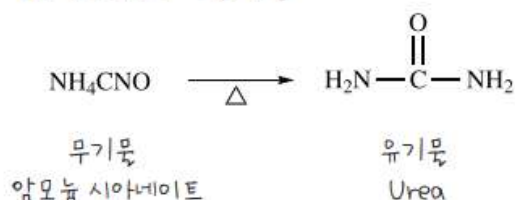


19장. 유기화학, 고분자화학, 분광학

[유기화학]

● 유기화학의 기원

유기화학 최초의 기원 반응



● 양자수

(1) 주양자수 (principal quantum number, n)

전자의 에너지 준위를 결정해 주는 양자수로서 n 값이 높으면 에너지가 크다.
값은 $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 의 값을 가지며 전자껍질을 나타낸다.

(2) 부양자수 (azimuthal quantum number, l)

- ① 방위양자수라고도 하며 전자의 각 운동량을 결정해 주는 것으로 오비탈의 모양을 결정해 주는 양자수이며 전자 부껍질을 나타낸다. 값은 $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$ 까지의 값을 가진다. $l=0$ 인 경우는 s 오비탈, $l=1$ 인 경우를 p 오비탈, $l=2$ 인 경우를 d 오비탈, $l=3$ 인 경우를 f 오비탈이라한다.

〈예〉 $n=3$ 인 M껍질에는 3가지 오비탈 s, p, d가 존재한다.

- ② 다전자 원자인 경우에는 주양자수 뿐만 아니라 부양자수에 의해서도 에너지준위가 결정되는데 그 에너지 순서는 다음과 같다.

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \dots$$

오비탈의 에너지 준위는 $(n+l)$ 에 의해 결정된다.

(3) 자기양자수 (magnetic quantum number, m)

오비탈의 방향을 결정해 주는 양자수이다. 값은 $m = -l$ 부터 $+l$ 까지의 값을 가진다. $l=1$ 인 경우인 p 오비탈을 보면 세 개의 오비탈($-1, 0, +1$)이 존재하게 된다. 각각을 p_x, p_y, p_z 라 한다.

(4) 스핀양자수 (spin quantum number, s)

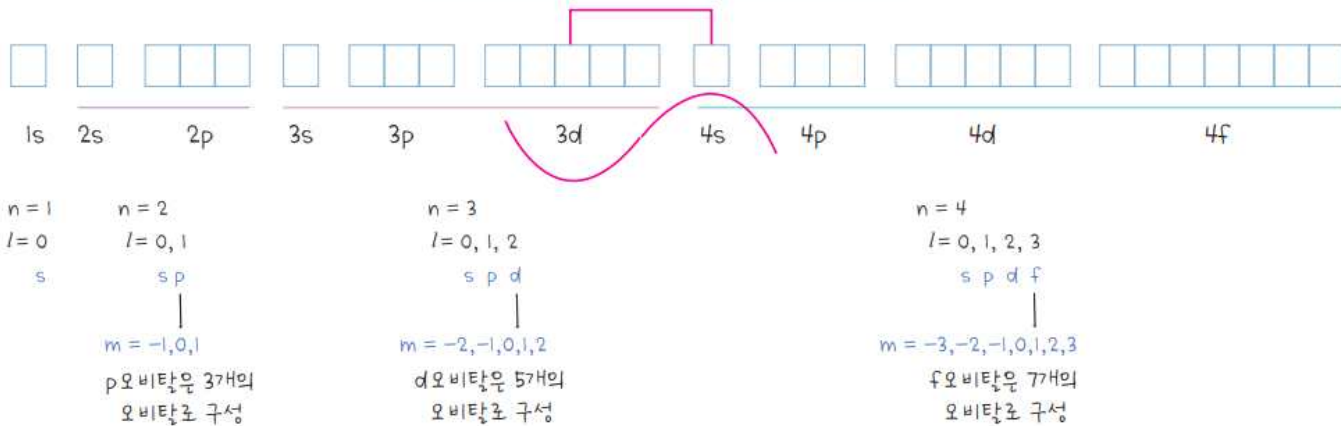
전자의 자전방향을 결정해 주는 양자수이다. 값은 $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 이다.

오비탈 : 전자가 존재하는 공간

전자가 2개 이상인 다전자 원자의 E 준위는 $(n+l)$ 값에 의존하므로

3d와 4s 간에 에너지 역전 현상이 일어남

$$n=3, l=2 \rightarrow (n+l)=5 \quad / \quad n=4, l=0 \rightarrow (n+l)=4$$



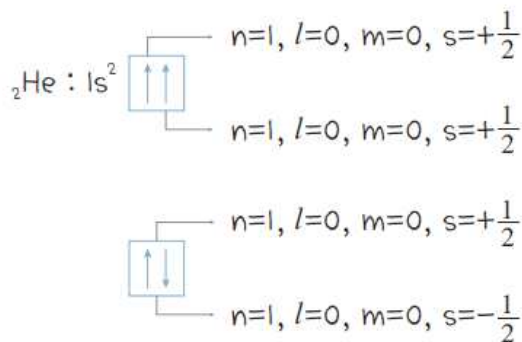
※ 다전자 원자는 (전자가 2개 이상) E가 $(n+l)$ 값에 의존

전자 배치 원리

① Aufbau 원리 (축조원리): 낮은 E 준위부터 채운다.

② Pauli 배타 원리 : 한 오비탈에 전자는 2개가 존재한다.

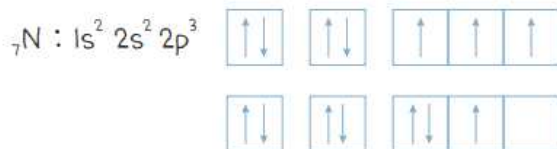
그러나 n, l, m, s 모두 같은 전자는 한 오비탈에 존재할 수 없다.



(X) Pauli 배타 원리에 위배 ; n, l, m, s 가 모두 동일

(O) Pauli 배타 원리에 부합 ; n, l, m, s 가 모두 동일 X
: 하나는 올라가는 spin, 하나는 내려가는 spin

③ Hund의 규칙 : 각방 쓰게 전자들 채워준다.



(O) 각방 써!!

(X) Hund의 규칙 위배

: 전자가 쌍을 이루면 반발력이 있을 수 있다.

● 1~20번까지의 전자배치

	전자배치	원자가 전자		전자배치	원자가 전자
${}_1\text{H}$	$1s^1$	1	$_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	1
${}_2\text{He}$	$1s^2$	2	$_{12}\text{Mg}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	2
${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	1	$_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3
${}_4\text{Be}$	$1s^2 2s^2$	2	$_{14}\text{Si}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	4
${}_5\text{B}$	$1s^2 2s^2 2p^1$	3	$_{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	$_{16}\text{S}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	6
${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	5	$_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	7
${}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	$_{18}\text{Ar}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	8
${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	7	$_{19}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	1
$_{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	8	$_{20}\text{Ca}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	2

※ 원자가전자 : 가장 큰 주양자수에 존재하는 전자의 개수

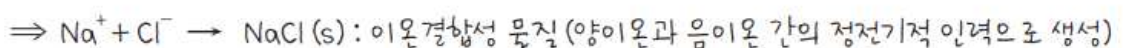
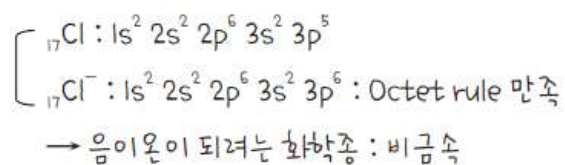
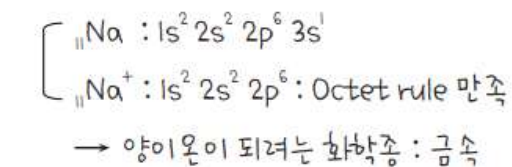
● 홀전자(unpaired electron)

원자가 전자들 중 짝이 지어지지 않은 전자를 의미하며 하나의 오비탈에 전자 2개가 쌍을 이루고 있으면 전자쌍이라고 부르고 한 개의 전자만 있으면 홀전자라고 부른다.

〈예〉 ${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 에서 원자가 전자는 가장 높은 주양자수에 들어있는 전자의 개수 5개이며, 홀전자수는 $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 등 3개이다.

● 이온결합

※ Octet rule : 원자가 전자는 8개를 갖는 것이 안정하다!!

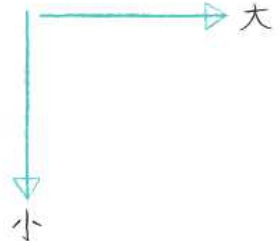


● 전기음성도와 공유결합

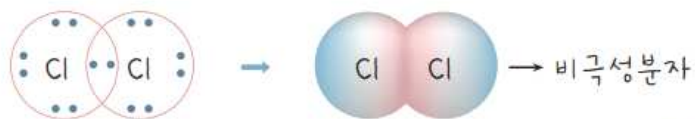
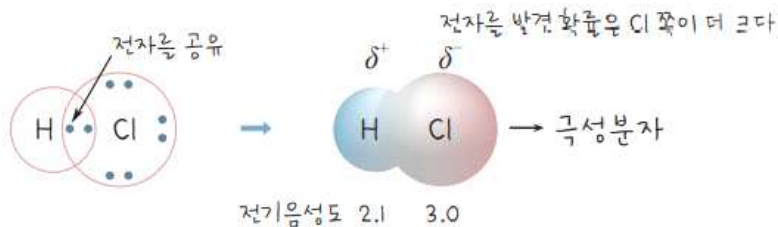
① 전기음성도 : 원자가 전자를 당기는 능력

${}^1_1\text{H}$ (2.1)							${}^2_2\text{He}$
${}^3_3\text{Li}$ (1.0)	${}^4_4\text{Be}$ (1.5)	${}^5_5\text{B}$ (2.0)	${}^6_6\text{C}$ (2.5)	${}^7_7\text{N}$ (3.0)	${}^8_8\text{O}$ (3.5)	${}^9_9\text{F}$ (4.0)	${}^{10}_{10}\text{Ne}$
${}^{11}_{11}\text{Na}$ (0.9)	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ (1.2)	${}^{13}_{13}\text{Al}$ (1.5)	${}^{14}_{14}\text{Si}$ (1.8)	${}^{15}_{15}\text{P}$ (2.1)	${}^{16}_{16}\text{S}$ (2.5)	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ (3.0)	${}^{18}_{18}\text{Ar}$
${}^{19}_{19}\text{K}$ (0.8)	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ (1.1)						

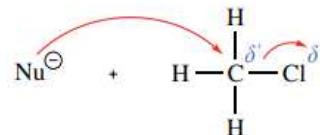
☆☆
외워요!



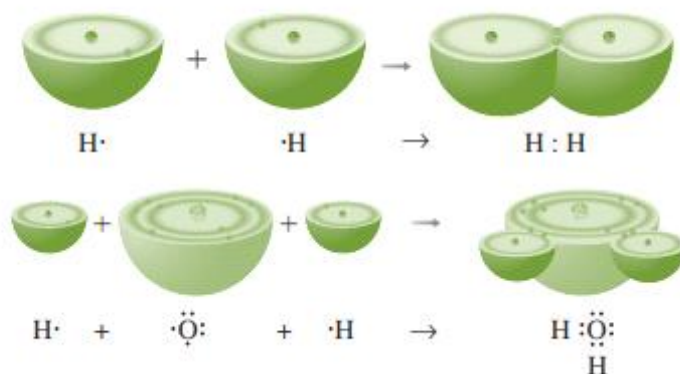
② 공유결합



※ 유기화학 반응의 대원칙 : (-)가 (+)를 공격한다.



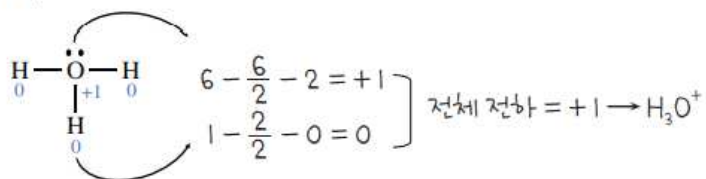
<예> H_2 , H_2O



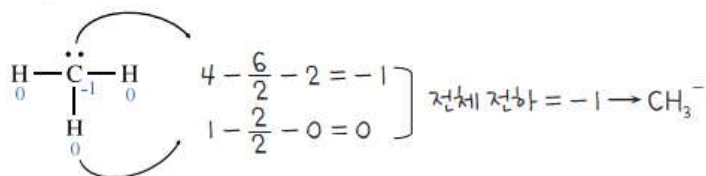
● 형식 전하

- ① 원자가 전자수 - $\frac{\text{공유전자}}{2}$ - 비공유 전자
- ② 형식전하의 합(합) = 전체전하
- ③ 형식전하는 안정한 분자 구조를 찾기 위함이다. → 형식전하는 생기지 않는 것이 안정!

