G0-1

Korean (Korea)

지시 사항

- 펜으로만 쓰시오. 프로그램 불가능한 계산기만 사용하시오.
- 이 이론 시험지는 지시 사항을 제외하고 **63 페이지**이다.
- 이 시험은 **9 문제**로 이루어져 있다.
- 시험 시간은 **5 시간**이다.
- **시작하라**는 명령이 떨어지면 **시작**하시오.
- 모든 결과는 **답안지**의 지정된 영역에 적절한 상자 안에 펜으로 써야한다. 연습지가 필요하면 시험지의 뒷면을 사용하시오. 답안 상자 밖에 쓰인 답은 채점하지 않는다는 것을 명심하시오.
- 필요한 경우 적절한 상자에 관계되는 계산을 적으시오. 풀이가 있어야 정답에 대해 만점을 줄 수 있다.
- 시험 감독관은 끝나기 **30 분** 전에 공지한다.
- 시험을 **중지**하라는 말을 들으면 즉시 **멈추어야** 한다. 멈추지 않으면 시험에서 실격한다.
- 번역이 불분명한 경우 이 시험의 공식 영어 버전을 요청하여 볼 수 있다.

- 허락없이는 시험장소를 떠날 수 없다. 도움이 필요한 경우 (계산기 고장, 화장실 사용 등) 손을 들고 감독자가 올 때까지 기다리시오.

행운을 빕니다!

G0-2

Korean (Korea)

문제와 배점 정보

문제 번호	제목	배점	총점의%
1	터키의 두 아름다움: 밴 고양이와 앙카라 고양이	**24**	**8**
2	반응성 중간체 (Reactive Intermediate) 의 이야기	**77**	**10**
3	(±)-코에루레신 (Coerulescine)	**51**	**8**
4	중요한 대칭성 (Symmetry)!	**66**	**10**
5	코니아, 당근, 베타-카로틴, 비타민 A, 면역 체계, 시각	**100**	**14**
6	항성간 여행을 통한 열역학	**80**	**12**
7	프탈로사이아닌	**85**	**12**
8	붕소 화합물과 수소 저장	**58**	**14**
9	중금속 이온의 정량분석	**100**	**12**
	합계	**641**	**100**

G0-3

Korean (Korea)

저자

ALANYALIOGLU, Murat, Atatürk University

AYDOGAN, Abdullah, Istanbul Technical University

BURAT, Ayfer Kalkan, Istanbul Technical University

DAG, Ömer, Bilkent University

DASTAN, Arif, Atatürk University

KILIÇ, Hamdullah, Atatürk University

METIN, Önder, Koç University

SARAÇOGLU, Nurullah, Atatürk University

TÜRKMEN, Yunus Emre, Bilkent University

ÜNLÜ, Caner, Istanbul Technical University

YILMAZ, Ismail, Istanbul Technical University

YURTSEVER, Mine, Istanbul Technical University

편집자

SARAÇOGLU, Nurullah, Atatürk University

G0-4

Korean (Korea)

상수 및 공식

아보가드로 수	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
볼츠만 상수	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
기체 상수	$R = 8.3145\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0.08205\ \text{atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
광속	$c = 2.9979 \times 10^{8} \text{ms}^{-1}$
플랑크 상수	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{Js}$
패러데이 상수	$F = 9.6485 \times 10^{4}\ \text{C mol}^{-1}$
전자의 질량	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31}\ \text{kg}$
표준 압력	$P = 1\ \text{bar} = 10^{5}\ \text{Pa}$
대기압	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \text{Pa} = 760\ \text{mmHg} = 760\ \text{torr}$
섭씨 0 도	$273.15\ \text{K}$
1 피코미터 (pm)	$10^{-12}\ \text{m}; 1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \text{m}$
1 나노미터 (nm)	$10^{-9}\ \text{m}$
	$1\ \text{eV} = 1.6021 \times 10^{-19}\ \text{J}$
	$1\ \text{cal} = 4.184\ \text{J}$
	$1\ \text{amu} = 1.6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}$
기본 전하	$1.6021 \times 10^{-19}\ \text{C}$
이상 기체 방정식	$PV = nRT$

G0-5

Korean (Korea)

상수 및 공식

엔탈피	$H = U + PV$
깁스 자유 에너지	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RTlnQ$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE^0_{cell}$
엔트로피 변화	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, 여기서 q_{rev} 는 가역과정의 열이다.
엔트로피 변화	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (이상 기체의 등온 팽창에 대해서)
네른스트 방정식	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
광자의 에너지	$E = \frac{hc}{\lambda}$
적분 속도식	
0 차	$[A] = [A]_0 - kt$
1 차	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
2 차	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
아레니우스 식	$k = Ae^{-E_a/RT}$
선형 검정 곡선의 식	$y = mx + n$
람베르트-비어 식	$A = \varepsilon lc$

G0-6

Korean (Korea)

원소의 주기율표

1																	18
1 H 1.008	2		atomic number Symbol atomic weight									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 -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

2019 IYPT
International Year of the Periodic Table of Chemical Elements

IUPAC

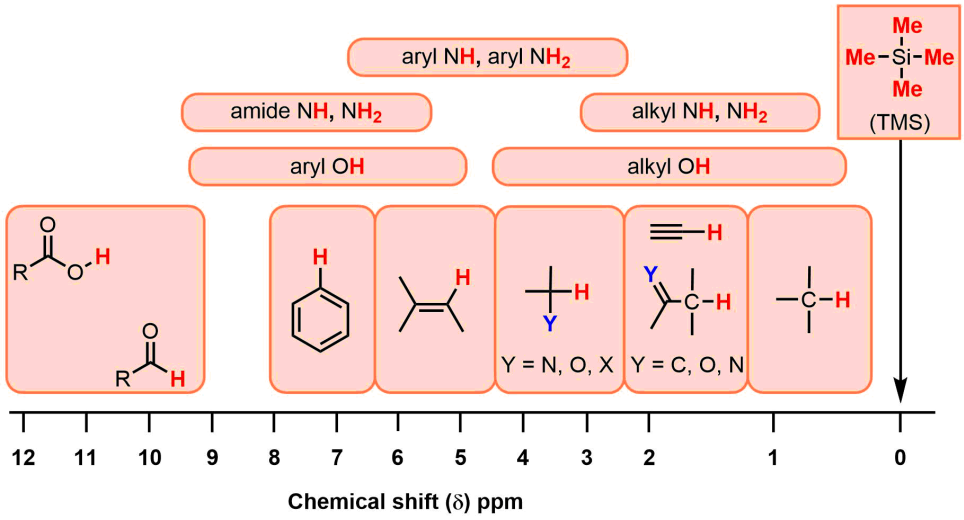
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

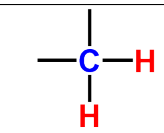
G0-7

Korean (Korea)

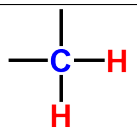
^{1}H-NMR Chemical Shifts



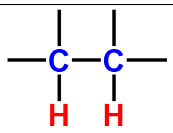
Typical Coupling Constants



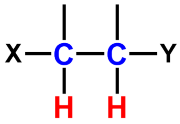
geminal
^2J = 0 Hz
(homotopic hydrogens)



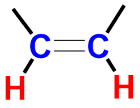
geminal
^2J = 2–15 Hz
(diastereotopic hydrogens)



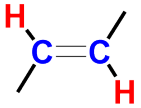
vicinal
^3J = 6–8 Hz



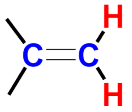
vicinal
^3J = 2–12 Hz
(depends on dihedral angle)



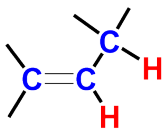
cis
^3J = 7–12 Hz



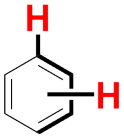
trans
^3J = 12–18 Hz



geminal
^2J = 0.5–3 Hz



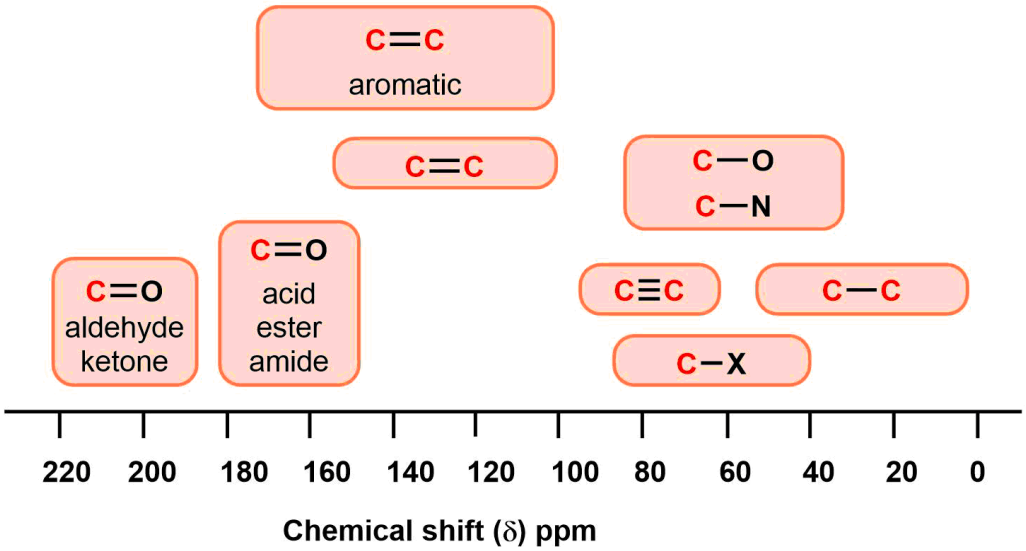
allylic
^3J = 3–11 Hz
(depends on dihedral angle)



^3J = 6–9 Hz (ortho)
^4J = 1–3 Hz (meta)
^5J = 0–1 Hz (para)

G0-8

Korean (Korea)



IR Absorption Frequency Table

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Frequency Region (cm^{-1})	Intensity
Alcohol			
O–H	(stretch, H-bonded)	3600–3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700–3500	strong, sharp
C–O	(stretch)	1150–1050	strong
Alkane			
C–H	stretch	3000–2850	strong
	bending	1480–1350	variable
Alkene			
=C–H	stretch	3100–3010	medium
	bending	1000–675	strong
C=C	stretch	1680–1620	variable
Alkyl Halide			
C–F	stretch	1400–1000	strong
C–Cl	stretch	800–600	strong
C–Br	stretch	600–500	strong
C–I	stretch	500	strong
Alkyne			
C–H	stretch	3300	strong, sharp
C≡C	stretch	2260–2100	variable, not present in symmetrical alkynes

G0-10

Korean (Korea)

IR Absorption Frequency Table

Amine			
N–H	stretch	3500–3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C–N	stretch	1360–1080	medium-weak
N–H	bending	1600	medium
Aromatic			
C–H	stretch	3100–3000	medium
C=C	stretch	1600–1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820–1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725–1700	strong
O–H	stretch	3300–2500	strong, very broad
C–O	stretch	1320–1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740–1720	strong
C–H	stretch	2850–2820 & 2750–2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690–1640	strong
N–H	stretch	3500–3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640–1550	

G0-11

Korean (Korea)

IR Absorption Frequency Table

Anhydride			
C=O	stretch	1830–1800 & 1775–1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750–1735	strong
C–O	stretch	1300–1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725–1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α,β-unsaturated	stretch	1685–1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700–1680	strong
Ether			
C–O	stretch	1300–1000 (1150–1070)	strong
Nitrile			
C≡N	stretch	2260–2210	medium
Nitro			
N–O	stretch	1560–1515 & 1385-1345	strong, two bands

Q1-1

Korean (Korea)

터키의 두 아름다움: 밴고양이와 앙카라 고양이

가장 이쁜 고양이인 밴 고양이는 밴 분지호수에만 서식하는 순수혈통종이다. 다른 지역종으로는 앙카라 고양이가 있다. 이들을 앙고라 고양이로 부른다. 이들의 가장 중요한 특징은 두개의 서로 다른 눈색깔이다.

Van cat

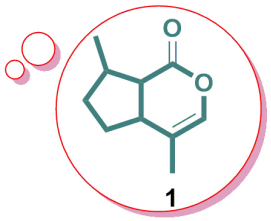
Ankara cat

Nepeta cataria (catnip)

사람들처럼 고양이들은 때때로 스트레스를 받고 화가 나기도 한다. 사람들이 멜라토닌에 의해 행복해지는 것처럼 고양이는 천연물에 의해 스트레스가 감소되고 행복해지기도 한다. 네페타락톤 (Nepetalactone) 은 박하 식물 (Nepeta cataria) 로부터 분리된 유기화합물로 고양이 페르몬으로 작용한다. 네페타락톤은 아이소프린 (isoprene) 으로부터 유도되며 두개의 융합된 고리 (싸이클로펜탄과 락톤) 을 가진 열개 탄소로 구성된 이환고리 모노테르핀 (monoterpenoid) 화합물이다.

