 전체 과정을 먼저 읽고, 실험 계획을 세우시오. 주어진 시간 안에 실험을 완결하기 위해서는 어떤 실험 과정들은 동시에 수행해야 할 것이다.

실험 과정

A. (salen)$MnCl_x$ 의 합성



(salen)$MnCl_x$

1) 나중에 수행할 TLC 실험을 위해 2-3 개의 (salen)H_2 결정을 작은 바이알에 담아 따로 보관한다.
2) 지급된 (salen)H_2 (이미 ~1.0g 으로 무게를 잰) 시료를 stirring bar 가 들어있는 250 mL 삼각 플라스크에 넣는다. 이 시약에 35 mL 진한 에탄올을 첨가한다.
3) 삼각플라스크를 가열교반기 위에 올려 놓는다. 고체가 녹을 때까지 일정한 속도로 저어주면서 내용물을 가열한다 (일반적으로, 에탄올이 막 끓으려 할 때 완전히 용해된다). 그리고 나서 혼합물이 끓는점 바로 아래에 근접한 온도에서 유지되도록 온도 셋팅을 낮춘다. 혼합물이 끓지 않도록 주의하여 플라스크의 목이 식은 상태로 유지되도록 한다. 플라스크가 너무 뜨거워 맨손으로 잡기 어려우면 종이타월을 접어서 사용한다.
4) 가열 교반기로부터 플라스크를 빼내고, 미리 바이알에 준비된 약 1.9g 의 $Mn(OAc)_2{\cdot}4H_2O$ 시료를 플라스크 용액에 더한다. 시료 첨가 후 어두운 갈색이 나타날 것이다. 플라스크를 <u>**즉시**</u> 가열교반기 위에 올려놓는다. 15 분간 계속 저어주며 가열한다. 혼합물이 끓지 않도록 주의하여 플라스크의 목이 식은 상태로 유지되도록 한다.
5) 플라스크를 가열교반기로부터 빼내고, 이 내용물에 이미 지급된 1M LiCl 에탄올 용액 (12 mL, 과량)을 더한다. 플라스크를 다시 가열교반기에 올려놓고 10 분간

저어주며 계속 가열한다. 혼합물이 끓지 않도록 주의하여 플라스크의 목이 식은 상태로 유지되도록 한다.

6) 이 시간이 지나면, 플라스크를 가열교반기로부터 빼낸 후 얼음 bath 에 올려 놓고 30 분간 결정화시킨다. 매 5 분 마다 유리막대로 플라스크의 안쪽 벽의 액체면 아래를 부드럽게 긁어서 (salen)$MnCl_x$ 의 결정화를 촉진시킨다. 첫 번째 결정은 냉각시키자 마자 즉시 나타나거나, 아니면 10-15 분 후에 나타날 것이다.
7) 앞에서 얻은 결정을 후드 안에 있는 진공라인(해당하는 밸브에 "Vacuum" 이란 라벨을 붙여 놓았다)과 작은 깔때기, 감압 플라스크(suction flask)를 사용하여 감압 여과한다. 플라스크를 진공라인에 연결한 상태에서, 이동피펫 (transfer pipette)을 사용하여 아세톤 2-3 방울로 고체 생성물을 세척한다. 진공(suction)을 켜둔 채로 필터 위에 10-15 분간 놔두어 공기건조 시킨다.
8) 고체 생성물을 "Product"라는 라벨이 붙어 있는 미리 무게를 잰 바이알에 옮긴 후, 그 질량, m_p, 을 측정하여 아래 빈칸에 기록한다. 합성에 사용한 다음 시약들의 질량도 기록한다: (salen)H_2, m_S, 과 $Mn(OOCCH_3)_2{\cdot}4H_2O$, m_{Mn}.
9) 생성물이 들어있는 "Product"라는 라벨이 붙은 바이알을 지퍼백(zipper bag)에 넣는다.

생성물을 담기 위한 빈 바이알의 질량 ______________ g

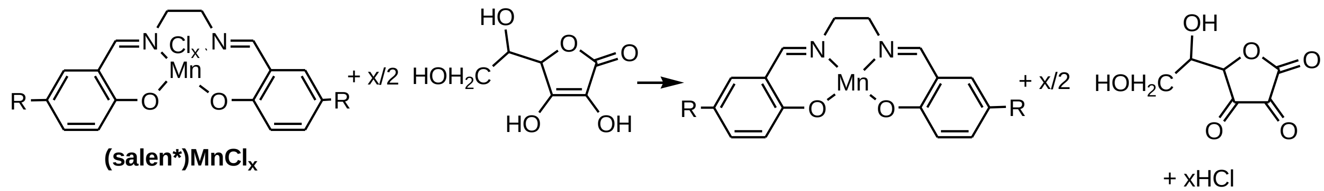
건조된 생성물이 담긴 바이알의 질량 ______________ g

생성물의 질량, m_p ______________ g

바이알의 라벨에 있는 $(salen)H_2$ 의 질량 (라벨에 있는 값을 적으시오), m_S
______________ g

바이알의 라벨에 있는 $Mn(OOCCH_3)_2{\cdot}4H_2O$ 의 질량 (라벨에 있는 값을 적으시오), m_{Mn} ______________ g