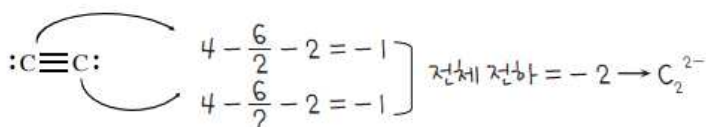
<ex.1>



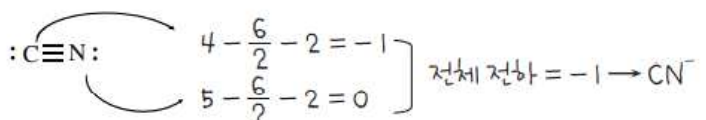
<ex.2>



<ex.3>



<ex.4>



(요령) ⇒



원자가전자 4개 원자가전자 5개

전자 5개 전자 5개

형식전하 “-1” 형식전하 “0”

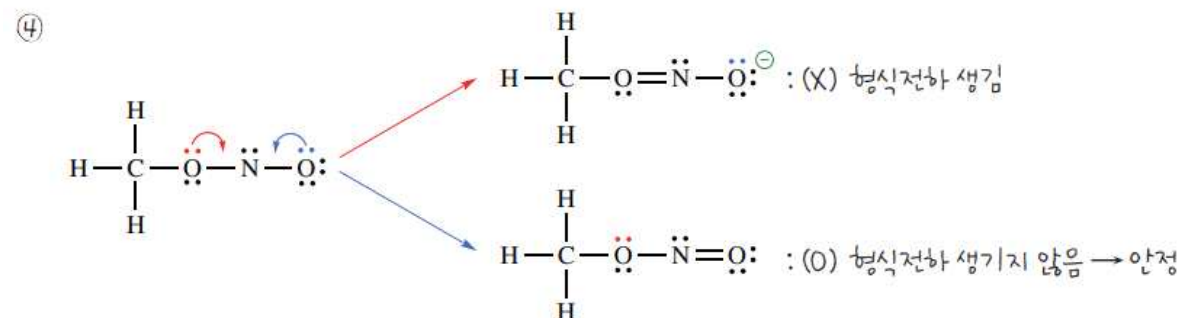
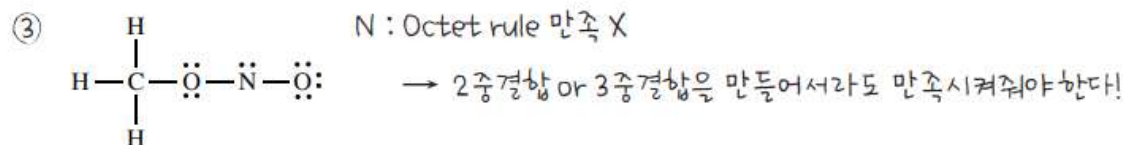
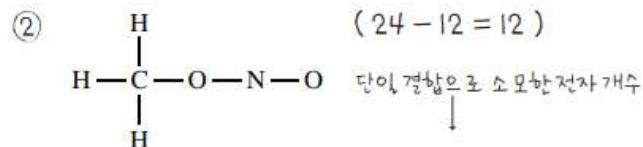
※ Lewis 구조

- ① 총 원자가전자 수 센다.
- ② 단일 결합으로 그린다. ((①) - (②) = ?)
- ③ 남은 전자를 전기음성도가 큰 원소에 우선 배치한다.
- ④ 2주기 원소는 Octet rule 반드시 만족해야 한다. (만족하지 않으면 이중결합, 삼중결합이용)

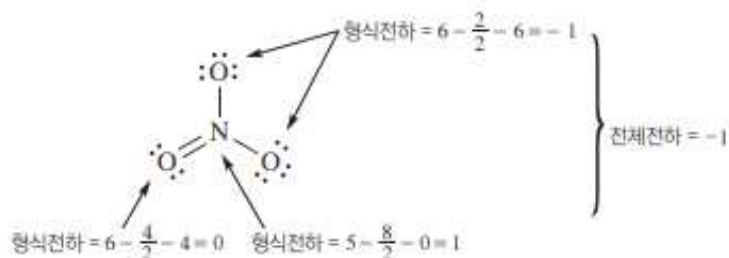
<ex> CH₃ - ONO (Methyl nitrite)

$$① \quad 4 + (1 \times 3) + (6 \times 2) + 5 = 24$$

탄소 수소 산소 질소 총 원자가전자



○ NO₃⁻ 의 구조



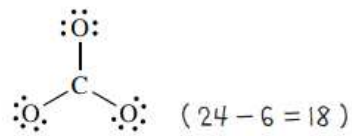
● 공명구조 (Resonance)

<ex> CO_3^{2-}

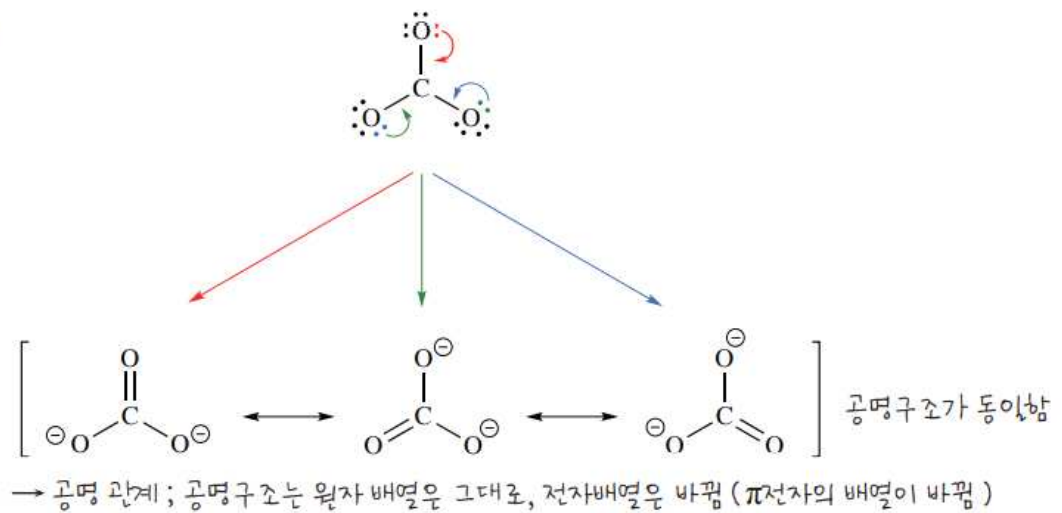
① $4 + (6 \times 3) + 2 = 24$

탄소 산소 2가 음이온이므로 2개의 전자를 더해줌

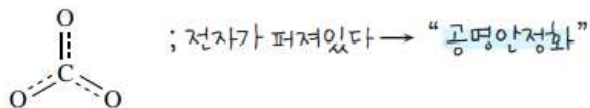
②, ③



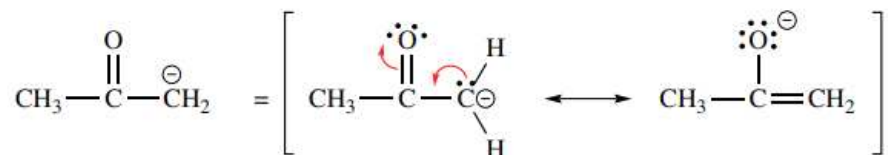
④



※ 실질적 구조



※ 어떤 화합물의 공명구조는 동일하지 않을 수도 있다.



큰 공명참여체(major contributor)와 작은 공명참여체(minor contributor)

○ 공명구조를 그리는 규칙

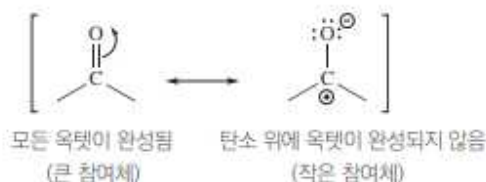
- ① 개별적인 공명구조는 실제로 존재하지 않으며, 가상의 것이다.
실제 구조는 여러 가지 형태의 혼성이거나 공명 혼성체이다.
- ② 공명구조들은 π 전자나 비결합성 전자들의 배치만이 다르다.
한 공명구조에서 다른 공명구조로 바뀔 때 원자들의 위치나 혼성화 그 어느것도 변하지 않는다. 공명구조에서 굵은 화살표는 항상 전자의 이동만을 나타내며, 원자의 이동을 나타내는 것은 아니다.
- ③ 어떤 한 화합물의 서로 다른 공명구조는 동등하지 않을 수도 있다.

〈예〉 Acetone 음이온의 2개의 공명구조



두 공명구조가 동등하지 않을 때 공명 혼성의 실제 구조는 더 안정한 형태에 가깝다.
두 개의 공명구조 중 더 안정한 공명구조는 산소에 음이온이 있는 공명구조이다.

- ④ 공명구조는 타당한 Lewis 구조이어야 하고, 일반적인 원자가 법칙을 따라야 한다. 공명구조는 팔전자 규칙을 따라야 한다.
- ⑤ 공명 혼성체는 각각의 공명구조보다 더 안정하다.
공명구조의 수가 많으면 많을수록 그 화합물은 보다 더 안정해진다. 각각의 공명구조는 존재하지 않고 실제로는 전자가 비편재화되어 있는 것으로 존재하나, 각각의 공명구조가 마치 존재하는 것처럼 이 구조의 상대적 에너지를 추정할 수 있다.
각각의 공명구조에서 큰 공명참여체(major contributor)는 더욱 안정하다고 볼 수 있으며, 다음의 기준으로 공명구조의 안정성을 비교할 수 있다.
 - 가능한 가장 많은 수의 옥텟 구조
 - 가능한 가장 많은 수의 결합 (다중결합이 많을수록 안정하다)
 - 전기음성원자에 있는 음전하
 - 가능한 가장 작은 전하의 분리

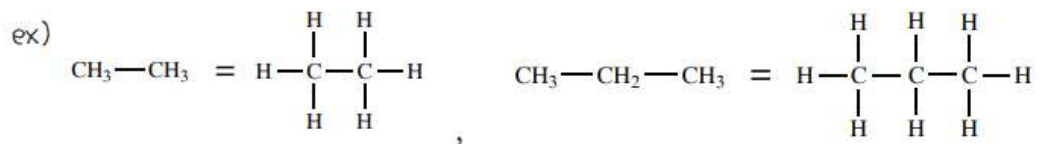


● 유기 화합물의 분류

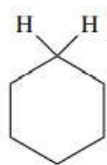


ex) C_4H_8 (C_nH_{2n}) { 이중결합 1개
or
고리 1개

※ 탄소의 골격만 결정되면 수소는 알아서 결정된다.



→ 선분자 구조식으로 나타낼 수 있다.



탄소 6개 C_6H_{12} (C_nH_{2n})

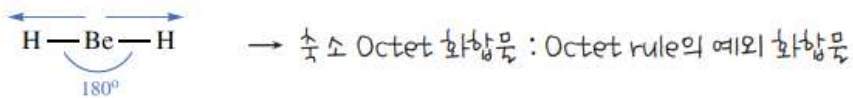
루이스 구조	축소 구조식		
	CH_3CH_3		CH_3CH_2OH
			$(CH_3)_2CHOH$
	$(CH_3)_3NH$		$(CH_3)_3NH$

VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

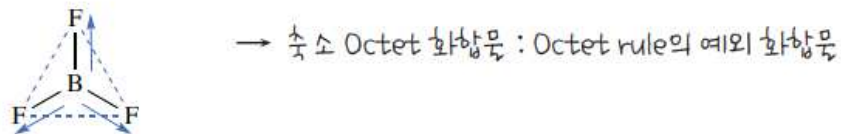
→ 전자쌍은 최대한 멀리 떨어져려는 경향성을 보인다.