Cat eating catnip in the garden

Cat's dream



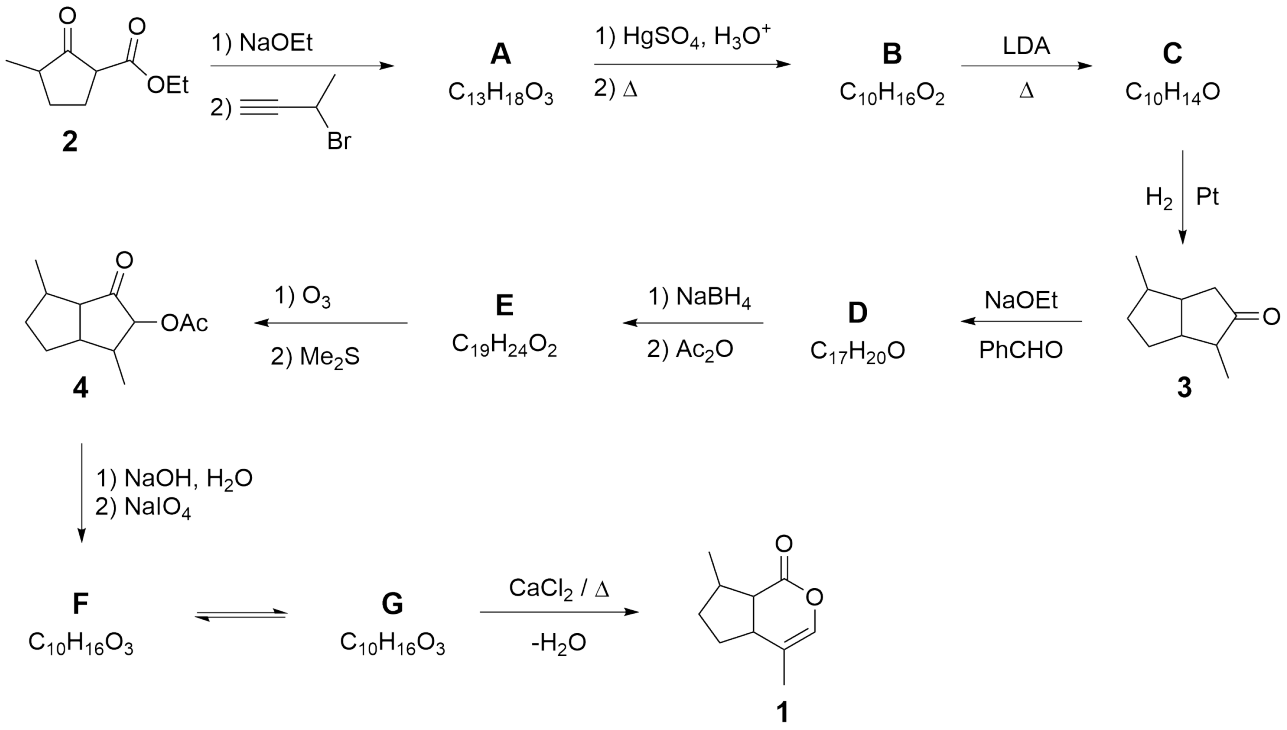
1

Nepetalactone

Q1-2

Korean (Korea)

네페타락톤 (Nepetalactone) 의 전합성



1.1	위의 과정은 네페타락톤의 전합성을 보여준다. 입체화학을 고려하지 않고 **A–G** 의 구조들을 **그려라.**	14.0pt

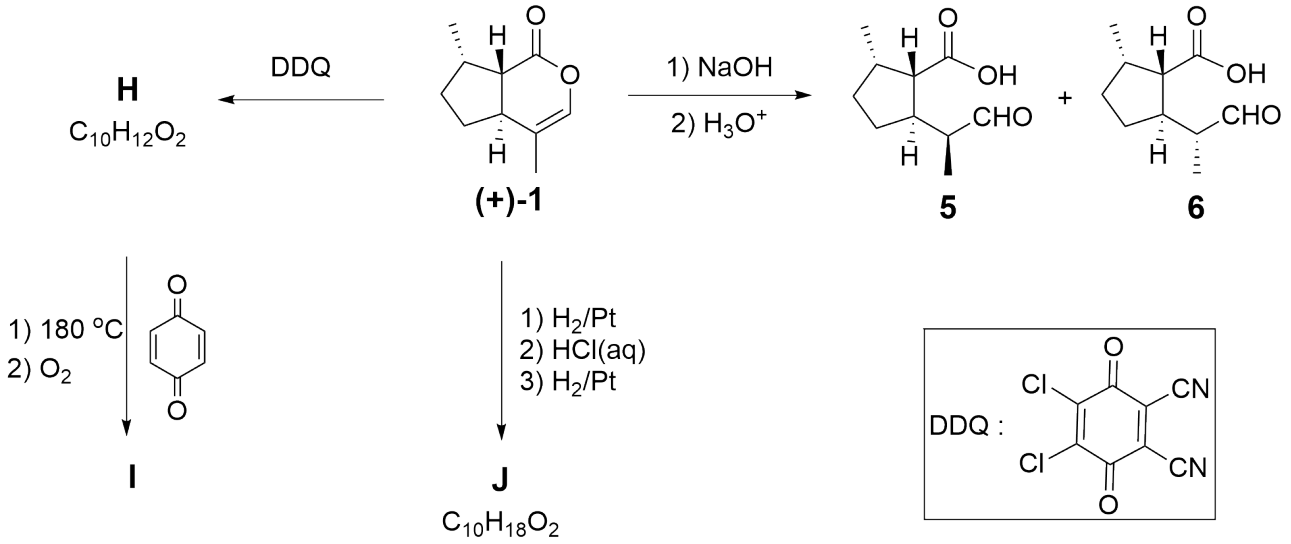
힌트들:

- 화합물 **A** 는 IR 스펙트럼에서 3300 cm^{-1} 에서 강하고 뾰족한 피크를 가진다.
- **A**, **B** 와 **F** 는 일환고리이고, **C**, **D**, **E** 와 **G** 는 이환고리 화합물들이다.
- **F** 는 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 $\sim$ 9.8 ppm 에서 하나의 더블렛 (doublet) 을 가진다.

Q1-3

Korean (Korea)

네페타락톤의 반응들



위의 과정은 광학적으로 순수한 (enantiopure) 네페타락톤 **1** 의 한 가지 이성질체에 관한 몇 가지의 반응들의 예시이다. 세 개의 반응생성물들 (**5**, **6** 과 **J**) 는 산업적으로 방충제로 사용된다.

1.2	**5** 와 **6** 의 관계에 대해 다음의 어떤 것/것들이 사실인가? 답안지 위에 맞는 답 옆의 박스에 **표시하여라.**	4.0pt

DDQ 와 **1** 이 반응을 하여 많이 콘쥬게이션된 (highly conjugated) 화합물 **H** 를 형성한다. 또한 화합물 **H** 는 p-퀴논 (quinone) 과 열반응을 하여 분자량이 226.28 g/mol 인 **I** 를 형성한다.

1.3	입체화학을 표시한 **H**, **I** 와 **J** 의 구조를 그려라.	6.0pt

힌트들:

- **I** 를 형성하는 동안에 연속적인 페리고리 (pericyclic) 반응들 그리고 산화반응 (O_2 의 존재에 의한) 이 일어나며 그 반응 중에 잘 알려진 기체가 생성된다.
- **J** 는 IR 스펙트럼에서 3300 과 2500 cm^{-1} 사이에서 강하며 매우 넓은 피크를 보인다.

A1-1

Korean (Korea)

터키의 두 아름다움: 밴고양이와 앙카라 고양이

1.1 (14.0 pt)

A	**B**
C	**D**
E	**F**
G	

A1-2

Korean (Korea)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ 광학이성질체
- ☐ 부분입체 이성질체 (Diastereomers)
- ☐ 같은 분자 (Identical)
- ☐ 구조이성질체 (Stereoisomers)

1.3 (6.0 pt)

H	**I**
J	

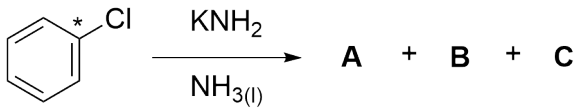
Q2-1

Korean (Korea)

반응성 중간체 (Reactive Intermediate) 의 이야기

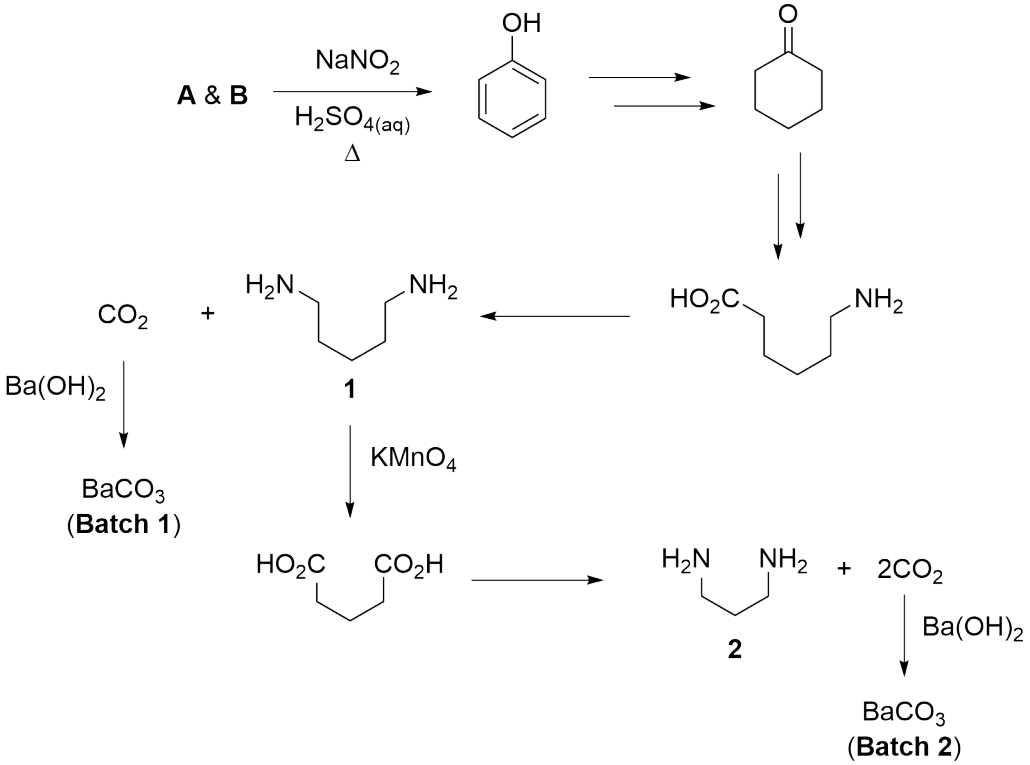
아라인 (Aryne) 들은 반응성 중간체들의 특별한 종류이다. 아라인 (벤자인) 의 구조에 대한 첫번째 실험적 증거는 존 로버트와 공동연구자들의 정밀한 라벨링 (labeling) 실험에 의해 증명되었다.

한 실험에서는, 1 번 탄소가 방사선 동위원소인 ^{14}C 로 표지된 클로로벤젠을 액체 암모니아에서 KNH_2 와 반응하였을 경우 무기염 **C** 와 함께 거의 같은 양의 동위원소 이성질체 **A** 와 **B** 를 형성하였다. 이 반응은 아라인 중간체 **D** 를 경유하여 반응이 진행된다.



2.1 **A, B** 와 **D** 의 구조들을 **그리고 C** 의 화학식을 **써라.** ^{14}C-라벨된 탄소 (들) 의 모든 위치에 별표 (*) 로 **표시하여라.** 7.0pt

^{14}C-라벨된 생성물 (들) 의 분석은 분해 실험으로 확인할 수 있다 (다음 그림에서는 ^{14}C-라벨된 탄소들은 나타내지 않았다). 중간체들과 최종 생성물의 방사능활성도를 관찰하였다.

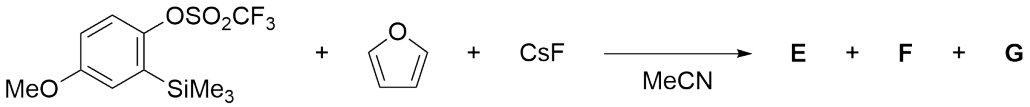


Q2-2

Korean (Korea)

2.2 방사능을 보일 것으로 예상하는 중간체들과 생성물들에 대해 답안지 위의 적절한 네모칸에 **표시하여라.** 9.0pt

아라인의 손쉬운 형성을 위해 고바야시와 공동연구자들은 불소이온-유도된 아라인 생성방법을 개발하였다. 이 방법을 이용하면 CsF 존재하에서 벤젠 유도체 **3** 은 퓨란 (**4**) 와 반응하여 **E**, **F** 와 **G** 를 형성한다.



3 **4**

- **E** 의 연소분석 결과는 다음과 같은 원소 함량을 보였다. : 75.8% 탄소, 5.8% 수소, 18.4% 산소.
- **E** 는 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 D_2O 와 교환될 수 있는 양성자를 가지고 있지 않다.
- **F** 는 이온성 화합물이다.