B. 제공된 **(salen*)MnCl$_x$ 시료의 분석**



R = H, COOH, or SO_3H

고무벌브 사용법
1) 피펫을 벌브에 끼운다
2) 고무 벌브를 꾹 누른다
3) 피펫에 용액을 흡입시키기 위하여 “위쪽 화살표” 표시 버튼을 누른다
4) 피펫의 용액을 플라스크에 주입하기 위하여 “아래 화살표” 표시 버튼을 누른다
참조: 피펫과 뷰렛은 씻지 않고 바로 사용할 수 있음

1) 부피 피펫을 이용하여 각자에게 지급된 (salen*)MnCl$_x$ 용액 10.00 mL 를 125 mL 삼각플라스크에 넣는다.
2) 이 용액에 5.00 mL 의 아스코르빈산(ascorbic acid) 용액을 첨가한 후 잘 섞는다. 이 용액을 3-4 분 동안 가만히 둔다.
3) 아스코르빈산 (ascorbic acid)이 공기중의 O_2 에 의하여 산화되는 것을 방지하기 위해 용액을 <u>바로</u> KI_3 용액으로 적정한다. 적정 시 1%의 녹말 용액 5 방울을 지시약으로 사용한다. 종말점에서는 파란색 또는 푸른색(blue-green)이 약 30 초간 유지된다.

4) 시간이 남으면 결과를 정확하게 얻기 위해 적정 실험을 1, 2 회 반복해서 할 수 있다.

적정 결과를 아래 표에 적으시오:

번호	적정 전 뷰렛의 KI_3 용액 눈금, mL	적정 후 뷰렛의 KI_3 용액 눈금, mL	들어간 KI_3 용액 부피, mL
1			
2			
3			

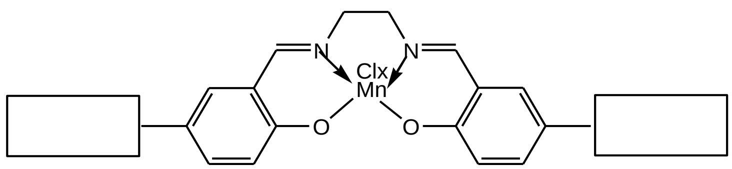
i. (salen*)$MnCl_x$ 분자량을 계산하고자 한다. 소모된 KI_3 용액의 부피를 적어라. 실험에 의한 평균값을 쓰거나 또는 가장 신뢰할 만한 값을 선택할 수 있다.

계산에 사용할 KI_3 용액 부피: ______________ mL

(salen*)$MnCl_x$ 농도 (시약병 라벨에 표시되어 있는): ___________ mg/mL

아스코르빈산 농도 (시약병 라벨에 표시되어 있는): _________ M

ii. 적정 결과와 아래의 표에 나타난 데이터를 이용하여 *x* 값, 망간의 산화 상태, salen 리간드의 치환기(R = H, COOH, SO_3H 중 하나를 선택)를 밝혀라. 치환기는 아래 그림의 네모 안에 그린다:



x = ________

망간 산화 상태: ______________

R	x	(이론적인 분자량)/x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

C. (salen)$MnCl_x$ 의 TLC 분석

1) 실험에서 얻은 (salen)$MnCl_x$ 결정 소량을 작은 바이알에 넣고, 플라스틱 이동 피펫(transfer pipette)을 이용하여 진한 에탄올 한 두 방울로 녹인다.
2) (salen)H_2 결정 소량을 다른 작은 바이알에 넣고, 플라스틱 피펫을 이용하여 진한 에탄올 한 두 방울로 녹인다.
3) 필요하면, TLC 판을 가위(실험 조교에게 요청가능-감점 없음) 를 이용하여 TLC 전개 비이커 크기에 알맞게 오릴 수 있다.
4) 여과지를 접거나 오려서 비이커 높이에 맞추어 넣는다. 이는 비이커 내부를 에탄올 증기로 포화되게 하기 위함이다. 에탄올을 부어 여과지가 젖게하고 에탄올의 높이가 바닥에서 3-4 mm 가 되게 한다. 비이커를 시계접시(watch glass)로 덮는다.
5) TLC 판에 출발선을 그린다.
6) 제공된 모세관을 이용하여 두 용액을 TLC 판의 출발선 위에 찍는다.
7) 비이커를 시계접시로 덮고 10-15 분 간 TLC 를 전개한다
8) 용매가 올라간 높이를 연필로 표시하고 TLC 판의 색깔이 나타나는 점들을 표시한다.
9) TLC 판을 공기 중에 말린 후 <u>TLC 판을 지퍼백에 넣는다</u>.
10) (salen)H_2 와 (salen)$MnCl_x$ 의 R_f 값을 계산한다.

i. 답안지에 TLC 판을 그린다.

ii. (salen)H_2 와 (salen)$MnCl_x$ 의 R_f 값을 계산하여 아래에 기록한다.

(salen)H_2 의 R_f 값: _____

(salen)$MnCl_x$ 의 R_f 값: _____

실험을 모두 마친 후:

a) 액체 폐기물은 **Liquid Waste** 로 표시된 용기에 붓는다.

b) 사용한 바이알들은 **Broken Glass Disposal** 로 표시된 용기에 넣는다.

c) 사용한 유리기구들은 적당한 박스 “Kit #2”, “Kit #3” and “Kit #4”에 넣는다.