※ VSEPR을 통한 혼성오비탈, 모양, 각도, 극성여부는 공유결합성 화합물에서만 따질 수 있다.

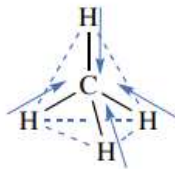
- ① BeH_2 , BeCl_2 : 직선형, Steric Number(SN) = 2, 비극성 분자($\mu = 0$)



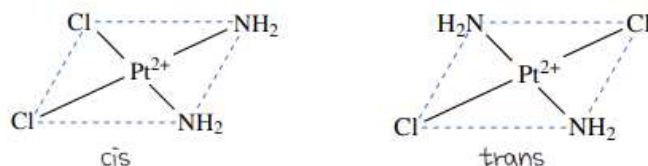
- ② BF_3 , BCl_3 : 평면 삼각형, SN = 3, 비극성 분자($\mu = 0$)



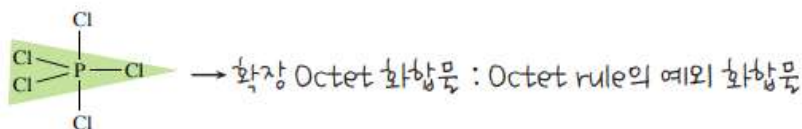
- ③ CH_4 , CCl_4 : 정사면체, SN = 4, 비극성 분자($\mu = 0$)



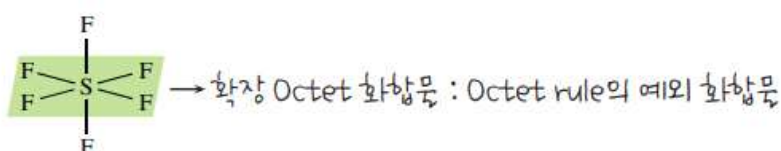
※ 정사면체에서는 cis, trans가 존재하지 않는다.



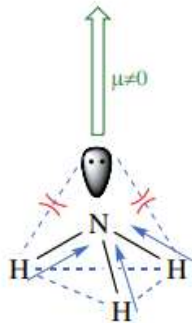
- ④ PCl_5 : 삼각쌍뿔, SN = 5, 비극성 분자($\mu = 0$)



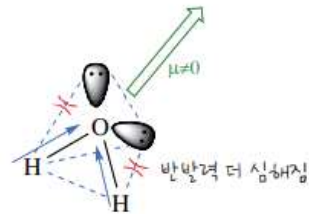
- ⑤ SF_6 : 정팔면체, SN = 6, 비극성 분자($\mu = 0$)



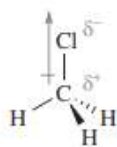
⑥ NH_3 : SN = 4, 극성 분자($\mu \neq 0$)



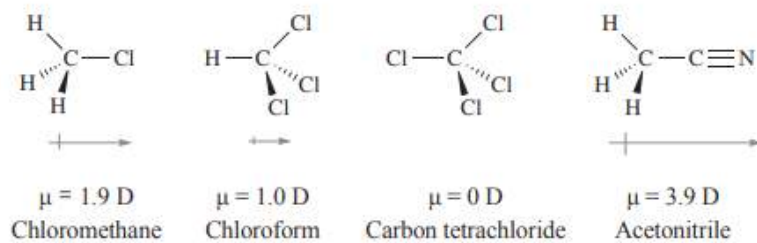
⑦ H_2O : SN = 4, 극성 분자($\mu \neq 0$)



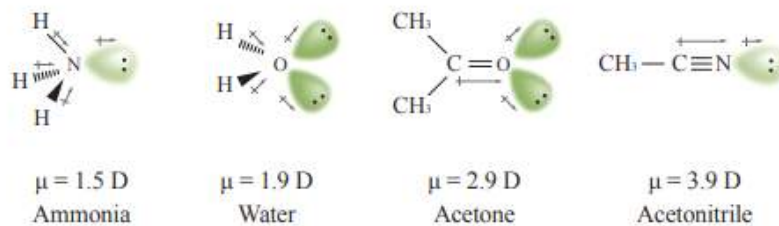
○ 극성결합에 대한 표시



화살표에서 보는 바와 같이 전기음성도가 강한 쪽으로 화살표를 나타낸다.
따라서 전자의 편재화가 나타나므로 부분전하를 띄게 된다.



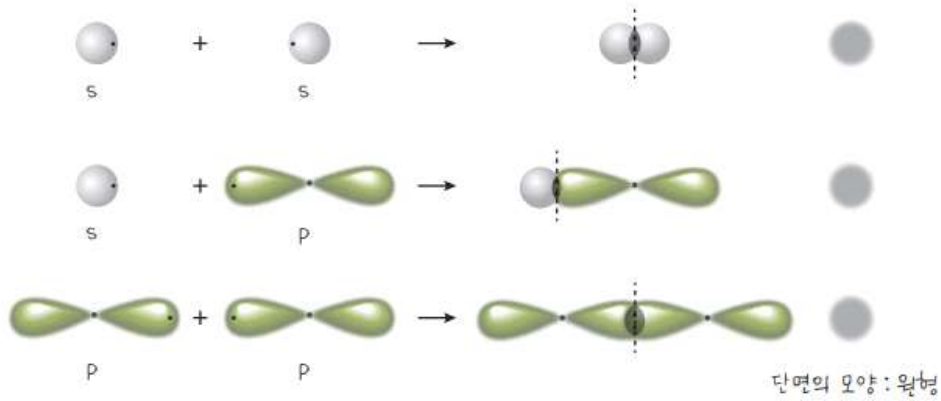
분자 쌍극자 모멘트는 각각의 결합 쌍극자 모멘트의 벡터합이다.



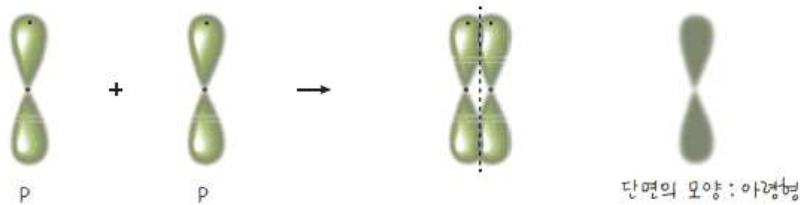
고립쌍의 존재는 분자 쌍극자 모멘트에 대한 상당한 효과를 가지고 있다.

● 혼성궤도함수

① σ 결합: 겹친 단면의 모양이 원형



② π 결합: 겹친 단면의 모양이 아령형



※ 결합 세기: σ 결합 > π 결합

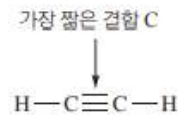
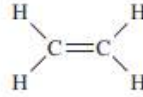
※ { 단일결합($C-C$): σ 결합
 이중결합($C=C$): σ 결합 1개 + π 결합 1개
 삼중결합($C\equiv C$): σ 결합 1개 + π 결합 2개

※ 정리

SN = 2	직선형	sp
SN = 3	평면삼각형	sp^2
SN = 4	정사면체	sp^3
SN = 5	삼각쌍뿔	sp^3d
SN = 6	정팔면체	sp^3d^2

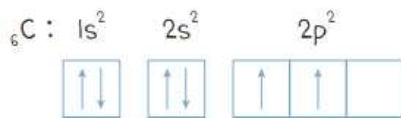
☆☆
외워요!

○ 결합길이에 대한 혼성화의 영향



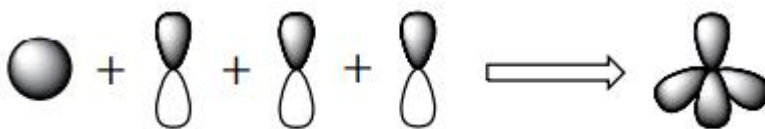
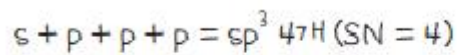
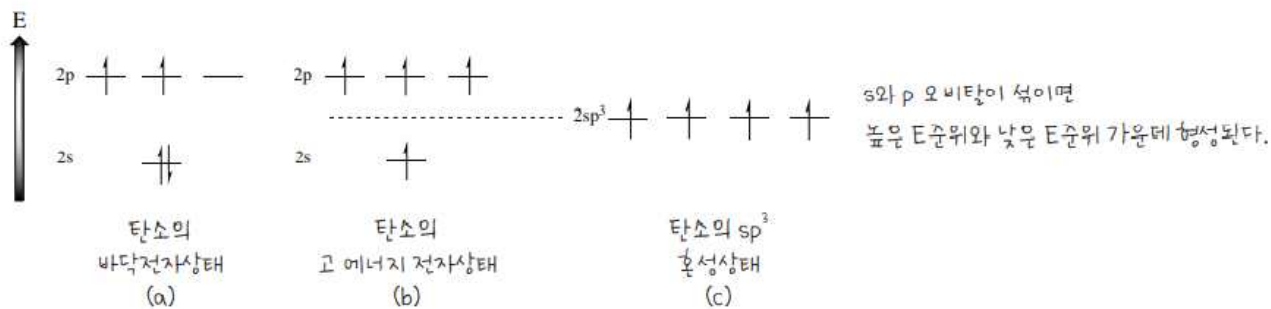
S성분(%)	25	33.3	50
C-C 결합길이	1.54Å	1.34Å	1.20Å
C-H 결합길이	1.09Å	1.08Å	1.06Å

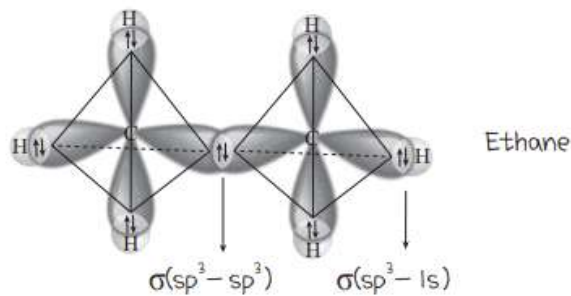
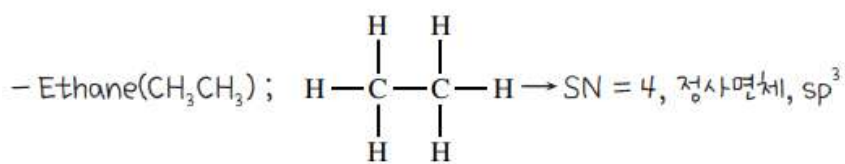
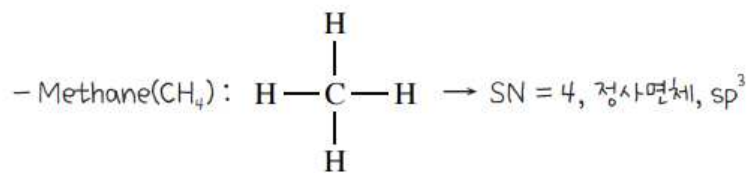
● 혼성 오비탈



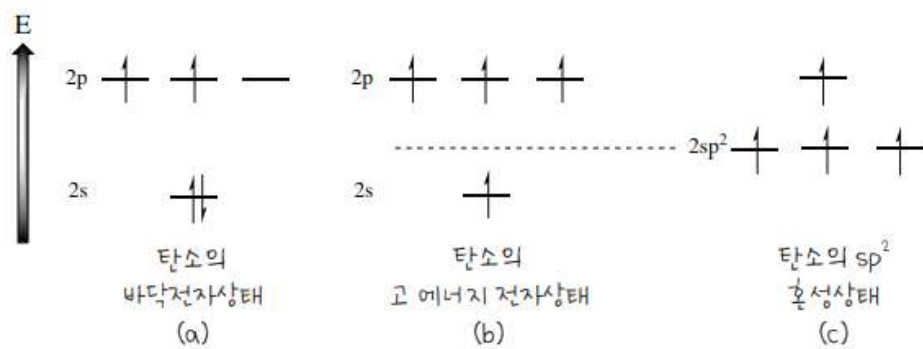
→ 혼전자가 2개이므로 CH_2 의 구조로 예상되지만 그런 화합물은 존재하지 않는다.
여기서 CH_4 화합물이 어떻게 만들어지느냐를 설명하는 이론이 혼성 오비탈이다.