2.3 입체구조와 상관없이 **E**, **F** 와 **G** 의 구조를 **그려라.** 8.0pt

친핵체들 또는 포획 (trapping) 시약이 없는 경우에는, 아라인은 적절한 조건에서 [2+2]-형태의 고리형 이합체화 (cyclodimerization) 또는 [2+2+2]-형태의 고리형 삼합체화 (cyclotrimerization) 반응이 일어난다. MeCN 에서 **3** 을 일당량의 CsF 로 처리하면 이론적으로 4 개의 다른 이합체화와 삼합체화 생성물들 (**H**–**K**) 이 형성된다.

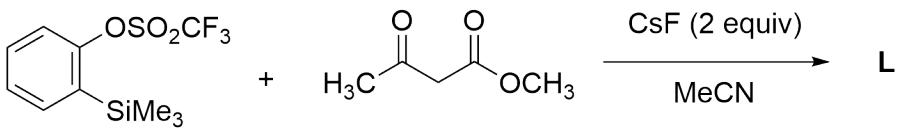
- **H** 는 두 개의 대칭면들이 있다.
- **I** 는 ^{13}C-NMR 스펙트럼에서 21 개의 시그널들을 보일것으로 예상된다.
- **I** 와 **J** 모두 질량분석 스펙트럼에서 m/z 값은 318.1 이다.

2.4 **H**–**K** 의 구조들을 **그려라.** 16pt

2 당량의 CsF 존재하에서 **5** 와 β-케토에스터 (ketoester) **6** 을 80 °C 에서 반응할 경우, 주생성물 **L** 을 얻는다. $CDCl_3$ 에서 찍은 **L** 의 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR 데이타는 다음과 같다:

^{1}H-NMR: δ 7.79 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



5 **6**

2.5 **L** 의 구조를 **그려라.** 5.0pt

Q2-3

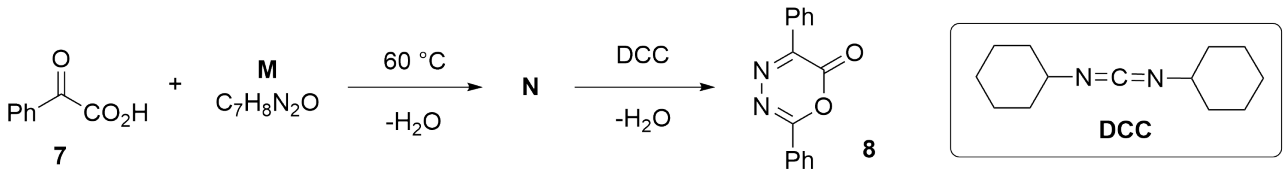
Korean (Korea)

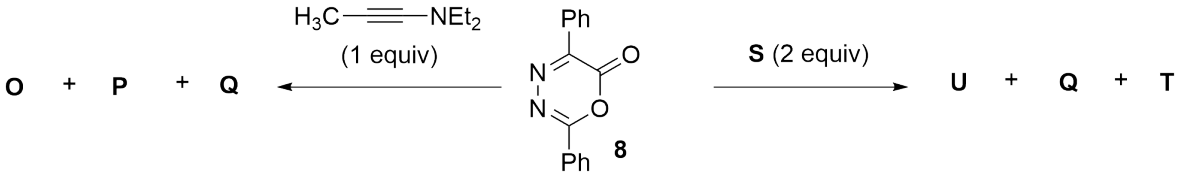
2.6 문제 **2.5** 의 반응에서, CsF 의 역할을 잘 기술한 문장은? 4.0pt

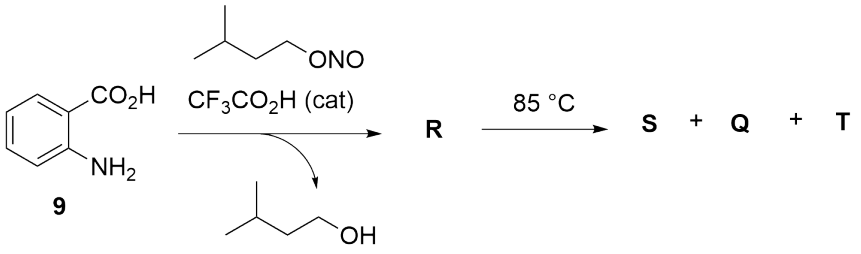
- 다이메틸설폭사이드 (DMSO) 에서 HF 와 β-케토에스터 (ketoester) **6** 의 pK_a 값은 각각 15 와 14 이다.

다이아자파이론 (Diazapyrone) 유도체 **8** 은 다양한 고리구조를 만드는 데 유용한 반응물이다. 페닐글리옥실릭산 (phenylglyoxylic acid) (**7**) 으로부터의 이것을 합성하는 방법과 두가지 다른 반응들에 적용한 예들이 아래에 기술되어 있다.

- **Q** 와 **T** 는 상온 조건에서 기체들이다.
- **O** 와 **P** 는 구조이성질체 (constitutional isomer) 이다.
- **Q** 는 IR 스펙트럼에서 어떤 시그널도 관찰되지 않는다.
- 1 몰의 **R** 을 85 °C 로 가열하면 1 몰의 반응성 중간체 **S** 를 형성한다.
- 2 당량의 **S** 와 **8** 이 반응을 하면 **U**, **Q** 와 **T** 가 생성된다.







Note:

equiv= equivalent

cat= catalyst

2.7 **M**–**U** 의 구조들을 **그려라.** 28.0pt

A2-1

Korean (Korea)

반응성 중간체 (Reactive Intermediate) 의 이야기

2.1 (7.0 pt)

A	**B**
C	**D**

2.2 (9.0 pt)

A 만 고려하는 경우:	**B** 만 고려하는 경우:
☐ 화합물 **1**	☐ 화합물 **1**
☐ $BaCO_3$ (용기 (Batch) **1**)	☐ $BaCO_3$ (용기 (Batch) **1**)
☐ 화합물 **2**	☐ 화합물 **2**
☐ $BaCO_3$ (용기 (Batch) **2**)	☐ $BaCO_3$ (용기 (Batch) **2**)

A2-2

Korean (Korea)

2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K

A2-3

Korean (Korea)

2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- 가 **5** 의 trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) 기를 가수분해한다.
- ☐ F^- 가 **5** 의 $-SiMe_3$ 기를 공격한다.
- ☐ F^- 가 염기로 작용하여 **6** 의 양성자를 떼어낸다 (deprotonate).
- ☐ F^- 가 친핵체로 작용하여 **6** 의 에스터기를 공격한다.

A2-4

Korean (Korea)

2.7 (28.0 pt)

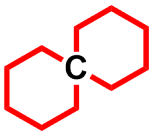
M	**N**
O 와 P	**Q**
R	**S**
T	**U**

Q3-1

Korean (Korea)

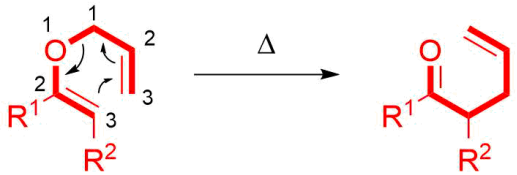
(±)-코에루레신 (Coerulescine)

일반적으로 스파이로 (spiro) 화합물은 아래 그림의 탄소 원자처럼 하나의 공통 원자 (spiroatom) 에 고리들이 연결된 유기화합물이다. 스파이로 [피롤리딘-3,3'-옥스인돌](spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole]) 고리 골격은 몇몇의 세포성장 저해 알칼로이드와 비천연화합물들에 포함되어 있는 구조이다. 이들의 가장 간단한 예들인 코에루레신 (**1**) 과 홀스필린 (horsfiline) 은 다양한 생물학적 활성도를 보이며 아래 나타낸 경로로 합성할 수 있다.



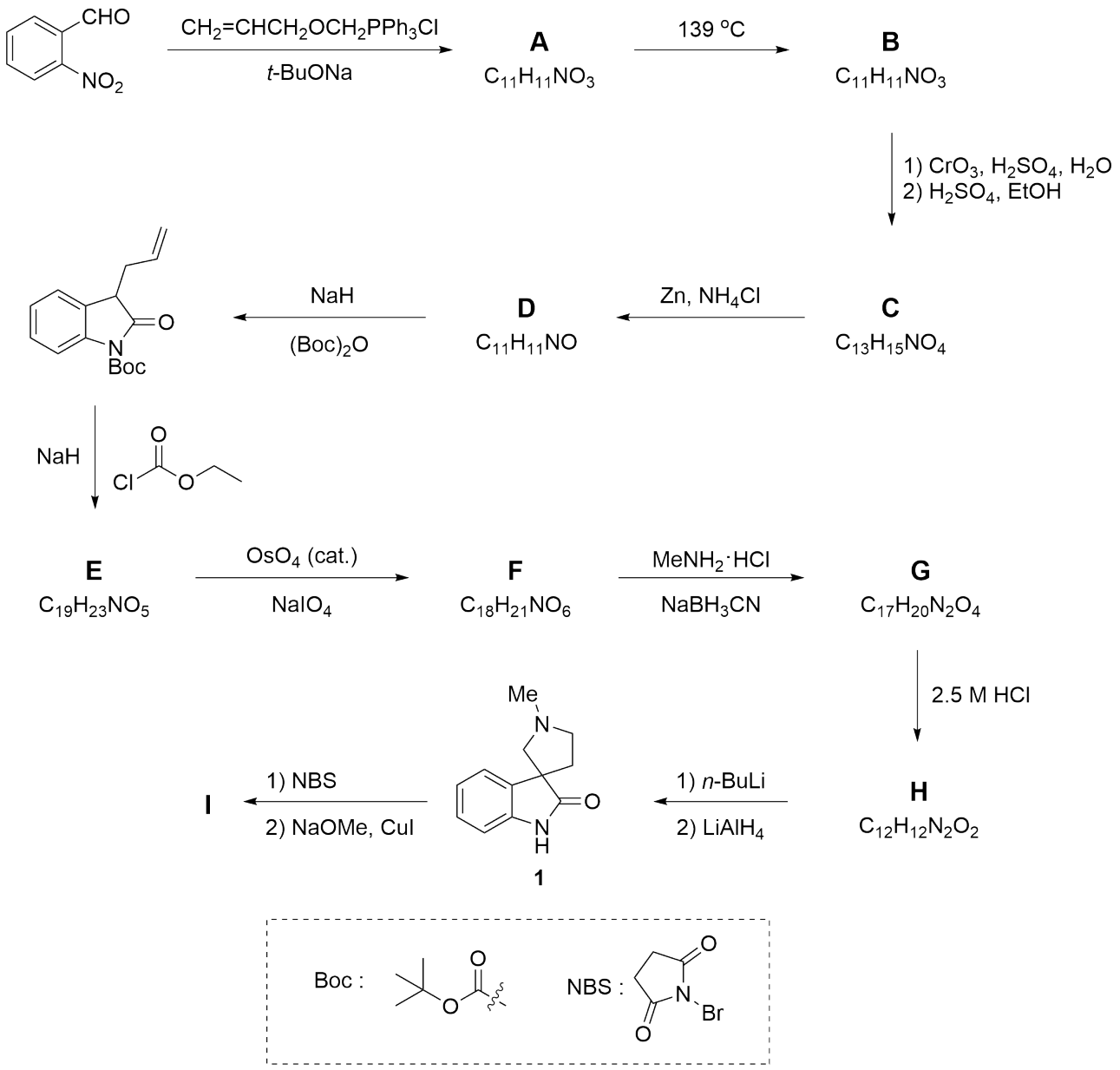
[3,3]-시그마트로픽 (sigmatropic) 재배열의 일종인 클라이젠 (Claisen) 재배열은 아래의 그림에 보는 것과 같이 알릴비닐이써 (allyl vinyl ether) 를 열에 의해 카르보닐화합물로 바꾸는 강력한 탄소-탄소 결합 형성반응이다. 화합물 **A** 를 가열할 때, 클라이젠 재배열을 통해 카르보닐화합물 **B** 로 바뀐다.

다음의 모든 문제에 대해 답들은 입체화학을 고려하지 말아라.



Q3-2

Korean (Korea)



Q3-3

Korean (Korea)

3.1 **A** 와 **B** 의 구조를 **그려라.** 8.0pt
- **A** 는 분리불가능한 cis/trans 이성질체 혼합물이다.
- **B** 는 IR 흡수가 1726 cm^{-1} 에서 관찰된다.

3.2 **C**, **D**, **E** 와 **F** 의 구조를 **그려라.** 16.0pt
- **D**–**F** 는 이환고리 (bicyclic) 구조이다.