① sp^3

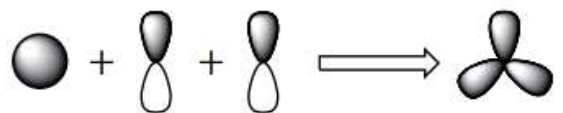




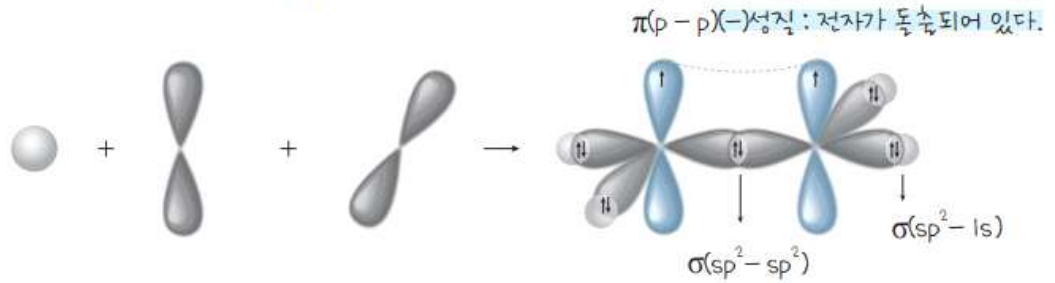
② sp^2



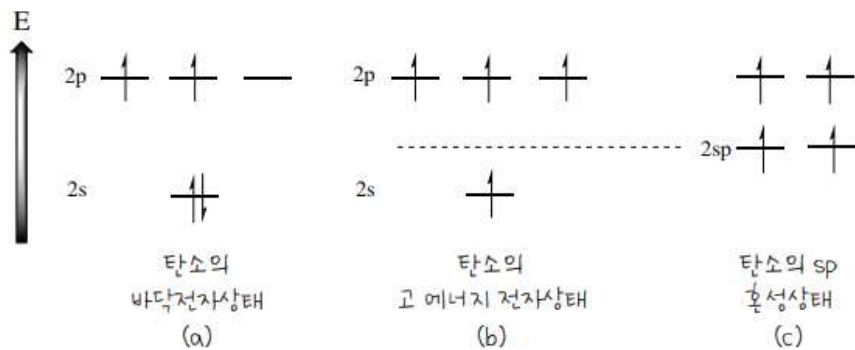
$$s + p + p = sp^2 \text{ 3개 (SN} = 3)$$



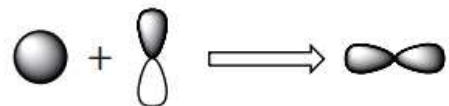
- Ethene (이름: Ethylene) ; $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \rightarrow \text{SN} = 3, sp^2, \text{평면삼각형}, 120^\circ$



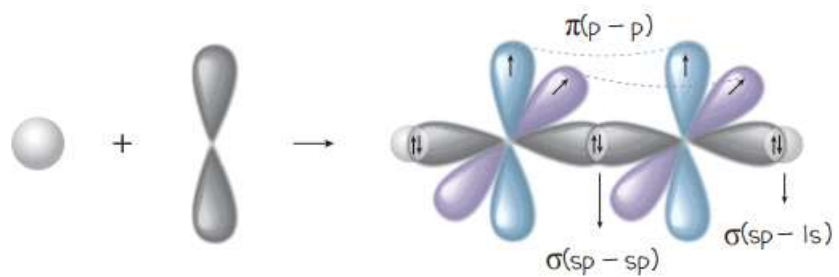
③ sp



$s + p = sp$ 2개 (SN = 2)

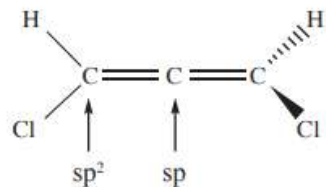


- Ethyne (이름: Acetylene) ; $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \rightarrow \text{SN} = 2, sp, \text{직선형}, 180^\circ$



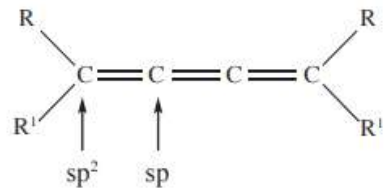
● allene, cumulene의 구조

- allene(아렌) : 가운데 탄소는 중심으로 양쪽에 이중결합이 있는 화합물



이 화합물은 분자 내부에 대칭면이 없어서 axis of chirality의 여가 되는 화합물이다.

- cummulene : 탄소 4개가 연속으로 이중결합을 갖는 화합물

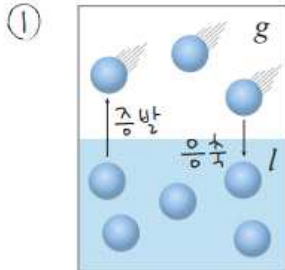


이 화합물은 분자 내부에 대칭면이 있고 기하이성질체가 존재할 수 있다.

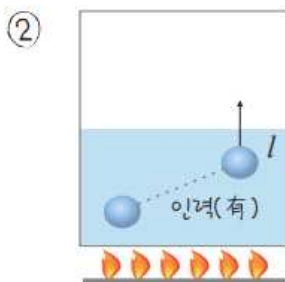
cf) 아렌 화합물은 왼쪽 탄소에 붙어 있는 원자와 오른쪽 끝에 붙어 있는 원자가 서로 90°이므로 모든 원자가 한 평면에 놓여 있는 구조가 아니다. 따라서 trans처럼 보이는 구조도 비극성이 아니라 극성이다.

● 유기화합물의 물리적 성질 : b.p, m.p, 용해도

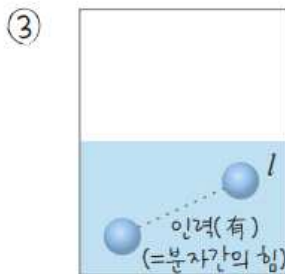
(1) 액체의 증기압



- 동적평형상태 : 증발 속도 = 응축 속도
(증발, 응축은 끊임없이 반복되므로 수면의 높이는 일정)
- 증기압 : 동적평형상태에서 기체의 압력
✳ 액체가 존재할 때만 증기압이라 한다.

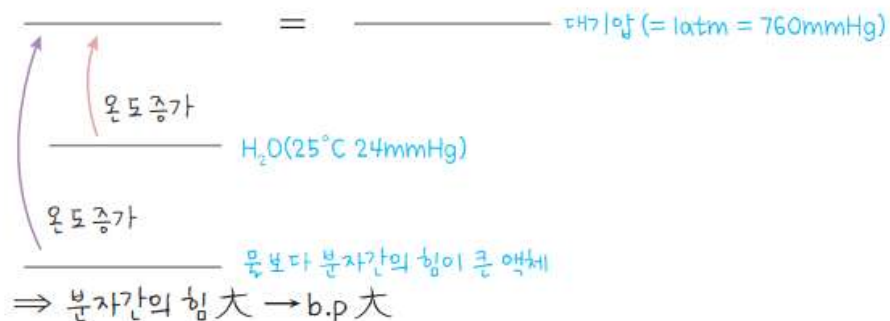


- 증기압의 온도 의존성 : 온도 ↑ → 증기압 ↑
(온도가 높아지면 액체 분자의 운동이 활발해져 분자간 인력을 끊고 기체가 되려는 분자가 많아짐)



- 액체간의 분자간의 힘 大 → 증기압 小
(인력을 끊고 올라가려는 기체 분자가 적다)
- 액체간 분자간의 힘 小 → 증기압 大 = 휘발성 물질
(인력을 끊고 올라가려는 기체 분자가 많다)

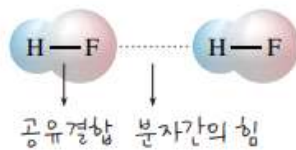
④ 끓는다 : 증기압과 대기압이 같아질 때 '끓는다' 라고 한다.



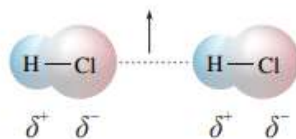
⑤ 기화열 : 액체 1g (1mol)을 기화 시키는데 필요한 열량
분자간의 힘 大 → 기화열 大

(2) 분자간의 힘 (Van der waals)

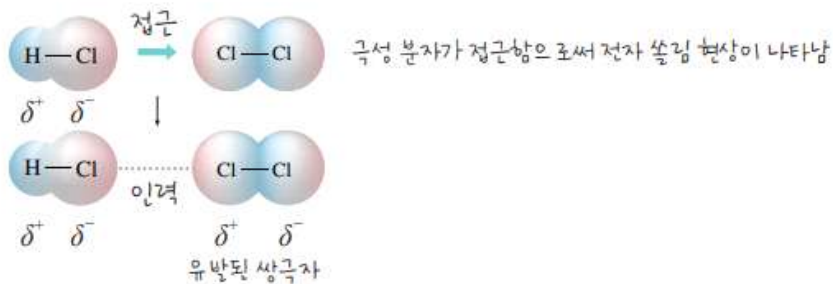
1. dipole - dipole interaction
2. dipole - induced dipole interaction
3. 분산력
4. 수소결합



① dipole-dipole interaction

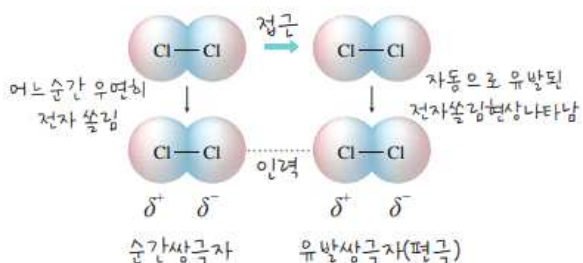


② dipole-induced dipole interaction



③ 분산력 (London Force) : 극성 분자, 비극성 분자에 모두 존재하는 힘

OC 전자수, 분자량 (전자가 많을수록 전자 끌림현상이 잘 일어남)



※ 극성 분자: dipole - dipole interaction + 분산력 존재
 비극성 분자: 분산력만 존재

→ 분자간의 힘: 극성 분자 > 비극성 분자

⇒ 극성은 비극성보다 분자간의 힘 大 = 증기압 小
 = b.p 大
 = 기화열 大

※ 분산력은 통해 b.p 비교해보기

<ex.1> $F_2 \cdots F_2$ (g)

$Cl_2 \cdots Cl_2$ (g)

$Br_2 \cdots Br_2$ (l)

$I_2 \cdots I_2$ (s)
 분산력

분자량 커진다 = 분산력 커진다 = 분자간의 힘 大 = 증기압 小 = 끓는점 大 = 기화열 大

<ex.2> CH_4

CH_3CH_3

$CH_3CH_2CH_3$

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

분자량 커진다 = 분산력 커진다 = 분자간의 힘 大 = 증기압 小 = 끓는점 大 = 기화열 大

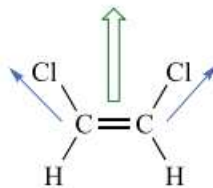
→ $Cl \sim C_4$ (g)

$C_5 \sim C_{17}$ (l)

$C_{18} \sim$ (s)

→ 탄소의 개수가 많아질수록 끓는점은 증가

<ex.3>



cis

벡터합 상쇄되지 않음

$\mu \neq 0$

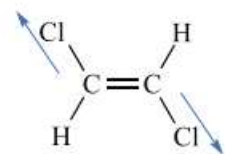
극성

작용하는 분자간의 힘

dipole - dipole interaction + 분산력

→ 분자간의 힘은 cis 형태가 더 크다

→ 끓는점 더 크다.



trans

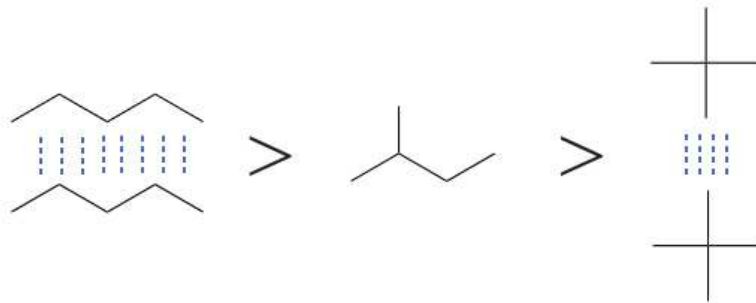
벡터합 상쇄됨 (분자량은 동일)

$\mu = 0$

비극성

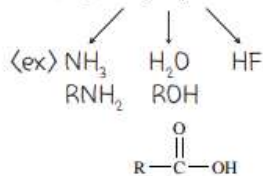
분산력

<ex.4> C₅H₁₂의 구조이성질체의 끓는점 비교

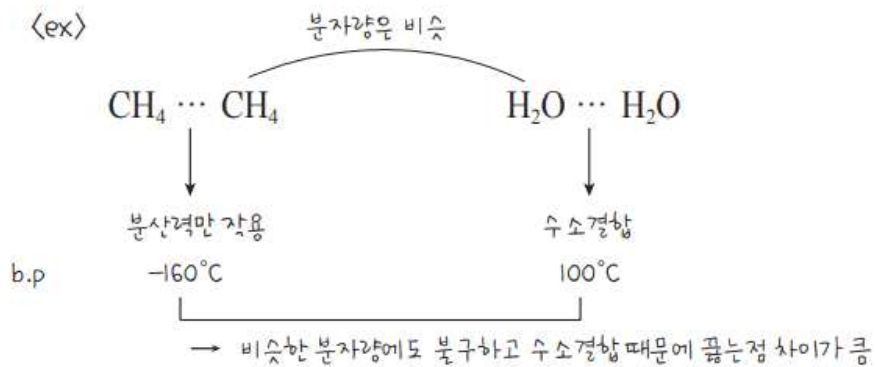
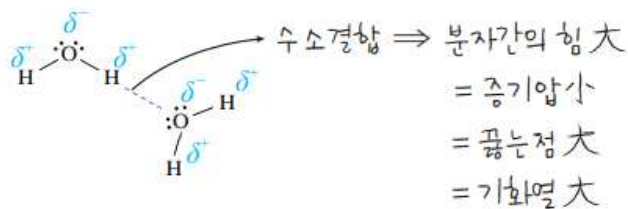


분자간 상호 interaction을 많이 하는 분자가 끓는점 높다.
→ 분산력은 분자의 모양에도 의존

④ 수소결합: N, O, F에 바로 수소가 붙어 있는 화합물일 때



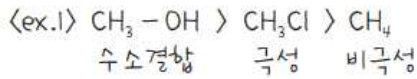
→ 분자간의 힘 중에 제일 세다; 수소의 size가 작아 가까이 침투할 수 있기 때문



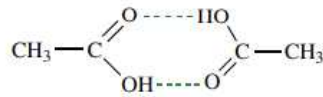
※ 주의! 분자량이 크게 차이 나는 것은 비교 대상이 되지 못한다.



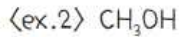
※ b.p 비교해보기



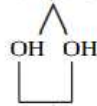
cf) 아세트산 :



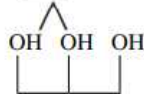
→ 수소결합으로 인해 이합체(dimer)로 존재
 = 분자간의 힘 大
 = b.p 大



메탄올

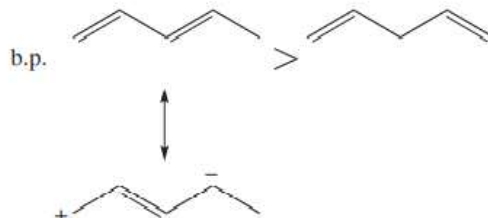
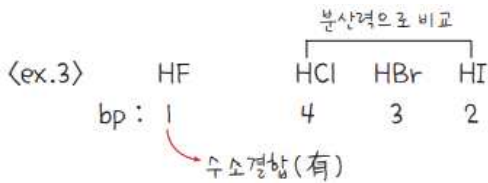


에틸렌 글라이콜

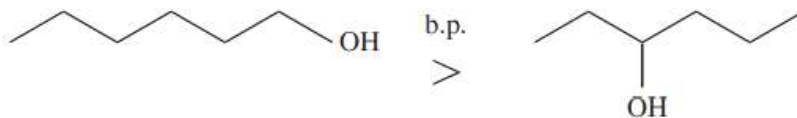


글리세롤

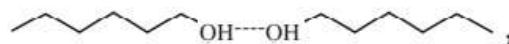
cf) 수소결합 많은수록 점성도도 증가한다.



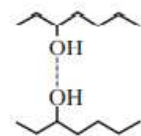
conjugation 되어있는 화합물은 공명안정화를 통해 극성분자가 될 수 있다. 극성분자가 비극성분자보다 b.p.가 더 크기 때문에 왼쪽 화합물의 b.p.가 더 크다.



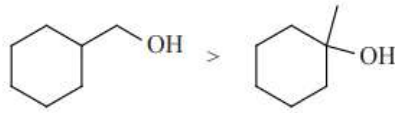
왼쪽 화합물은 수소결합이 자유롭지만



오른쪽 화합물은 양면의 R기가 회전하여 수소결합 형성에 방해를 준다.



<ex. 6>



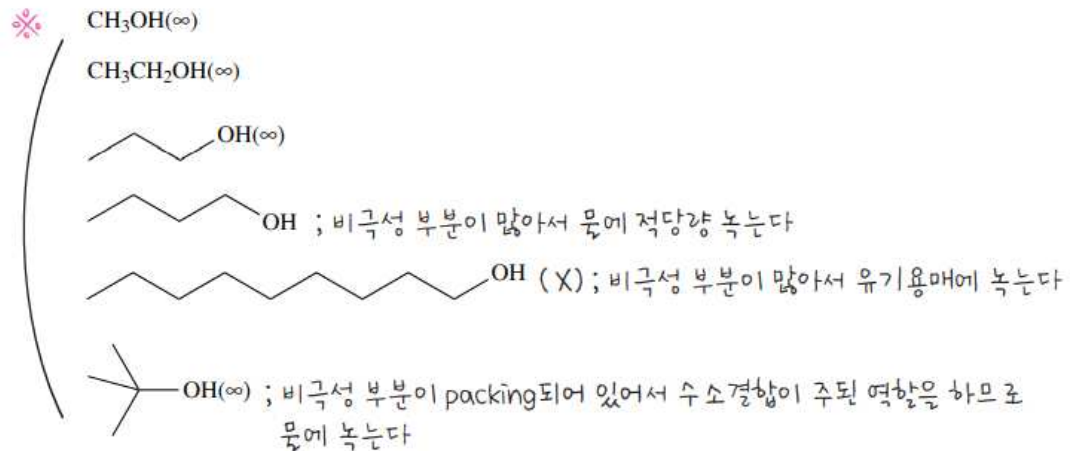
두 화합물의 끓는점을 비교해보자. 두 화합물 모두 alcohol 화합물로서 구조 이성질체 관계에 있다. 두 화합물의 끓는점을 구분하는 척도는 분자의 모양이다. 왼쪽 화합물의 경우 수소결합을 형성할 때 치환기에 의해 방해받을 수 있지만 오른쪽 화합물의 경우 수소결합 형성시 치환기들의 방해받을 수 있다(이종의 입체장애). 따라서 수소결합 형성이 용이한 왼쪽 화합물의 끓는점이 오른쪽 화합물의 끓는점보다 높다.

(3) 물에 대한 용해도

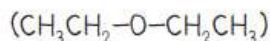
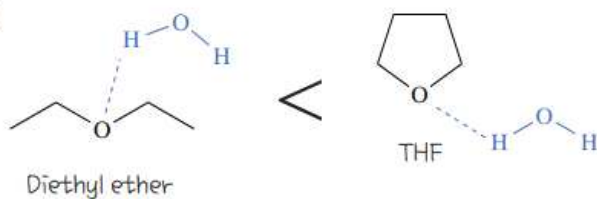
① like dissolves like : 극성은 극성에 잘 녹고, 비극성은 비극성에 잘 녹는다.

→ 분자간의 힘이 비슷하므로

② $\text{NaCl} < \text{CH}_3\text{OH}$; 메탄올이 물에 더 잘 녹는다 (수소결합을 하는 것끼리 잘 섞이므로)



③

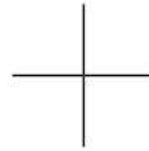


→ Diethyl ether는 두개의 ethyl기가 수소결합을 방해하지만 THF는 고리형 분자로 수소결합을 방해하지 않기 때문에 물에 더 잘 녹는다.

※ m.p 비교하기 : b.p와 비슷, But 얼마나 고체가 단단한 결정은 형성하고 있는가가 관건

→ 대칭, 구형 물질이 m.p ↑

<ex.1>



(대칭, 구형 분자)

b.p 분자간의 interaction이 크기 때문

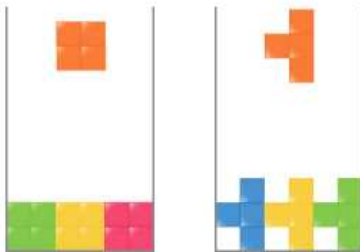
>

m.p

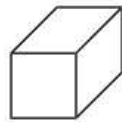
<

대칭, 구형이므로 결정을 잘 이루기 때문

cf) 테트리스를 생각하자!!



<ex.2>



Cubane



Octane

m.p

>

결정격자에 더 잘 쌓일 수 있으므로

<ex.3>



b.p

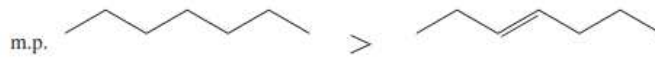
>

m.p

>

→ 고리는 비고리보다 m.p도 크고, b.p도 크다.

<ex.4>

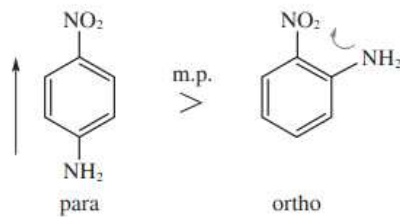


포화화합물은 불포화화합물보다 m.p.가 크다. 불포화화합물은 이중결합의 경직성 때문에 쌓이기 힘들기 때문이다.



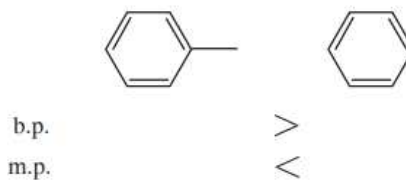
같은 이유로 이중결합의 개수가 많아지면 m.p.가 떨어지게 된다.

<ex.5>



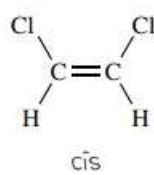
ortho보다는 para가 더 대칭, 구형이고 쌍극자모멘트 값이 para가 더 크므로 para의 m.p.가 더 크다.

<ex.6>



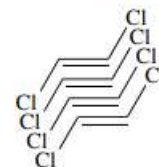
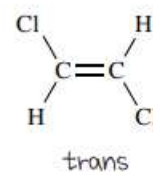
toluene은 benzene보다 분자량이 크므로 끓는점이 더 높고, benzene은 toluene보다 대칭/구형이므로 녹는점이 더 높다.