3.3 **F** 로부터 **G** 가 생성되는 반응 단계들을 올바른 순서로 나열한 것을 **고르시오.** 4.0pt

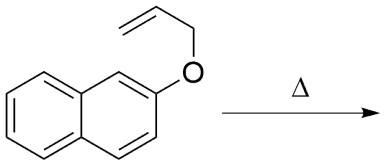
3.4 **G** 와 **H** 의 구조 (둘 다 스파이로 화합물) 를 **그려라.** 8.0pt

3.5 **H → 코에루레신 (1)** 의 단계에서 n-BuLi 을 처리했을 때 생성되는 중간체의 구조를 **그려라**. 5.0pt

코에루레신 (1) 을 N-bromosuccinimide (NBS) 로 처리하면 브로모 유도체가 형성되고, 이것을 아이오딘화구리 (I) 존재하에 sodium methoxide 와 함께 가열하면 **홀스필린** (**I**) 이 60% 수율로 생성된다.

3.6 아래의 일부만 주어진 ^{1}H-NMR 데이타와 일치하는 화합물 **I** 의 올바른 구조를 **고르시오** : δ 7.05 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.72 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H) ppm. 5.0pt

3.7 가열할 경우 2-나프톨 (naphthol) 의 알릴이써 (allyl ether) 가 [3,3]-시그마트로픽 재배열이 시작된다. 이 반응으로부터 안정하게 분리할 수 있는 주생성물의 구조를 **그려라**. 5.0pt



A3-1

Korean (Korea)

(±)-코에루레신 (Coerulescine)

3.1 (8.0 pt)

A	B

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	**F**

A3-2

Korean (Korea)

3.3 (4.0 pt)

- ☐ 이민 (Imine) 형성, 그 후 환원, 그 후 아마이드화 반응 (amidation)
- ☐ 아마이드화 반응 (amidation), 그 후 이민 (Imine) 형성, 그 후 환원
- ☐ 환원, 그 후 아마이드화 반응 (amidation), 그 후 이민 (Imine) 형성

3.4 (8.0 pt)

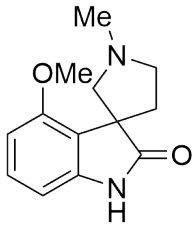
G	H

3.5 (5.0 pt)

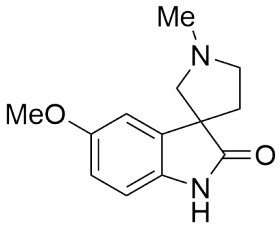
A3-3

Korean (Korea)

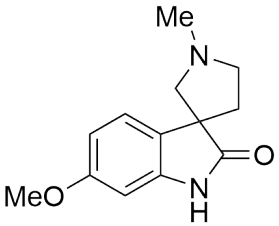
3.6 (5.0 pt)



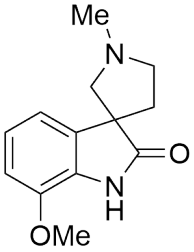
☐



☐



☐



☐

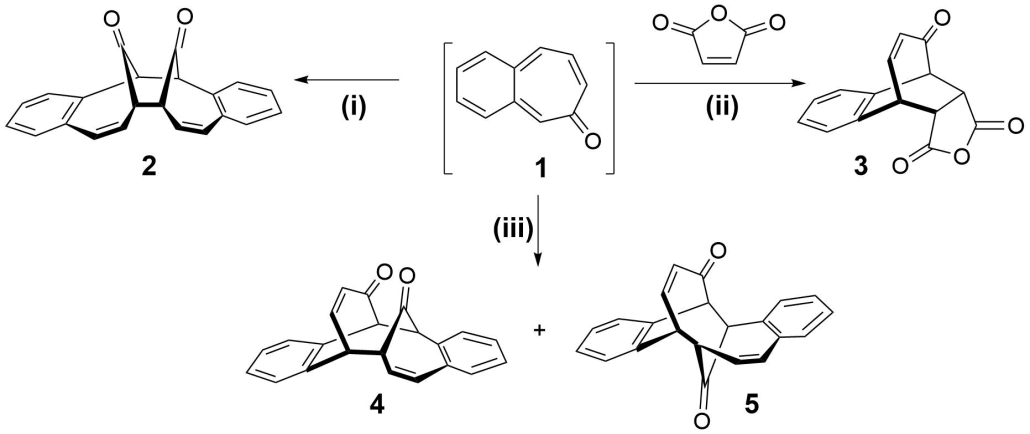
3.7 (5.0 pt)

Q4-1

Korean (Korea)

중요한 대칭성 (Symmetry)!

유기화학에는 고리모양 전이상태 (cyclic transition state) 를 거쳐 진행되는 많은 반응들이 있으며 이들을 페리고리 협동반응들 (pericyclic reactions) 이라고 한다. Robert B. Woodward 와 Roald Hoffmann 이 소개한 Woodward–Hoffmann 규칙이 페리고리 협동반응의 입체화학 (stereochemical aspects) 과 활성화 에너지에 대한 설명을 제공한다.



Woodward–Hoffmann 규칙				
	Electrocyclic reactions		**Cycloadditions**	
Number of electrons	Thermal (Δ)	Photochemical ($h\nu$)	Thermal (Δ)	Photochemical ($h\nu$)
4n (n = 1, 2, ..)	동일방향회전 (con)	반대방향회전	Disfavored	Favored
4n+2 (n = 1, 2, ..)	반대방향회전 (dis)	동일방향회전	Favored	Disfavored

4.1 답안지 표의 반응 (**i**)–(**iii**) 과 생성물 **2**–**5** 에 대한 표를 **완성하라**: 12.0pt

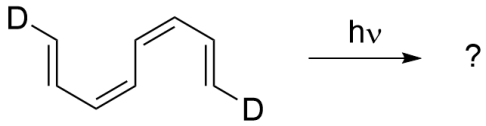
3 종류의 가능한 벤조트로폰 (benzotropone) 이성질체가 존재한다. 이성질체들 중에 두 종류는 분리가 되었지만 3,4-benzotropone (**1**) 은 분리된 적이 없다. 이성질체 **1** 의 o-quinoidal 구조가 벤젠고리의 육전자계 (sextet electron system) 를 만족하지 않아서 불안정하다.

4.2 안정한 벤조트로폰 이성질체 **A** (^{13}C-NMR 에서 6 개의 시그널) 와 **B** (^{13}C-NMR 에서 11 개의 시그널) 의 구조를 각각 **그려라**. 6.0pt

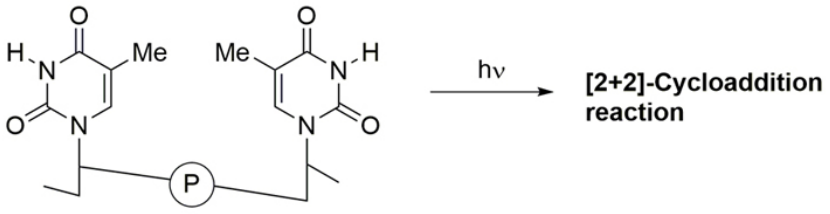
Q4-2

Korean (Korea)

4.3 아래의 tetraene 이 광화학적 (photochemical) 조건에서 반응할 때, Woodward–Hoffmann 규칙에 따라 대칭-허용된 (symmetry-allowed) 세가진 크기의 고리를 가진 생성물 (들) 이 형성된다. 답안지에서 올바른 답을 각 행마다 **마크로 표시하라**. 6.0pt

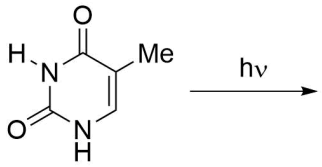


Prof. Dr. Aziz Sancar



2015 년 노벨 화학상은 터키계 Aziz Sancar, 스웨덴인 Tomas Lindahl, 미국인 Paul Modrich 가 DNA 수리 (repair) 메카니즘 연구로 공동 수상하였다. DNA 의 피리미딘 염기 (Pyrimidine bases) 는 사람 피부에 도달한 UV 빛에 의해 광화학적 (photochemical) **[2+2]-cycloaddition 반응** (위의 그림을 보아라) 을 일으켜 DNA 를 손상시켜 피부암을 유발할 수 있다. Aziz Sancar 교수는이러한 종류의 손상에 대한 DNA 수리 메카니즘을 연구하였다.

티민 (Thymine, **T**) 은 UV 빛과 광화학적 반응을 하는 염기들 (nucleobases) 중 하나이다. 유리 티민 (free thymine) 용액에 UV 를 조사하는 경우를 생각해보자.



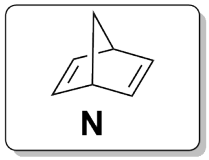
T

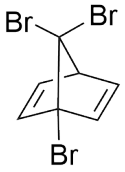
4.4 입체화학 (stereochemistry) 을 고려하여, 두 개의 티민 (**T**) 분자가 반응할 때 **모든 가능한 생성물들** 의 구조를 **그려라**. 카이랄성 (chiral) 인 화합물 (들) 에 **동그라미 치시오**. 거울상이성질체쌍 (enantiomer pair) 에서 하나의 구조만 그리면 된다. 이 반응에는 C=C 결합만 참여한다는 것을 명심하라. 16.0pt

노보라디엔 (noboradiene, **N**) 의 다양한 할로젠화 유도체들이 문헌에 보고되었다. 트리브로모-노보라디엔 (Tribromo-norbornadiene, $C_7H_5Br_3$) 에는 6 개의 비카이랄성 (six achiral (meso)) 이성질체가 존재한다. 아래 구조는 이들 중 3 개 (**6**, **7**, **8**) 이다.

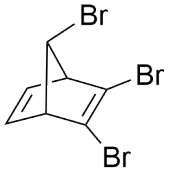
Q4-3

Korean (Korea)

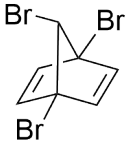




6



7

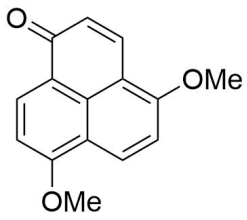


8

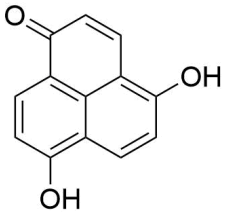
4.5 이성질체 **6**, **7**, **8** 의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에서 몇 개의 시그널이 관찰될 것인가? 답안지의 박스에 **적으시오**. 9.0pt

4.6 답안지의 박스에 주어진 구조를 바탕으로 **6**–**8 이 아닌** 남은 나머지 비카이럴성 트리브로모-노보라디엔 (achiral (meso) tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$), **C**, **D**, **E**) 를 **그려라**. 9.0pt

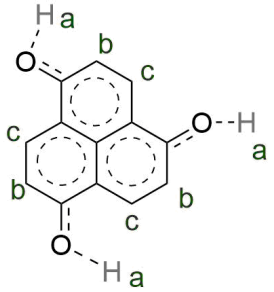
이써 화합물 **9** 의 NMR 스펙트럼은 복잡하다. 고리들에 있는 모든 수소 원자들처럼 두 개의 MeO–기들도 다른 환경에 존재한다. 반면, 다이페놀 (diphenol **10)** 은 매우 간단한 NMR 스펙트럼을 보이며 오직 세가지 종류의 양성자 (a, b, c 로 표기된) 만 존재한다. 모든 공명구조의 평균화된 구조와 그 대칭성이 **11** 에 나타나있다.



9

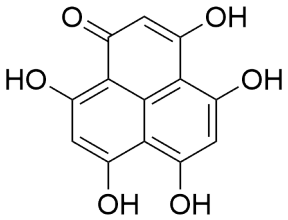


10

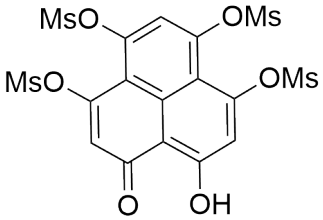


11

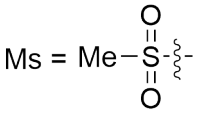
4.7 **12** 와 **13** 의 ^{13}C- 와 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 각각 몇 개의 시그널이 관찰될 것인가? 8.0pt



12



13



A4-1

Korean (Korea)

중요한 대칭성!

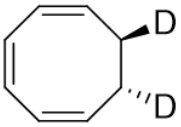
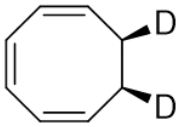
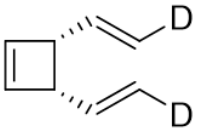
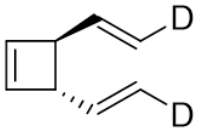
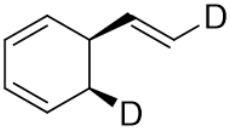
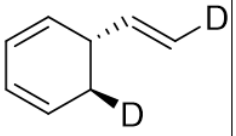
4.1 (12.0 pt)

반응 (Reaction)	생성물 (Product)	[? + ?] cycloaddition	Δ or $h\nu$
i	**2**		
ii	**3**		
iii	**4**		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A	**B**

4.3 (6.0 pt)

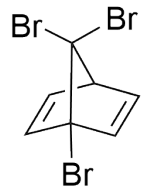
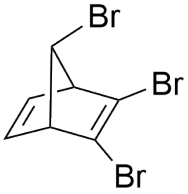
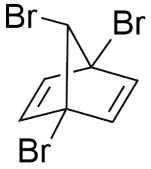
☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

4.4 (16.0 pt)

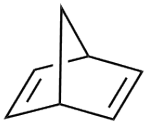
A4-3

Korean (Korea)

4.5 (9.0 pt)

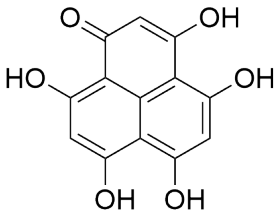
6	7	8
		

4.6 (9.0 pt)

C	D	E
		

4.7 (8.0 pt)

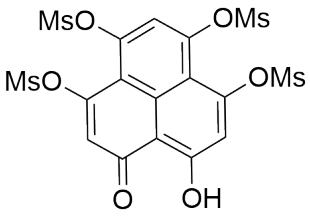
12



^{13}C-NMR 에서..... 개의 시그널

^{1}H-NMR 에서..... 개의 시그널

13



Ms = $MeSO_2$

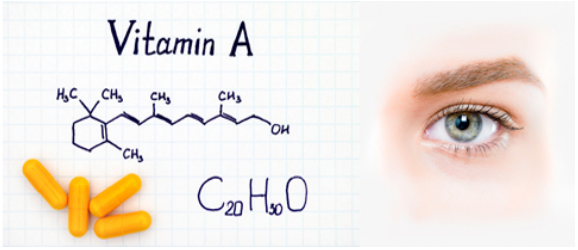
^{13}C-NMR 에서..... 개의 시그널

^{1}H-NMR 에서..... 개의 시그널

Q5-1

Korean (Korea)

코니아, 당근, 베타-카로틴, 비타민 A, 면역 체계, 시각



Mevlana (Rumi) 는 13 세기에 코니아에 살았던 위대한 신비주의자이자 수피 (Sufi) 시인이다. 코니아와 화학의 간접적인 관련성은 이 도시에서 이 나라 당근 생산량의 65% 를 공급한다는 것인데, 당근으로부터 필수 비타민 중 하나 (비타민 A) 를 얻을 수 있다.

당근은 β-카로틴의 중요한 공급원인데, β-카로틴 때문에 당근의 색깔이 주황색이다. 이 분자는 식물과 과일에서 자연적으로 발견되는 붉은 주황색의 색소이고, 프로비타민 A 카로티노이드이다. 이것은 비타민 A 로 바뀌는데, 정상적인 성장과 발달, 면역 체계, 시각 기능에 필수적이다.

β-카로틴은 22 개 탄소 원자로 이루어진 확장된 폴리엔 사슬을 가지고 있다. 이것은 콘쥬게이션된 파이 전자계인데, 단일 결합과 이중 결합을 번갈아 가지고 있다. 이것의 실험적인 최대 흡수 파장 (λ_{max}) 은 455 nm 이다. C_1 과 C_{22} 사이의 모든 결합이 콘쥬게이션된 결합이라고 가정한다. 이 분자에는 22 개의 π 전자가 존재한다 (그림 1).

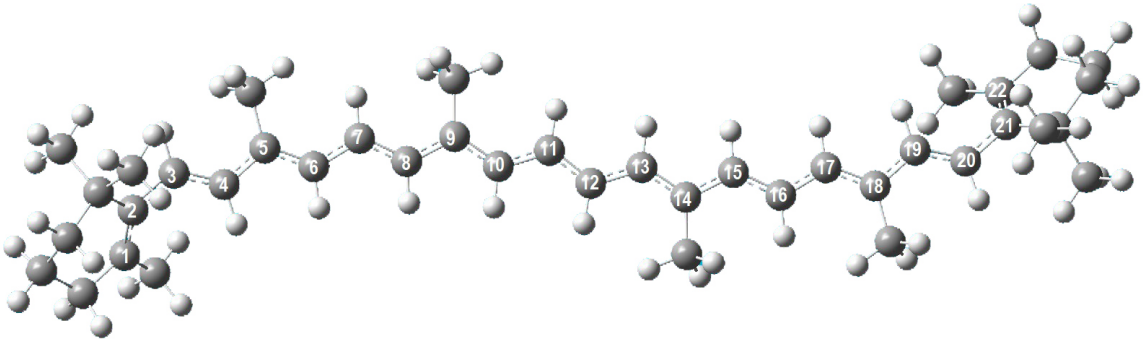


그림 1. 공-막대 모형으로 나타낸 β-카로틴의 구조. 회색과 흰색의 구는 각각 탄소와 수소 원자를 나타낸다. 숫자가 매겨진 탄소는 분자의 콘쥬게이션된 선형 π 결합 부분에 해당한다.

대략적으로 근사를 하면, 분자 평면에 수직인 C-2p_z 오비탈의 전자들은 서로 상호작용을 하지 않고 분자 전체를 따라 움직이는 것으로 가정한다. 이 전자들은 분자 안에 가두어져서 1 차원으로 x 축을 따라 움직이는 독립적인 입자들과 비슷하다. π 전자들의 이러한 특성으로 인해 **1 차원 상자 속의 입자**라고 불리는 가장 간단한 모형으로 다루는 것이 적절하다.

무한한 퍼텐셜 장벽을 가지는 1 차원 상자에서 움직이는 전자의 양자화된 준위의 파동 함수와 에너지는 다음과 같이 주어진다.

$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$ (식 1)

여기서 n 은 양자수, n = 1,2,3,4,⋯. ∞, 그리고 L 은 상자의 길이이다.

Q5-2

Korean (Korea)

$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$ (식 2)

2 차원에서, 독립적 입자라는 가정하에, 파동함수는 1 차원 파동함수의 곱으로, 에너지는 1 차원 에너지의 합으로 나타난다. 2 차원 직사각형 상자의 에너지 준위는 다음과 같이 주어진다.

$E_{n_x,n_y} = [\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}]\{\frac{h^2}{8m_e}\}$ (식 3)

여기서 n_x, n_y 는 양자수이고 양의 정수이다. L_x, L_y 는 2D 모형의 상자의 크기이고, 양수이다.

5.1	아래 문장 중 옳은 문장 2 개를 바르게 묶은 것을 답안지에서 하나만 찾아 **표시하시오**.	13.0pt

β-카로틴 분자의 색이 주황색인 이유는:

i) 전자기파 스펙트럼의 가시광선 영역을 흡수한다.

ii) IR 광자를 흡수해서 HOMO →LUMO 전이가 일어난다.

iii) 22 번째와 23 번째 에너지 준위의 간격이 주황색 파장의 IR 광자의 에너지와 같다.

iv) 초록색/푸른색 빛을 흡수하고 붉은색/노란색을 통과시킨다.

v) 분자가 알짜 이중극자 모멘트를 가지고 있지 않으므로 UV-가시광선 영역을 흡수한다.

극도로 비현실적이긴 하지만, 분자의 콘쥬게이션된 부분이 선형이고 그림 2 와 같은 1 차원 상자 속 입자 모형으로 다룬다고 가정하자. 이 경우에, 상자의 길이는 L = 1.40×n_C (Å 단위) 로 근사할 수 있다. 여기서 n_C 는 콘쥬게이션된 부분의 탄소 원자의 갯수이다.

이 정보를 사용해 문제 5.2-5.6 을 답하시오.

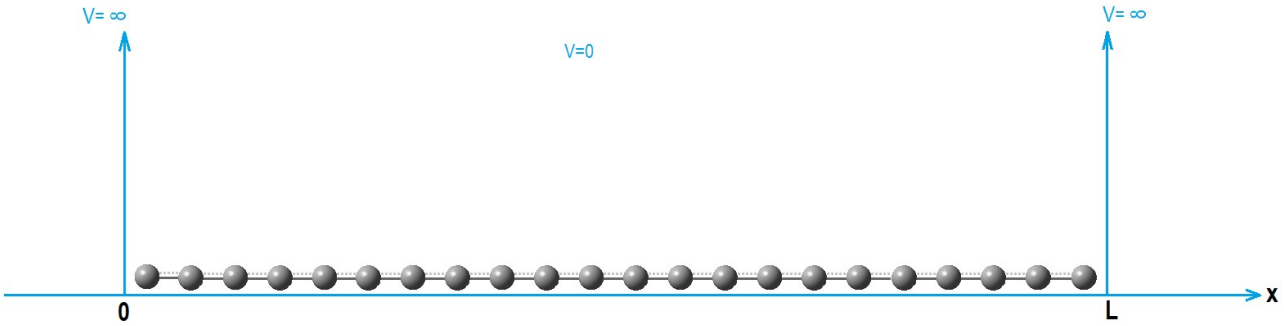


그림 2. 길이가 L 인 1 차원 상자에서 β-카로틴의 탄소 원자로 이루어진 콘주게이션된 직선 부분에 대한 모식도.

5.2	가장 낮은 2 개의 에너지 준위의 에너지를 J 단위로 **계산하시오**.	13.0pt
5.3	x 축을 올바르게 표시하여 (with proper labelling x-axis) 가장 낮은 2 개 에너지 준위의 파동함수를 **그리시오**.	15.0pt
5.4	상대적 간격이 나타나도록, n = 4 까지 에너지 준위 도표를 **그리시오**.	8.0pt
5.5	분자의 전체 π 에너지는 J 단위로 얼마인가?	12.0pt

Q5-3

Korean (Korea)

5.6	가장 높은 점유 에너지 준위 (HOMO) 와 가장 낮은 비점유 에너지 준위 (LUMO) 사이에서 전이가 일어나는 파장을 nm 단위로 **계산하시오**.	10.0pt

2 차원 상자 속 입자 모형을 사용하여 문제 5.7-5.8 을 답하시오.

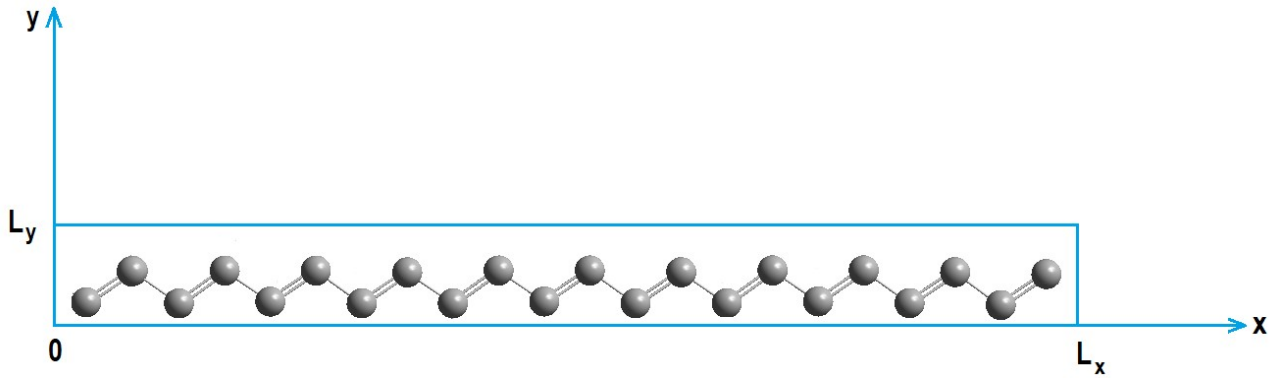


그림 3. 2 차원 상자에서 β-카로틴의 콘쥬게이션된 탄소 원자들에 대한 모식도.

서로에 대해 모두 트랜스 형태인 탄소 원자들로 콘쥬게이션된 부분이 만들어져 있다고 가정하자. L_x = 26.0 Å, L_y = 3.0 Å 크기를 가지는 2 차원 직사각형 상자에서 π 전자의 운동을 알아본다 (그림 3).

5.7	가장 높은 점유 준위 (HOMO) 와 가장 낮은 비점유 준위 (LUMO) 의 에너지 (J 단위) 와, 이들 에너지 준위 사이에서 전이가 일어나는 파장 (nm 단위) 을 각각 **계산하시오**.	17.0pt

5.8	L_y 가 3.0 Å 으로 고정되어 있다면, 실험으로 얻은 λ_{max} = 455 nm 의 빛을 분자가 흡수하기 위한 L_x 의 값은 Å 단위로 얼마인가? (HOMO 와 LUMO 의 양자수는 문제 5.7 에서 구한 것과 같다고 가정하시오.)	12.0pt

A5-1

Korean (Korea)

코니아, 당근, 베타-카로틴, 비타민 A, 면역 체계, 시각

5.1 (13.0 pt)

☐ **a)** i 과 ii	☐ **b)** i 과 iii	☐ **c)** i 과 iv	☐ **d)** i 과 v
☐ **e)** ii 와 iii	☐ **f)** ii 와 iv	☐ **g)** ii 와 v	☐ **h)** iii 과 iv
☐ **j)** iii 과 v	☐ **k)** iv 와 v		

5.2 (13.0 pt)

계산:

5.3 (15.0 pt)

A5-2

Korean (Korea)

5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)

A5-3

Korean (Korea)

5.6 (10.0 pt)

계산:

5.7 (17.0 pt)

계산:

A5-4

Korean (Korea)

5.8 (12.0 pt)

Q6-1

Korean (Korea)

항성간 여행을 통한 열역학

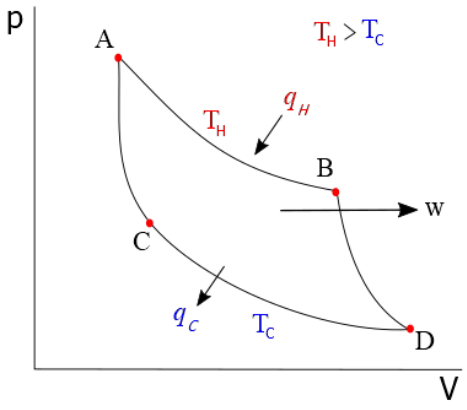
파트 1

가상의 우주에서, 미지의 양의 다이보레인이 다음과 같은 반응을 한다.

$$B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$$

위 반응으로 얻은 $H_3BO_3(s)$ 가 300 K 에서 모두 승화되었다고 가정하자. 단원자 이상 기체 1 몰이 아래의 압력 (p)-부피 (V) 도표에 나타낸 순환 과정을 따라 흐르는 이상적인 열 엔진이 있다. 이 열 엔진이 **한 번 순환**할 때 방출되는 일을 통해서 승화에 필요한 에너지를 얻어내었다.