④



b.p. $\mu \neq 0$ 인 극성 분자이므로 >

m.p. <



더 잘쌓이므로

• 산-염기 특성

☆ 유기화학에서 산, 염기의 개념은 비교 상대적이다. (일반화학에서의 산, 염기 개념과는 다름)

① 산도 상수(K_a): K_a 값은 클수록 강산이고, pK_a 값은 작을수록 강산이다.



$$\text{평형상수 } K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

여기에서 물의 몰농도는 $1000\text{mL} : 1000\text{g} = 1000\text{mL} : 55.5\text{mol}$ 로서 55.5M 이므로

$$\text{산의 이온화상수 } K_a = K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

※ 평형상수는 온도가 변해야 변한다. 즉, 온도가 고정되면 K_a 값은 항상 일정

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

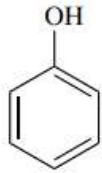


$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = 10^{-10}$$

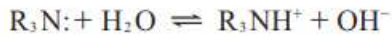
→ K_a 大 = $[H_3O^+]$ 大 = “ K_a 는 클수록 강산”

→ $pK_a = -\log K_a$ 이므로 “ pK_a 는 작을수록 강산”

※ 외워야 하는 pK_a 값

HI	-10	H ₂ O	15.7
HBr	-9	R-OH	16~18
HCl	-7	NH ₃	36
HF	3.5	CH≡CH	25
CH ₃ COOH	4.75	CH ₂ =CH ₂	43
H ₂ CO ₃	6.3	CH ₃ —CH ₃	50
	10		

② 염기도 상수(K_b): K_b 값은 클수록 강한염기이고, pK_b 값은 작을수록 강한염기이다.



$$\text{평형상수 } K = \frac{[R_3NH^+][OH^-]}{[R_3N][H_2O]}$$

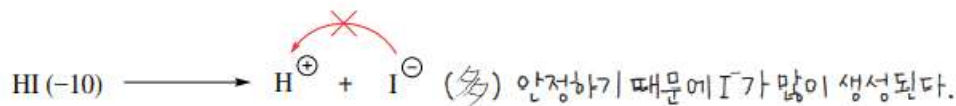
여기에서 물의 몰농도는 $1000\text{mL} : 1000\text{g} = 1000\text{mL} : 55.5\text{mol}$ 로서 55.5M 이므로

$$\text{염기의 이온화 상수 } K_b = \frac{[R_3NH^+][OH^-]}{[R_3N]}$$

→ K_b 大 = $[OH^-]$ 大 = “ K_b 는 클수록 강염기”

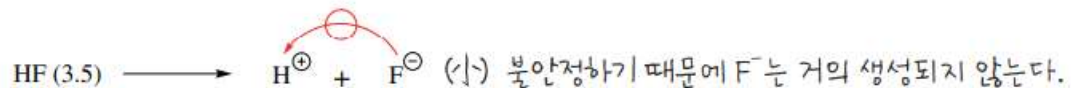
→ $pK_b = -\log K_b$ 이므로 “ pK_b 는 작을수록 강염기”

③ 강산의 짝염기는 약염기이고, 약산의 짝염기는 강염기이다.



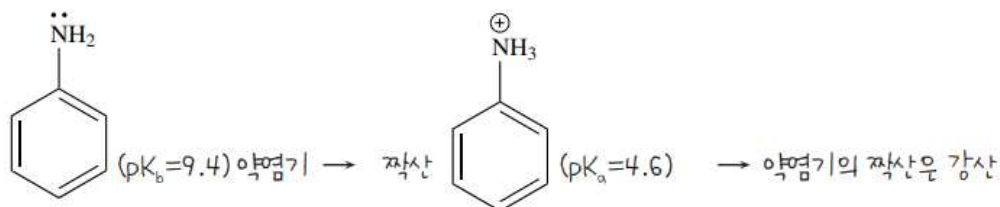
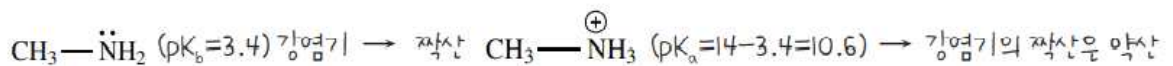
→ “강산의 짝염기는 약염기이다.”

★ 음이온이 안정하다 = 약염기



→ “약산의 짝염기는 강염기이다.”

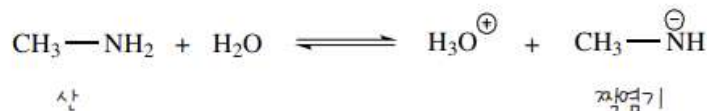
④ $pK_a + pK_b = 14$ (짝산, 짝염기 쌍에서 항상 성립)





$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 10^{-3.4}$$

$$\text{p}K_b = -\log 10^{-3.4} = 3.4$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{NH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 10^{-36}$$

$$\text{p}K_a = 36$$

⑤ 산, 염기 반응의 진행방향 예측 : 산염기 반응은 항상 약한 산과 약한 염기가 형성되는 쪽으로 진행된다.



4.75

15.7



※ 염기 선택하기 : 반응시키고자 하는 산의 $\text{p}K_a$ 보다 염기의 짝산의 $\text{p}K_a$ 가 큰 것을 선택하면 된다.

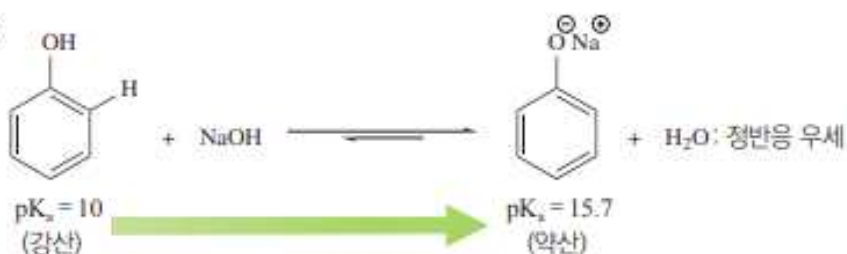
※ $K > 1$ 이면 반응물은 강산, 강염기 생성물은 약산, 약염기
 $K < 1$ 이면 반응물은 약산, 약염기 생성물은 강산, 강염기

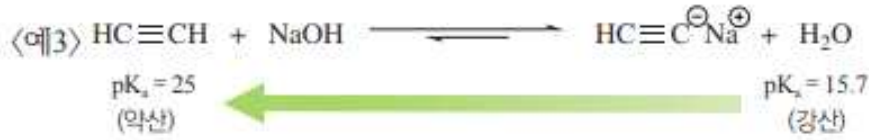


$\text{p}K_a = 4.75$ 더 강한 염기
(더 강산)

더 약한 염기 $\text{p}K_a = 15.7$
(더 약산)

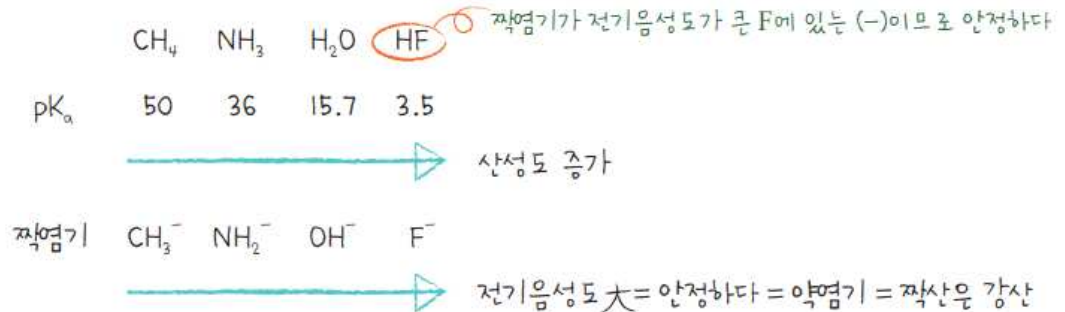
〈예2〉



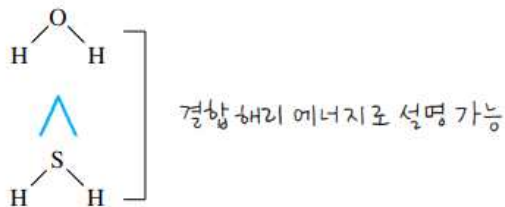
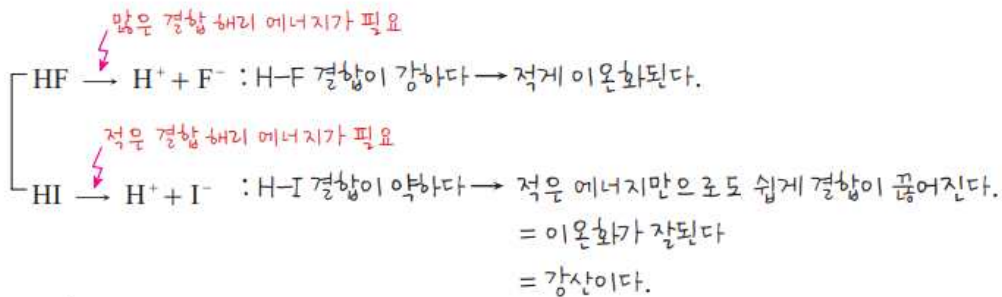
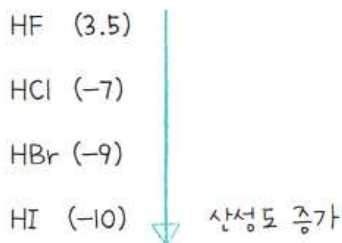


※ 산성도에 영향을 미치는 요인들

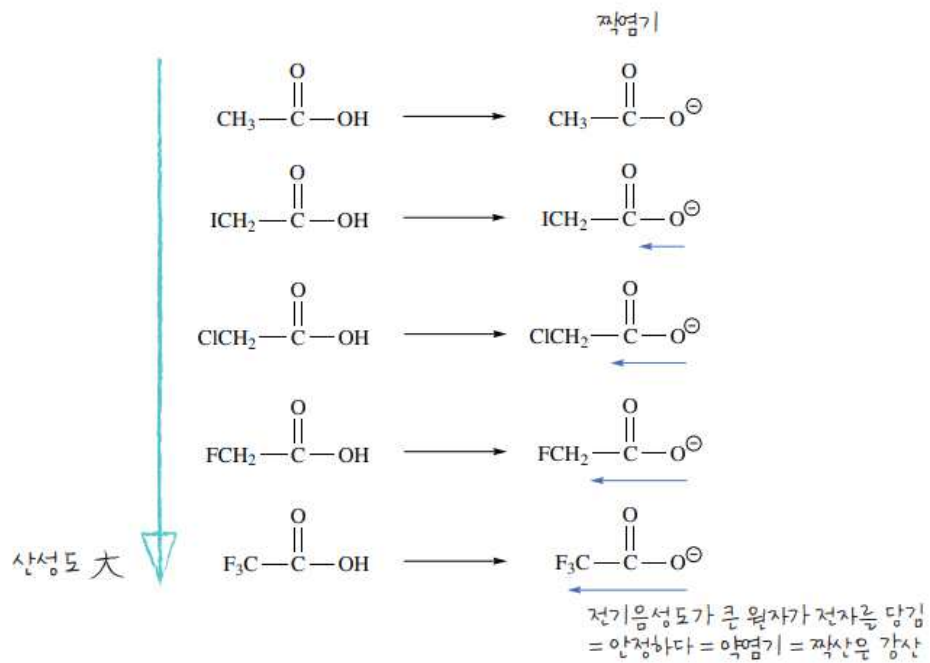
① 전기음성도 → 같은 주기에서 산성도 비교원리



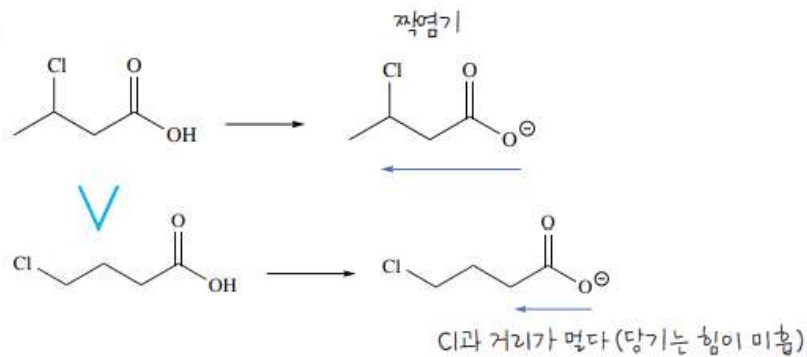
② 결합 해리 에너지 → 같은 족에서 산성도 비교원리



③ Inductive Effect



<ex>



거리에 관계된다.