- A→B; 1000 K(T_H) 에서 고온의 열원으로부터 열 전달 (q_H) 에 의해 250 J 을 얻는 등온 가역 팽창.
- B→D; 가역 단열 팽창.
- D→C; 300 K(T_C) 에서 저온의 히트 싱크로 열의 일부 (q_C) 를 방출하는 등온 가역 압축.
- C→A; 가역 단열 압축.



열 전달 후에, 남은 에너지는 일 (w) 로 방출된다. 또한, q_H 와 q_C 는 다음과 같이 T_C 및 T_H 에 관련되어 있다.

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

순환에서 방출된 일 (w) 을 흡수한 열 (q_H) 로 나누어 순환의 효율을 알아낼 수 있다.

300 K 에서 다음 반응들의 엔탈피 변화가 주어져 있다.

Q6-2

Korean (Korea)

(1) $B_2H_6(g) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ BCl_3(g) + 6\ HCl(g)$ **$\Delta_rH(1)$= -1326 kJ mol^{-1}**

(2) $BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(g) + 3\ HCl(g)$ **$\Delta_rH(2)$= -112.5 kJ mol^{-1}**

(3) $B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$ **$\Delta_rH(3)$= -493.4 kJ mol^{-1}**

(4) $\frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$ **$\Delta_rH(4)$= -92.3 kJ mol^{-1}**

6.1	300 K 에서 H_3BO_3 의 승화 몰 엔탈피를 kJ mol^{-1} 단위로 **계산하시오**.	5.0pt
6.2	위에서 주어진 반응 (2) 와 (4) 에 대해서 300 K 에서 Δ_rU(내부에너지) 를 kJ mol^{-1} 단위로 **계산하시오**. (각 반응에서 각 기체상 화학종은 이상 기체로 거동한다고 가정하시오.)	12.0pt
6.3	열엔진이 만들어 낸 일의 총 양 ($\|w\|$) 을 J 단위로, 저온의 히트 싱크로 방출한 열의 총 양 ($\|q_C\|$) 을 J 단위로 각각 **계산하시오**.	6.0pt
6.4	위에서 기술한 열 엔진의 효율을 **계산하시오**.	3.0pt
6.5	열 엔진의 A→B 와 D→C 과정에서 엔트로피 변화 (ΔS) 를 J K^{-1} 단위로 **계산하시오**.	6.0pt
6.6	열 엔진에서 A→B 와 D→C 과정의 깁스 에너지 변화 (ΔG) 를 J 단위로 **계산하시오**.	6.0pt
6.7	순환에서 A 지점의 압력을 B 지점의 압력으로 나눈 값을 **계산하시오**. (표준 압력: 1 bar)	5.0pt
6.8	엔진이 한 번 순환할 때 문제의 처음에 주어진 반응에 따라서 만들어지는 $H_2(g)$ 의 양을 몰 단위로 **계산하시오**.	3.0pt

파트 2

다이보레인을 로켓 연료로 사용해서 항성간 여행을 할 수 있다. 다이보레인의 연소는 아래와 같다.

$$B_2H_6\ (g) + 3O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g)$$

100 L 밀폐 용기에서 다이보레인의 연소 실험을 여러 온도에서 수행하고 평형 조건을 기록했다.

	8930 K	**9005 K**
$B_2H_6(g)$	0.38 mol	0.49 mol
H_2O	0.20 mol	0.20 mol

모든 조건에서 $O_2(g)$ 의 분압은 1 bar 로 안정되게 유지했다. 이 가상의 우주에서는 모든 온도에서, $\Delta_rS°$ 와 $\Delta_rH°$ 는 온도에 무관하고, $B_2O_3(s)$ 의 표준 몰 엔트로피 ($S°$) 는 압력에 따라 변화하지 않고, 모든 기체 화학종은 이상 기체로 행동하

Q6-3

Korean (Korea)

고, 모든 화학종은 같은 상에 남아있고, 반응 전후 추가적인 분해가 없다고 가정하자.

6.9	8930 K 와 9005 K 에서 K_p(압력으로 나타낸 평형 상수) 를 **계산하시오**.	8.0pt
6.10	8930 K 와 9005 K 에서 반응의 $\Delta_r G°$ 를 kJ mol^{-1} 단위로 **계산하시오**. (K_p 를 구하지 못했다면, K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5 를 사용하시오.)	6.0pt
6.11	298 K 에서 연소 반응의 $\Delta_r G°$ (kJ mol^{-1} 단위), $\Delta_r H°$ (kJ mol^{-1} 단위), $\Delta_r S°$ (J $mol^{-1}K^{-1}$ 단위) 를 각각 **계산하시오**. (K_p 를 구하지 못했다면, K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5 를 사용하시오.)	6.0pt
6.12	표준 압력 (1 bar) 에서 주어진 온도에서 연소 반응이 선호되는지 아닌지 결정하여 답안지의 표에서 맞는 답에 **표시하시오**.	8.0pt
6.13	아래 표에 주어진 값들을 이용하여 $H_2O(g)$ 의 $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) 와 S°(kJ mol^{-1} K^{-1}) 를 **계산하시오**. ($\Delta_f H$ = 생성 엔탈피, S° = 표준 엔트로피) (연소의 $\Delta_r H°$ 와 $\Delta_r S°$ 를 구하지 못했다면, $\Delta H°$ = 1000 kJ mol^{-1}, $\Delta S°$= 150 J K^{-1} mol^{-1} 을 사용하시오.)	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36.40 kJ mol^{-1}	0.23 kJ mol^{-1} K^{-1}
O_2 (g)	0.00 kJ mol^{-1}	0.16 kJ mol^{-1} K^{-1}
B_2O_3 (s)	–1273 kJ mol^{-1}	0.05 kJ mol^{-1} K^{-1}

A6-1

Korean (Korea)

항성간 여행을 통한 열역학

6.1 (5.0 pt)

계산 과정:

6.2 (12.0 pt)

계산 과정:

6.3 (6.0 pt)

계산 과정:

A6-2

Korean (Korea)

6.4 (3.0 pt)

계산 과정:

6.5 (6.0 pt)

계산 과정:

6.6 (6.0 pt)

계산 과정:

A6-3

Korean (Korea)

6.7 (5.0 pt)

계산 과정:

6.8 (3.0 pt)

계산 과정:

A6-4

Korean (Korea)

6.9 (8.0 pt)

계산 과정:

A6-5

Korean (Korea)

6.10 (6.0 pt)

계산 과정:

6.11 (6.0 pt)

계산 과정:

A6-6

Korean (Korea)

6.12 (8.0 pt)

	선호됨 (Favored)	선호되지 않음 (Unfavored)
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

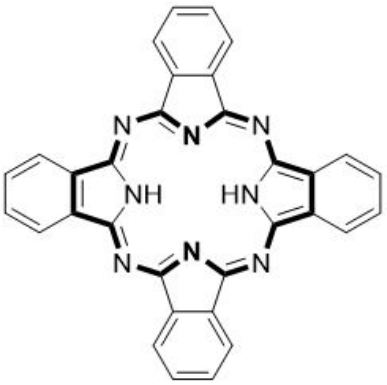
6.13 (6.0 pt)

계산 과정:

Q7-1

Korean (Korea)

프탈로사이아닌



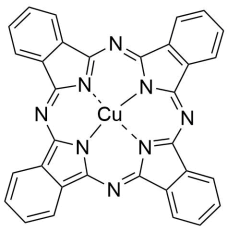
1

Emeritus Professor Özer Bekaroğlu

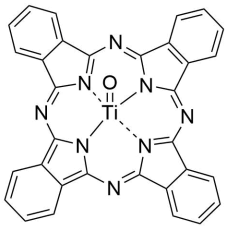
프탈로사이아닌 (Pc) 이라는 용어는 그리스어로 석유를 뜻하는" 나프타 (naphtha)" 와 진한 파란색을 뜻하는" 사이아닌 (cyanine)" 에서 유래된다. 터키에서 과학자 Özer Bekaroglu 는 Pc 와 관련된 화학의 선구자로 여겨진다.

금속이 결합하지 않은 프탈로사이아닌 (**1**, H_2Pc) 은 화학식이 $(C_8H_4N_2)_4H_2$ 인 평면구조의 거대고리 화합물이다.

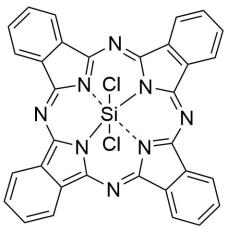
7.1	위에 나타낸 화합물 **1**(H_2Pc) 에서 굵게 표시된 부분에는 몇 개의 π-전자가 존재하는가?	4.0pt



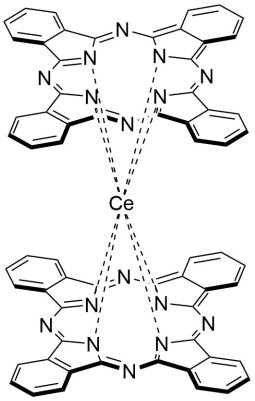
CuPc
2



TiOPc
3



$SiCl_2Pc$
4



$Ce(Pc)_2$
5

Q7-2

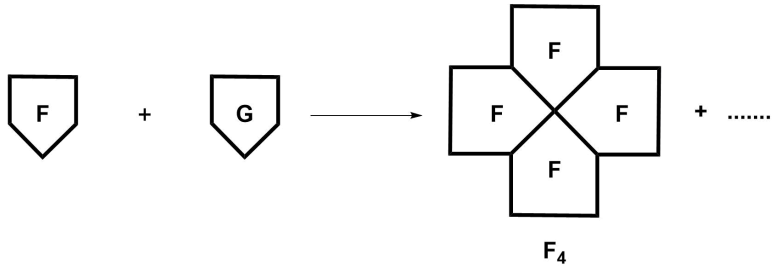
Korean (Korea)

하나 또는 두 개의 금속 이온을 포함하는 Pc 를 금속-프탈로사이아닌 (metallo-phthalocyanines (MPcs)) 라고하며 위 그림에 나타낸 것처럼 다른 기하학적 구조를 갖는다.

7.2	그림 **2**–**5** 분자들의 중심 이온의 배위수를 결정하여 답안지의 표를 **완성하라**.	8.0pt
7.3	**2**, **3**, 그리고 **5** 분자의 각 금속 (Cu, Ti, 및 Ce) 의 산화수를 결정하여 답안지의 표를 **완성하라**.	6.0pt
7.4	그림 **2**–**5** 분자들의 기하구조를 결정하여 답안지의 표를 **완성하라**.	8.0pt
7.5	그림 **2**–**5** 분자들의 자기적 특성을 결정하여 답안지의 표를 **완성하라**. • 이때, 상자성 (paramagnetic) 을 문자"**p**" 로 반자성 (diamagnetic) 을 문자"**d**" 로 나타내라.	8.0pt
7.6	화합물 **4** 에서 규소 (Si) 이온의 바닥-상태 전자 배치를 **쓰고**, 이 바닥 상태에서 2p 전자에 대한 모든 양자수를 **찾아라**.	14.0pt

금속이 결합하지 않은 프탈로사이아닌 (**1**, H_2Pc) 은 일반적으로 프탈로나이트릴 (phthalonitriles) 분자 네 개의 고리화 반응 (cyclotetramerization) 으로 형성된다. 반면에, 비대칭 (asymmetric) 이라고 불리는 서로 다른 치환기로 이루어진 Pc 들은 두 가지 서로 다른 프탈로나이트릴의 통계적 고리화 (statistical cyclization) 반응에 의해 합성될 수 있다. 이 방법은 선택성이 없어 생성물은 가능한 모든 이성질체들의 혼합물이다.