④ 혼성 오비탈

	CH_3-CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
pK_a	50	43	25
s-character	$\frac{1}{4} \times 100 = 25\%$	$\frac{1}{3} \times 100 = 33.3\%$	$\frac{1}{2} \times 100 = 50\%$

→ s-character 大

= 핵에 더 가깝다

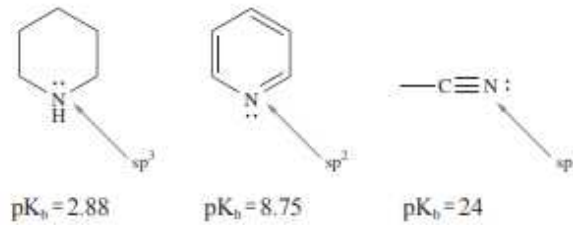
= 핵에 가까이 있는 (-)는 더 안정하다

= 약염기

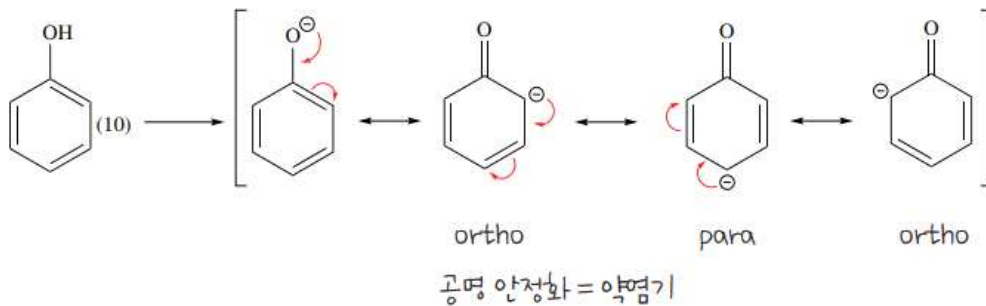
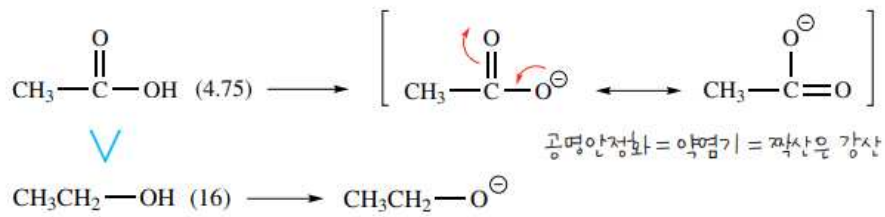
= 짝산은 강산

아민의 염기도에 대한 혼성화 효과

아민의 비공유 전자쌍은 s 성적이 클수록 염기도가 떨어진다. 그 이유는 s 성적이 크면 핵에 가까이 붙어 있어 양성자와의 결합에 더 적게 이용되기 때문이다.

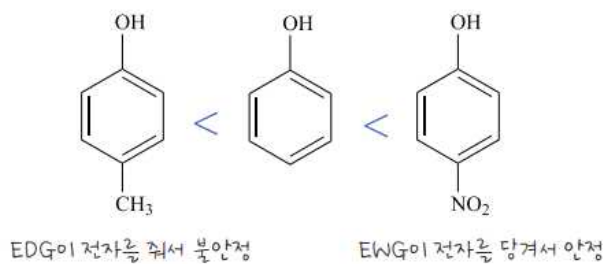


⑤ 공명

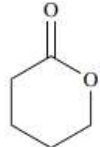
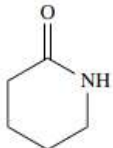


→ EWG이 o, p 위치에 있을 때 산성도가 더 커진다는 것을 유추할 수 있다.

※ 산성도



※ 작용기

$R-OH$	alcohol	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-R \end{array}$	ester
$R-O-R$	ether	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-NH_2 \end{array}$	amide
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-H \end{array}$	aldehyde		lactone
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-R \end{array}$	ketone		lactam
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OH \end{array}$	carboxylic acid	$R-X$	alkyl halide
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-X \end{array}$	acyl halide	$R-SH$	thiol
$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ R-C-O-C-R \end{array}$	anhydride	$R-S-R$	sulfide

● I.H.D (수소결핍지수 : 불포화도)

① C_nH_{2n+2} : I.H.D = 0

→ H 2개가 줄어든 때마다 IHD 1씩 증가

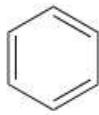
② C_nH_{2n} : I.H.D = 1

- 이중 1
- or
- 고리 1

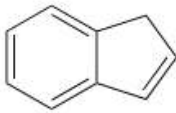
③ C_nH_{2n-2} : I.H.D = 2

- 삼중 1
- or
- 고리 2
- or
- 이중 2
- or
- 고리 1 + 이중 1

<ex>



I.H.D = 4 (고리 1 + 이중 3)



I.H.D = 6 (이중 4 + 고리 2)

④ 탄소, 수소 이외의 원자가일 때

i) X : H와 동일 취급

<ex> $C_4H_9Br \rightarrow C_4H_{10} : I.H.D = 0$

ii) O : 무시

<ex> $C_3H_8O \rightarrow C_3H_8 : I.H.D = 0$

iii) N : C 원자 반 개로 취급

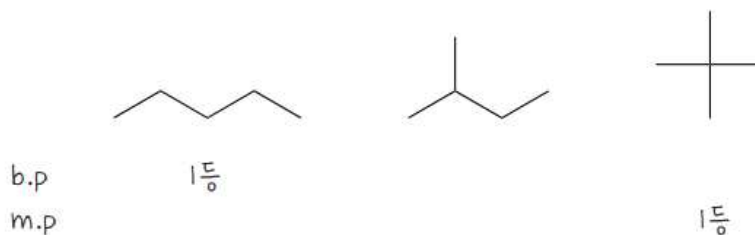
<ex> $C_4H_9N \rightarrow C_{4.5}H_9 : I.H.D = 1$

• 이성질체(isomer) : 분자식은 같으나 구조나 성질이 다른 것을 이성질체라고 하며 크게는 구조이성질체와 입체이성질체로 구분된다. 입체이성질체는 거울상이성질체(광학이성질체, enantiomer)와 부분입체이성질체(diastereomer)로 구분되고 부분입체이성질체에는 기하이성질체(cis, trans)가 포함되어 있다.

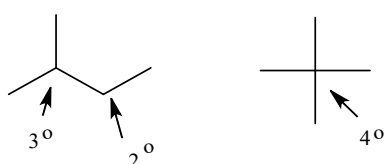
구조 이성질체

: 분자식은 같지만 구조와 성질이 다르다

<ex> $C_5H_{12} \rightarrow I.H.D = 0$: 단일결합만으로만 구성

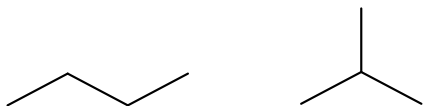


cf) 탄소의 차수 : 어떤 탄소 옆에 탄소가 1개 붙어 있으면 1차 탄소 2개 붙어 있으면 2차 탄소 3개 붙어 있으면 3차 탄소 4개 붙어 있으면 4차 탄소이다. 구체적으로는 다음과 같다.



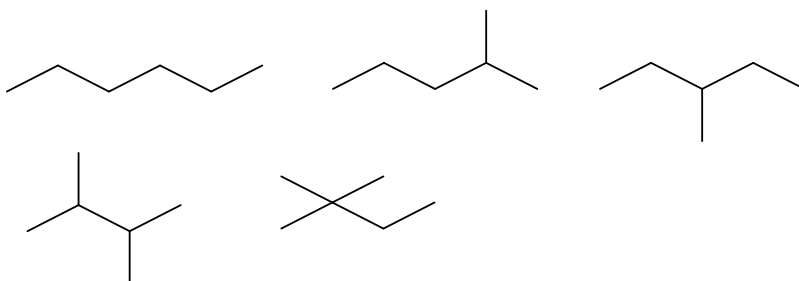
① C_4H_{10} 의 구조이성질체

불포화도가 0이므로 단일결합으로 구성되어있는 화합물이다. 구체적으로는 다음 2개의 화합물이 있다.



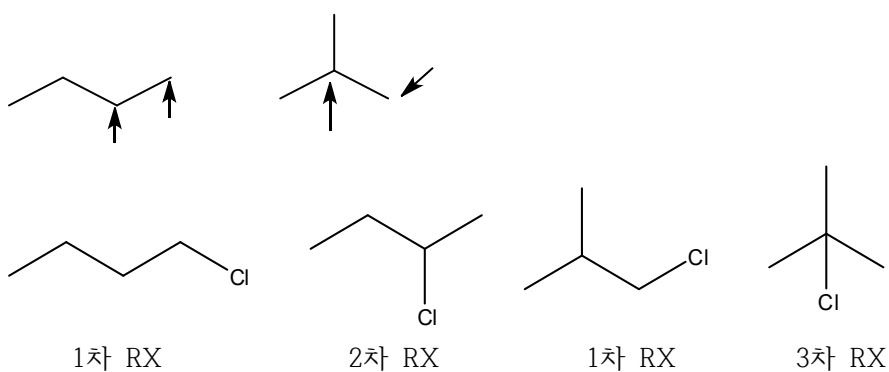
② C_6H_{14} 의 구조이성질체

불포화도가 0이므로 단일결합으로 구성되어있는 화합물이다. 구체적으로는 다음 5개의 화합물이 있다. 또한 C_7H_{16} 의 구조이성질체의 개수는 9개이다.



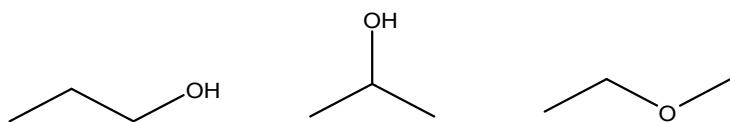
③ C_4H_9Cl 의 구조이성질체와 차수

C_4H_9Cl 의 불포화도는 0이므로(-Cl은 -H와 동일하게 취급하므로) 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 C_4H_{10} 의 구조는 다음 2개이며 가능한 C_4H_9Cl 의 구조는 아래 그림에서 화살표가 있는 탄소에 Cl이 붙은 4개가 있다. RX에서는 X가 붙어 있는 탄소 바로 옆에 붙어 있는 탄소의 개수가 1개이면 1차, 2개이면 2차 3개이면 3차 RX이다.



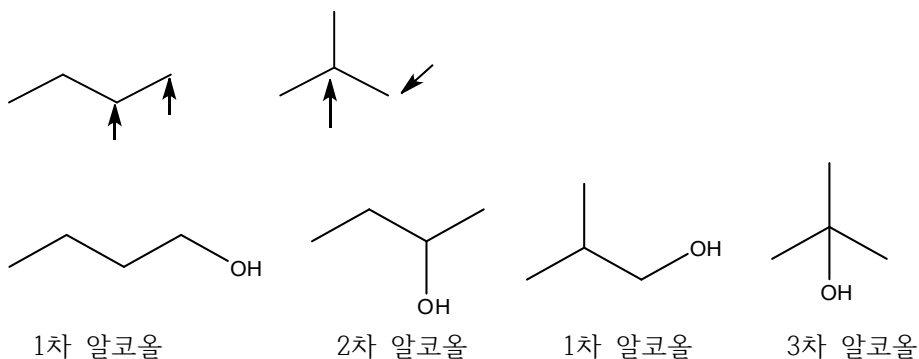
④ C_3H_8O 의 구조이성질체

불포화도가 0이므로 단일결합으로 구성되어 있고 알코올과 ether 두 가지 화합물이 가능하므로 3개의 구조이성질체를 가진다.

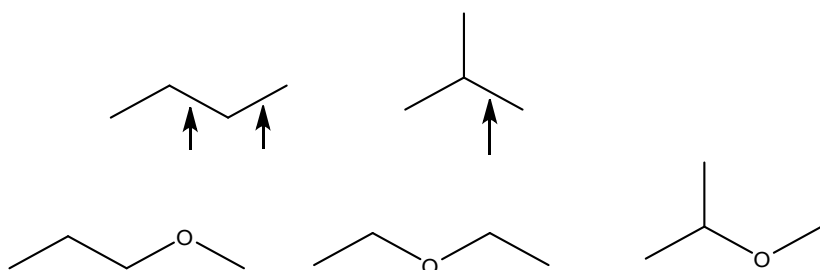


⑤ $C_4H_{10}O$ 의 구조이성질체와 알코올의 차수

$C_4H_{10}O$ 의 불포화도는 0이므로(O는 불포화도에서 무시하므로) 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 $C_4H_{10}O$ 의 구조는 다음 2개이며 가능한 알코올의 구조는 아래 그림에서 화살표가 있는 탄소에 OH가 붙은 4개가 있으며 ROH에서는 -OH가 붙어 있는 탄소 바로 옆에 붙어 있는 탄소의 개수가 1개이면 1차, 2개이면 2차 3개이면 3차 알코올이다.



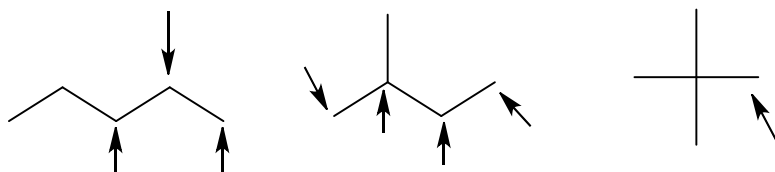
$C_4H_{10}O$ 의 구조이성질체 중에는 ether 화합물도 가능하다. 마찬가지로 $C_4H_{10}O$ 의 구조에서 화살표가 있는 곳에 O가 끼어 들어간 구조가 가능하며 가능한 ether의 개수는 3개이다.