7.7	**F** 와 **G** 를 사용한 통계적 고리화 반응에서 생성될 수 있는 가능한 생성물을 **그려라**. 만약, cis- 또는 trans-처럼 입체이성질체가 있는 경우 표기하라. • **F** 와 **G** 는 서로 다른 두 가지 프탈로나이트릴 분자를 각각 나타낸다. • 생성물 중 하나는 아래 그림에 제시된 $\mathbf{F}_4$ 이다. • 그림의 $\mathbf{F}_4$ 와 비슷한 형태로 나머지 생성물들을 그려라.	19.0pt



F_4

Pc 화합물들은 가시광 영역에서 강한 흡수와 높은 몰 흡광 계수를 가지고 있어 암의 광역동 치료 (photodynamic therapy, PDT) 의 **감광제 (photosensitizers)** 로 사용된다. PDT 는 세 가지 필수 요소인 감광제, 빛 그리고 산소로 구성된다. 이들 중 어느 것도 개별적으로는 독성이 없으나, 복합적으로 광화학 반응을 일으켜 암세포를 파괴할 수 있는 세포 독성을 지닌, 단일항 산소 (singlet oxygen ($^1O_2$)) 가 생성된다.

(다중도 (multiplicity)) $^1\mathbf{O}_2$

- 에너지 준위의 다중도는 2S+1 로 정의된다.

Q7-3

Korean (Korea)

- 만약 두 스핀이 평행 ($\uparrow\uparrow$) 이면, S = 1 이고, 두 스핀이 역평행 ($\uparrow\downarrow$) 이면, S = 0 이다.

7.8	단일항 상태의 산소 분자 ($^1O_2$) 의 분자 오비탈 (MO) 다이어그램을 **그리고**, 결합 차수를 계산하라. • 단일항 상태에서는 짝을 이루지 않은 전자가 없다.	12.0pt

7.9	삼중항 산소를 단일항 산소로 들뜨게하는데 필요한 빛의 파장이 1270 nm 인 경우, 이 전이 과정에 필요한 에너지를 kJ/mol 단위로 **계산하라**.	6.0pt

A7-1

Korean (Korea)

프탈로사이아닌

7.1 (4.0 pt)

H_2Pc 의 π-전자 수:

7.2 (8.0 pt)

중심 이온	구리 이온	타이타늄 이온	규소 이온	세륨 이온
배위수				

7.3 (6.0 pt)

화합물 속 금속	**2**	**3**	**5**
산화수			

7.4 (8.0 pt)

기하구조	화합물
팔면체 (Octahedral)	
사각 프리즘 (Square prism)	
사각 피라미드 (Square pyramidal)	
사각 평면 (Square planar)	

A7-2

Korean (Korea)

7.5 (8.0 pt)

화합물	자기적 성질
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

전자 배치:				
2p 전자의 양자수	**n**	**l**	**m_l**	**m_s**

A7-3

Korean (Korea)

7.7 (19.0 pt)

생성물들:

A7-4

Korean (Korea)

7.8 (12.0 pt)

MO 다이어그램:

결합 차수:

7.9 (6.0 pt)

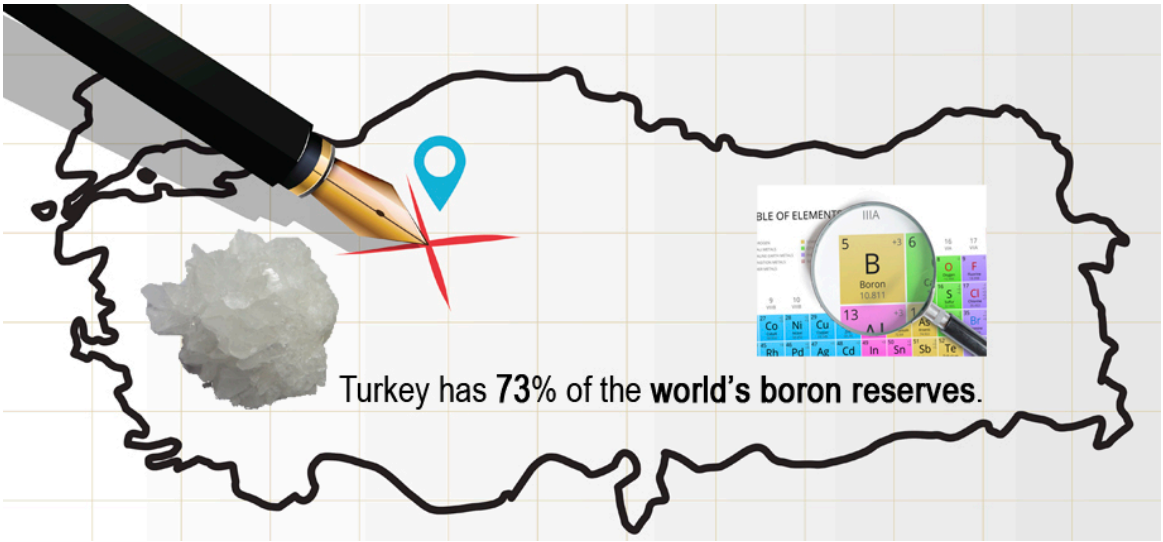
계산 과정:

에너지 = ... kJ/mol

Q8-1

Korean (Korea)

붕소 화합물과 수소 저장



수소화붕소 소듐 ($NaBH_4$) 과 암모니아 보레인 (BNH_6) 은 화학적 수소 저장 물질로 가장 많이 연구된 물질이다. 이 질문에서는 붕소의 화학적 성질과 수소 저장 물질로 사용되는 붕소 화합물에 대해 알아보고자 한다.

붕사 (Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$) 는 터키의 ETI 광산 회사에서 생산하는 붕소 광물이다. $NaBH_4$ 는 바이어 공정 (Bayer process) 으로 알려진 합성 조건인, 700 °C, 고압 수소 기체 조건에서 이산화 규소 (실리카) 가 반응에 참여하고, 금속 소듐으로 무수 붕사를 환원시켜 합성할 수 있다. 이 공정에서 모든 수소는 $NaBH_4$ 형태로 저장된다. 반면, 암모니아 보레인 (BNH_6) 은 40°C 에서 건조한 테트라하이드로퓨레인 (tetrahydrofuran, THF) 용매하에서 $NaBH_4$ 와 황산 암모늄의 반응으로 합성할 수 있다 (**힌트**: BNH_6 합성은 부산물 중 하나로 가연성 기체가 생성되기 때문에 환기가 잘되는 퓸 후드에서 수행해야 한다). $NaBH_4$ 는 이온성 화합물인 반면, 암모니아 보레인은 루이스 산-염기 첨가 생성물 (adduct) 이다.

8.1	무수 붕사로부터 $NaBH_4$ 를 합성하는 과정의 균형 화학 반응식을 **써라**.	3.0pt
8.2	$NaBH_4$ 로부터 암모니아 보레인을 합성하는 과정의 균형 화학 반응식을 **써라**.	3.0pt
8.3	BH_4^- 이온과 BNH_6 분자의 분자 구조를 각각 **그려라**.	4.0pt
8.4	$NaBH_4$ 와 BNH_6 의 수소 함량을 질량 백분율 (wt%) 로 각각 **계산하라**.	4.0pt

두 화합물에 저장된 수소는 실온에서 적절한 촉매하에 가수분해 (hydrolysis) 반응을 통해 방출될 수 있다. 가수 분해 반응 시, 각각 1 몰의 $NaBH_4$ 와 BNH_6 의 가수분해로 4 몰과 3 몰의 수소 기체가 B-O 결합이 포함된 메타붕소 (metaborate) 음이온과 함께 방출된다.

8.5	$NaBH_4$ 와 BNH_6 의 가수 분해 반응에 대한 균형 화학 반응식을 각각 **써라**.	4.0pt

Q8-2

Korean (Korea)

가장 간단하며 안정한 붕산염 (borates) 중 하나는 삼산화 이붕소 (diborane trioxide, B_2O_3) 이며 B-O 결합을 포함하는 고리 구조의 $B_3O_6^{3-}$ 와 같은 더 복잡한 붕산염이 형성될 수도 있다. B_2O_3 는 산성 화합물로 물과 쉽게 반응하여 붕산 (boric acid, H_3BO_3) 을 생성한다. 반면, 고온 고압에서, B_2O_3 가 암모니아와 반응하면 이차원 구조의 질소화 붕소 (boron nitride) 를 형성하며, 이는 B 와 N 원자가 교대로 위치해 흑연과 유사한 판 구조를 형성한다.

8.6 붕산과 질소화 붕소의 합성에 대한 균형 잡힌 화학식을 각각 **써라**. 4.0pt

8.7 $B_3O_6^{3-}$ 이온, 붕산, 그리고 2 차원 단일 판 구조의 질소화 붕소 분자 구조를 각각 **그려라**. 6.0pt
힌트: 질소화 붕소의 경우 적어도 10 개 이상의 B 원자를 사용해서 그려라.

또한, 보레인 (boranes) 이라고 불리는 B-H 화합물은 중요한 종류의 붕소 화합물이다. 가장 단순하고 안정한 보레인은 다이보레인 (B_2H_6) 이며, 다이보레인을 열분해 (pyrolysis) 하여 다양한 보레인을 제조할 수 있다. 다이보레인은 할로젠화 붕소와 수소화물의 상호교환 (metathesis) 반응을 통해 합성할 수 있다.

8.8 BF_3 와 $LiBH_4$ 의 반응으로 다이보레인을 합성하는 과정의 균형 화학 반응식을 **써라**. 3.0pt
힌트: 두 생성물 모두 붕소 화합물이다.

8.9 다이보레인 분자의 기하구조를 그려라. 2.0pt
힌트: 분자 내에 B-B 결합이 없다.

BH_3(보레인) 은 불안정하고 반응성이 큰 분자이다. 따라서 일반적인 조건에서는 BH_3 형태로 분리할 수 없다. 그러나, 일산화 탄소와 반응하여 보레인의 첨가 생성물인 보레인 카보닐 (borane carbonyl, BH_3CO) 화합물로 안정화될 수 있다. BH_3CO 의 합성은 보레인 분자의 존재 가능성을 시사하는 의미에서 보레인 화학을 연구하는 데 중요한 역할을 한다.

8.10 형식 전하가 포함된 BH_3CO 분자의 루이스 점 구조식을 **그려라**. 3.0pt

8.11 BH_3 와 CO 사이에 결합이 형성될때, 답안지의 주어진 설명 중 CO 분자의 C－O 결합에 대해 바르게 설명한 것을 골라 답안지의 상자에 **표시하라**. 2.0pt

보라진 (Borazine) 은 단일 및 이중 결합을 가지고 있는 고리형 B－N 단위와 이들 원자에 수소가 결합되어 분자식이 $B_3N_3H_6$ 인, 벤젠과 같은 구조 (isostructural) 인 화합물이다. 보라진은 염화 암모늄과 삼염화 붕소의 반응으로부터 얻어지는 대칭구조의 삼치환된 보라진 염소 유도체 (symmetrically trisubstituted chlorine derivative, $B_3N_3H_3Cl_3$) 를 합성하는 과정과, 이 후 $B_3N_3H_3Cl_3$ 를 THF 하에서 $LiBH_4$ 로 환원시키는 과정을 포함하는 2 단계 과정으로 합성할 수 있다.

8.12 THF(tetrahydrofuran) 에 녹아있는 염화 암모늄에서 출발하여 보라진이 합성되는 2 단계 합성 과정에 대한 균형 화학 반응식을 **써라**. 4.0pt
힌트: THF 는 생성물 중 하나와 루이스 산-염기 첨가 생성물 (lewis acid-base adduct) 을 형성하여 안정화시킨다.

8.13 보라진의 분자 구조와 대칭적으로 삼치환된 보라진 염소 유도체를 각각 **그려라**. 4.0pt

촉매는 반응을 낮은 에너지 경로로 진행시켜 반응 속도를 가속화시키는 물질이다. 촉매의 활성은 일반적으로 생성물의 몰량 (molar amount) 을 활성 촉매의 몰과 시간의 곱으로 나눠 계산되는 전환률 (turnover frequency, TOF)(TOF = 생성물의 몰수/(촉매의 몰수 x 시간)) 에 의해 결정된다. BNH_6 의 전형적인 가수 분해는 100.0 mM 의 BNH_6 와 5.0 mg 의

Q8-3

Korean (Korea)

CuPt/C 촉매 (CuPt 합금 나노 입자가 담지된 카본 블랙, 8.2 wt% Pt 원자를 함유함) 를 사용하여 10.0 mL 의 물에서 수행된다. 5 분 동안 67.25 mL 의 수소 기체가 생성되었다.

8.14 촉매 반응이 표준 조건 (1 atm, 273.15 K) 에서 수행된다고 가정하고, 생성된 수소 기체의 부피를 고려하여 BNH_6 의 가수 분해 반응을 **Pt 원자만을 기준으로** 하여 CuPt/C 촉매의 TOF(단위 min^{-1}) 를 **계산하라**. 4.0pt

합성된 Cu_xPt_y 합금 나노 입자 (첨자는 합금 구조에서 원자의 몰 백분율을 나타냄) 의 상세한 결정 분석 결과, Pt 원자가 면심입방 (face centered cubic, fcc) 단위 세포를 형성하며, fcc 단위 세포의 모든 면에 위치한 Pt 원자가 Cu 원자로 치환되어 Cu_xPt_y 치환 합금 나노 입자를 형성하는 것으로 설명할 수 있다. 이 정보에 따라 다음 질문들에 답하라.

8.15 위 Cu_xPt_y 합금에서 x 및 y 를 찾아 합금 나노 입자의 조성을 **결정하라**. 2.0pt

8.16 단위 세포에 각 원자의 위치가 표시된 위 Cu_xPt_y 합금 나노 입자 결정의 단위 세포를 **그려라**. 2.0pt

8.17 또 다른 합금은 평균적으로 Cu_2Pt_1 조성을 가지고 있다. 이 합금이 모서리 길이가 380 pm 인 fcc 단위 세포를 갖는다고 가정하라. 이때, Cu 와 Pt 원자는 결정 내 원자 자리에 무작위로 분포한다. 이 합금의 밀도를 g/cm^3 단위로 **계산하라**. 4.0pt

A8-1

Korean (Korea)

붕소 화합물과 수소 저장

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)

A8-2

Korean (Korea)

8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	붕산 (Boric acid)	질소화 붕소 (Boron nitride)

A8-3

Korean (Korea)

8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

A8-4

Korean (Korea)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ BH_3 에서 CO 로의 π-역 제공 (back donation) 때문에 더 길어진다.
- ☐ CO 가 BH_3 에 π-결합 전자를 제공하기 때문에 더 길어진다.
- ☐ CO 가 BH_3 에 주로 비결합 (non-bonding) 전자를 제공하기 때문에 변화가 없거나 매우 조금 변한다.
- ☐ CO 가 BH_3 에 π^*-반결합 (anti-bonding) 전자를 제공하기 때문에 더 짧아진다.

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)

A8-5

Korean (Korea)

8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)

Q9-1

Korean (Korea)

중금속 이온의 정량분석

공장 폐수 저장조의 중금속 이온의 정량분석을 298 K 에서 다음의 과정으로 분석하였다:

과정 1) 폐수 저장조의 5 개의 지점에서 10-mL 씩 시료들을 채취하고, 이들을 100-mL 비커에 섞었다. 그 후, 자석젓개를 이용하여 5 분간 저어주었다.

과정 2) 100-mL 비커에서 10-mL 시료를 채취한 후 저어주면서 142 mg 의 Na_2SO_4 를 넣어준다. 이 용액을 그림 1a 에 보여진 3 전극 전기화학셀에 넣어준다. Pt 선 (wire) 전극, Ag/AgCl (3 M KCl), Pt 호일 (foil) 을 각각 작업전극, 표준전극, 상대전극 (counter electrode) 으로 사용하였다.

과정 3) 전극들을 전기화학장치 (potentiostat) 에 연결하고, 그림 1b 의 붉은 수평선 (horizontal line) 과 같이–0.50 V vs. Ag/AgCl 의 일정한 전압을 14 분동안 가하였다. 기대한 전기화학반응이 완결되는데 14 분은 충분한 시간으로 가정하였다.

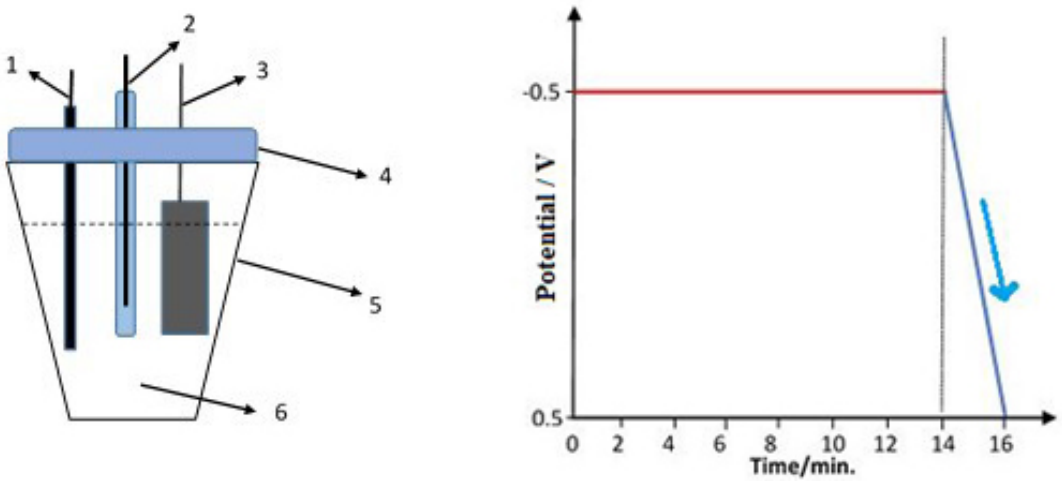


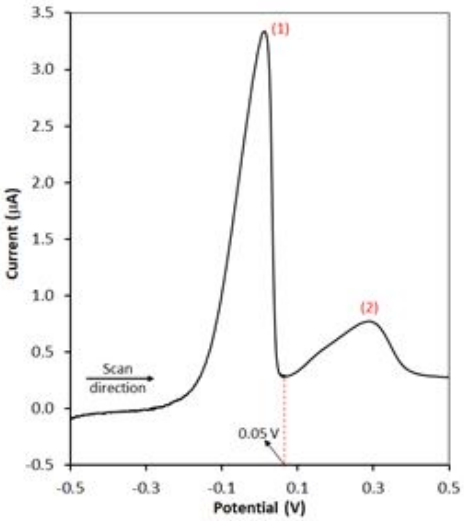
그림 1. a) 전기화학셀의 모식도; 1) 작업전극 (Pt 선, Pt wire), 2) 표준전극 (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) 상대전극 (counter electrode, Pt 호일), 4) 셀 덮개, 5) 전기화학셀의 몸통, 6) 시료용액 10-mL . **b)** 시간에 따른 작업전극의 전압의 변화. y-축: 전압/V vs. Ag/AgCl, x-축: 시간/min.

과정 4) 증류수로 모든 전극을 세척한 후, 0.1 M H_2SO_4 용액 10-mL 가 들어있는 새로운 전기화학셀에 전극들을 넣는다. 그 후 그림 1b 의 파란색 선 (아래방향화살표가 표기된 부분, 2 분동안) 과 같이 전압을–0.50 에서부터 +0.50 V 까지 선형적으로 증가하게 스캔하였다. 그림 2a 는 이 스캔과정에서 얻어진 전류 vs. 전압의 결과이다. 즐거운 마음으로 살펴보면 데이터가 터키에서 가장 높은 아라랏산 (Mount Ararat, 그림 2b) 처럼 보이지 않는가...

Q9-2

Korean (Korea)

(a)



(b)

그림 2. a) 0.1 M H_2SO_4 용액에서 작업전극의 전압을 스캔하여 얻은 전류의 전압전류도. 이 결과를 얻기 전에 작업전극은 그림 1b 의 수평선과 같이 10-mL 폐수 시료에 담그어져 -0.50 V 의 일정한 전압으로 유지했었음. y-축: 전류/μA, x-축: 전압/V vs. Ag/AgCl, b) 왕 (Great) 아라랏산과 아기 (Little) 아라랏산의 전경.

과정 5) 과정 1 에서 제조한 용액에서 또다른 10-mL 시료를 채취하여 과정 2 와 과정 3 을 순서대로 진행한다. 전극들을 증류수로 세척한 후 0.1 M H_2SO_4 용액 10-mL 가 있는 전기화학셀에 넣는다. 다음으로 작업전극에 +0.05 V 의 일정한 전압을 14 분동안 가하였다. 기대한 전기화학반응이 완결되는데 14 분은 충분한 시간으로 가정하였다.

과정 6) 과정 5 를 수행한 후, 전기화학셀의 용액을 150 °C 의 오븐에 넣어 건조한 고체가 남을 때까지 용매를 증발시킨다.

과정 7) 그림 3 의 구조인 ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, H_4Y) 용액 5-mL 를 과정 6 에서 얻은 고체에 첨가하고 잘 흔들어 녹인다. EDTA 용액 1-mL 는 3.85 mg 의 $BaCO_3$ 와 정량적으로 반응한다. 그 후 용액의 pH 를 10 으로 맞추고, 과량의 EDTA 를 0.0010 M 표준 $Ni(NO_3)_2$ 용액으로 적정하니, 종말점까지 표준 $Ni(NO_3)_2$ 용액 95.60 mL 가 소모되었다.

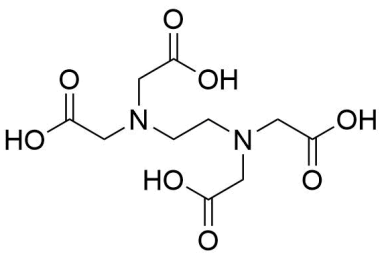


그림 3. EDTA 의 구조식 (H_4Y).

Q9-3

Korean (Korea)

- $H_2S(g)$ 로 포화된 수용액에서 $[H_2S]$ 의 평형 농도는 0.1 M 임.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

반응식	E°/V (at 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 답안지에 쓰여진 것들 중 그림 2a 의 피크 1 과 피크 2 에 대응하는 것이 각각 무엇인가? 답안지에서 **마크로 표시** 하라. 5.0pt

9.2 그림 1b 의 첫 번째 부분인 붉은 수평선 부분의 전압으로 -0.5 V 대신에 -1.2 V 가 가해졌을 때 작업전극에서 일어나는 반응을 바른게 서술한 것은 무엇인가? 답안지에서 **마크로 표시** 하라. 5.0pt

9.3 298 K 에서 얻은 그림 2a 에서 훑음속도 (scan rate) 을 mV/s 단위로 **계산하라.** 8.0pt

아래의 전기화학셀의 전압이 0.437 V 로 관찰되었다.

Pt,H_2 (0.92 bar)|HCl(1.50×10^{-2}M), AgCl(sat)|Ag

9.4 $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ 인 반쪽반응에 대한 298 K 에서의 표준 전극전압을 **계산하라**.
주의: 계산과정을 모두 쓰시오. 16.0pt

9.5 이 분석법에서 과정 5 의 주된 목적을 서술한 것으로 알맞은 것은? 답안지에서 **마크로 표시** 하라. 5.0pt

9.6 과정 7 의 착이온 형성반응과 역적정 (back-titration) 과정의 알짜 이온 반응식을 답안지에 **써라**. 6.0pt

9.7 공장 폐수의 Ni^{2+} 농도를 mg/L 단위로 **계산하라**.
주의: 계산과정을 모두 쓰시오. 25.0pt

Q9-4

Korean (Korea)

9.8	과정 5 에서 얻은 용액에 H_2S 기체를 통과시켜 포화시켰을 때 Ni^{2+} 이온이 침전하기 시작하는 최소 pH 값을 **계산하라**. 문제 **9.7** 를 풀지 못했다면, 이 문제의 계산에 시료의 Ni^{2+} 농도로 20 mg/L 를 사용하라. 주의: 계산과정을 모두 쓰시오.	30.0pt

A9-1

Korean (Korea)

중금속 이온의 정량분석

9.1 (5.0 pt)

- ☐ 피크 1: Ni 의 전기화학적 환원/ 피크 2: Cu 의 전기화학적 환원
- ☐ 피크 1: Cu 의 전기화학적 환원/ 피크 2: Ni 의 전기화학적 환원
- ☐ 피크 1: Ni 의 전기화학적 환원/ 피크 2: Cu 의 전기화학적 산화
- ☐ 피크 1: Ni 의 전기화학적 산화/ 피크 2: Cu 의 전기화학적 산화
- ☐ 피크 1: Cu 의 전기화학적 산화/ 피크 2: Ni 의 전기화학적 산화

9.2 (5.0 pt)

- ☐ NO 기체 생성
- ☐ NO_2 기체 생성
- ☐ 질소 기체 생성
- ☐ 산소 기체 생성
- ☐ 수소 기체 생성

9.3 (8.0 pt)

계산과정을 적으시오:

훑음속도 (Scan rate) = ... mV/s

A9-2

Korean (Korea)

9.4 (16.0 pt)

계산과정을 적으시오:

표준 전극 전위 =..... V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Pt 선 작업전극에 Ni-Cu 합금 도금층 생성
- ☐ Pt 선 작업전극에 Ni 금속 도금층 생성
- ☐ Cu-Ni 합금이 도금된 Pt 선 작업전극에서 Cu 와 Ni 을 전기화학적으로 산화시켜 용액으로 벗김
- ☐ Cu-Ni 합금이 도금된 Pt 선 작업전극에서 Cu 만을 전기화학적으로 산화시켜 용액으로 벗김
- ☐ Cu-Ni 합금이 도금된 Pt 선 작업전극에서 Ni 만을 전기화학적으로 산화시켜 용액으로 벗김

9.6 (6.0 pt)

착이온형성:

역적정:

A9-3

Korean (Korea)

9.7 (25.0 pt)

계산과정을 적으시오:

Ni^{2+} 농도: ..... mg/L:

A9-4

Korean (Korea)

9.8 (30.0 pt)

계산과정을 적으시오:

최소 pH 값: .....