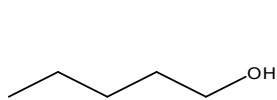


그러므로 $C_4H_{10}O$ 의 총 구조이성질체의 개수는 7이다.

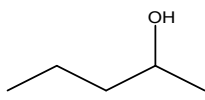
⑥ $C_5H_{12}O$ 의 구조이성질체 중 알코올의 개수

$C_5H_{12}O$ 의 불포화도는 0이므로 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 $C_5H_{12}O$ 의 구조는 다음 3개이며 가능한 알코올의 구조는 아래 그림에서 화살표가 있는 탄소에 OH가 붙은 8개가 있다.

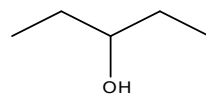




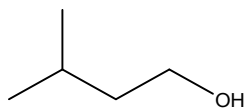
1차 알코올



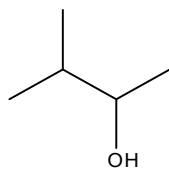
2차 알코올



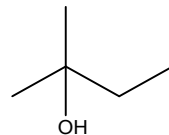
2차 알코올



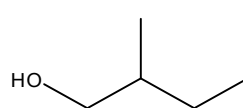
1차 알코올



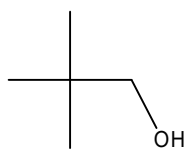
2차 알코올



3차 알코올



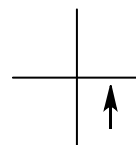
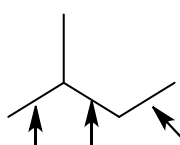
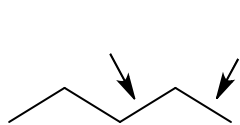
1차 알코올



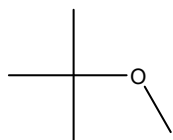
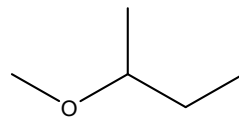
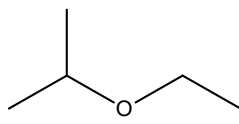
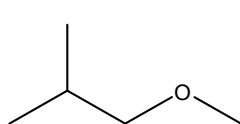
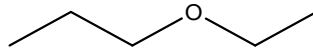
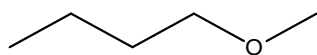
1차 알코올

⑦ $C_5H_{12}O$ 의 구조이성질체 중 ether의 개수

$C_5H_{12}O$ 의 불포화도는 0이므로 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 $C_5H_{12}O$ 의 구조는 다음 3개이며 화살표 부분에 산소가 끼어 들어간 구조를 그리면 쉽게 해결할 수 있다.

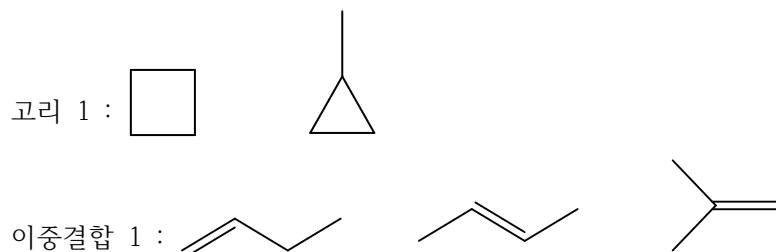


가능한 ether의 구조이성질체는 6개이다.

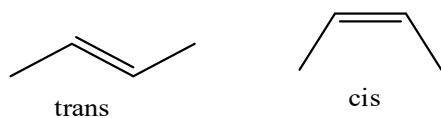


⑧ C_4H_8 의 구조이성질체의 개수

C_4H_8 은 일반식으로 쓰면 C_nH_{2n} 으로 불포화도는 1이다. 불포화도가 1이므로 가능한 구조는 고리가 1개 있거나 이중결합이 1개 있는 구조이어야 하며 가능한 구조이성질체는 총 5개가 있다.

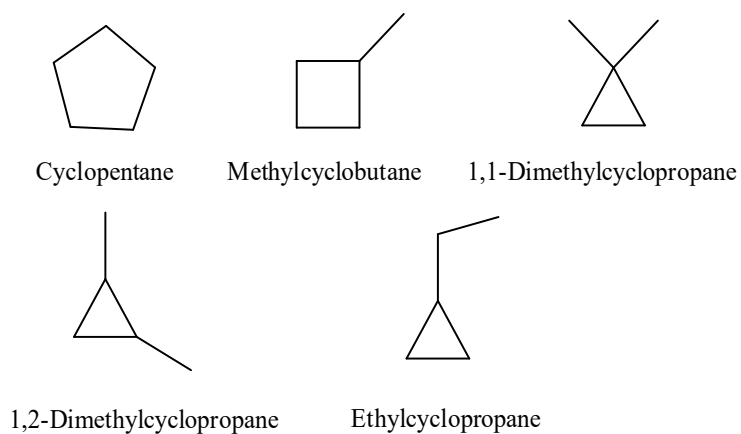


참고적으로 기하이성질체까지 포함하면 총 6개의 이성질체가 있다.



⑨ C_5H_{10} 의 구조 중 고리형 구조이성질체의 개수

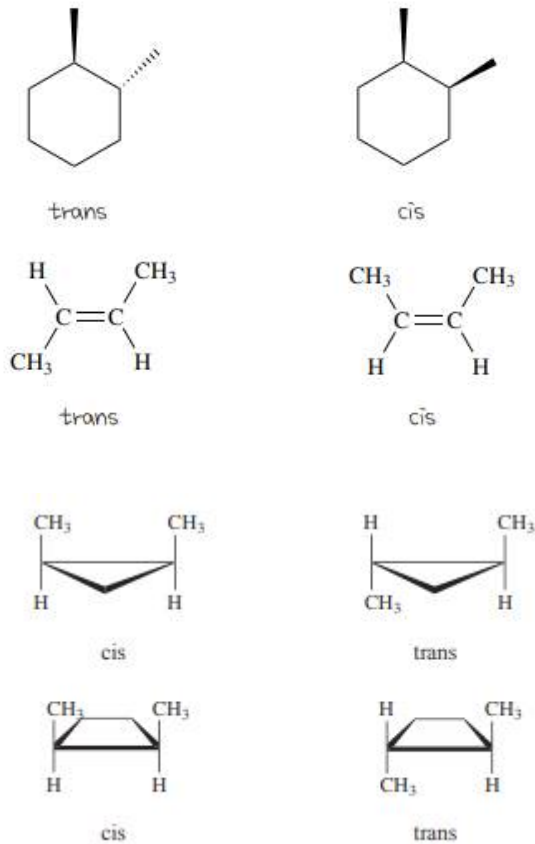
$C_5H_{10} = C_nH_{2n}$ 이므로 불포화도는 1이다. 불포화도 1은 고리 1개 아니면 이중결합 1개인 화합물이며 이중 고리형 탄화수소는 5개로서 다음과 같다.



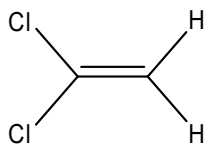
기하 이성질체 (diastereomer 중 하나)

고리형 화합물과 이중결합 화합물에서 큰 치환기가 같은 방향에 위치하는 이성질체를 cis 이성질체라고 하고 반대 방향에 위치하는 이성질체를 trans 이성질체라고 한다.

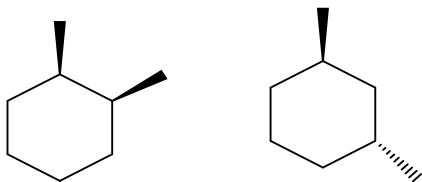
: 고리형 화합물과 이중결합에서 보임



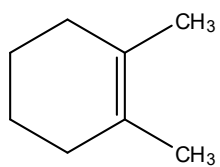
① 아래 그림과 같은 구조는 cis, trans가 아니다. 같은 자리 이중결합화합물이라고 한다.



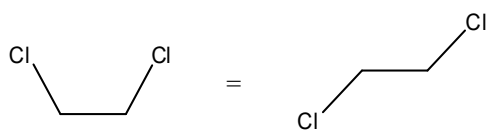
② 기하이성질체(cis, trans)는 큰 치환기가 붙어 있는 위치가 동일하되 그 방향만 반대이어야 한다. 아래의 두 화합물은 -CH₃가 붙어 있는 탄소의 위치가 다르므로 기하이성질체가 아니라 구조이성질체관계이다.



③ 아래 화합물은 이중결합과 고리가 있는 화합물이나 기하이성질체가 존재하지 않는다.



④ 단일결합 화합물은 자유롭게 회전할 수 있으므로 기하이성질체가 존재하지 않는다.



- 거울상 이성질체(광학 이성질체)

거울상과 서로 겹쳐질 수 없는 물체를 chiral이라고 하고 거울상과 서로 겹쳐질 수 있는 물체를 achiral이라고 한다.

〈예〉 오른손과 왼손

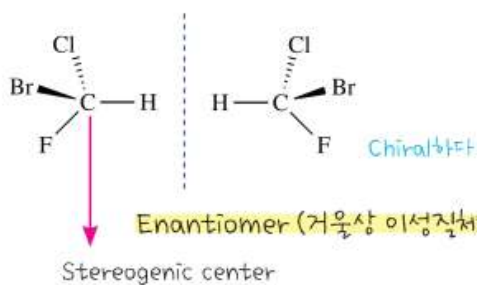


- Stereogenic Center

중심탄소에 4개의 치환기가 모두 다른 경우에 그 탄소를 stereogenic center라고 하며 chiral 탄소라고 한다.



● Enantiomer

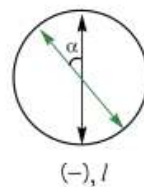
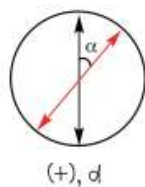
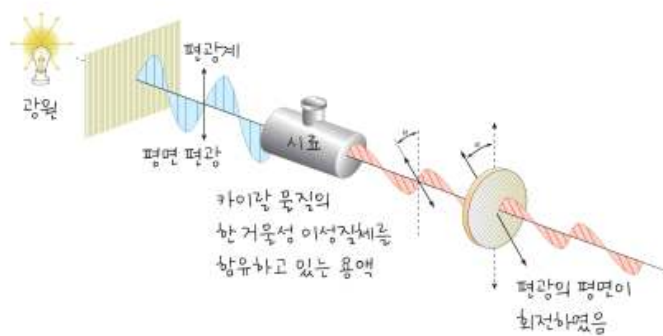


Enantiomer (거울상 이성질체)

물리적, 화학적 성질 동일

다른점 편광면 회전 방향

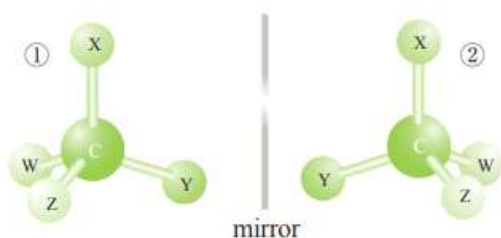
다른 chiral 화합물과의 반응성



→ 편광면에서 둘 중 하나가 오른쪽으로 회전시키면, 다른 하나는 왼쪽으로 회전시킨다.

● Chiral & achiral

Chiral 화합물	Achiral 화합물
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{W}-\text{C}^*-\text{Y} \\ \\ \text{Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{W}-\text{C}-\text{Y} \\ \\ \text{Z} \end{array}$
X ≠ Y ≠ Z ≠ W일 때	X ≠ Y ≠ Z = W일 때
Stereogenic center 있음	Stereogenic center 없음
분자 내부에 대칭면 존재 X	분자 내부에 대칭면 존재



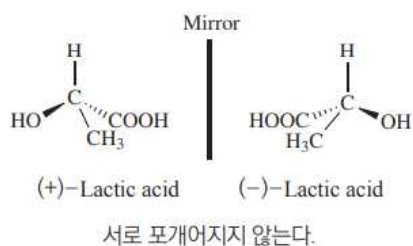
enantiomer는 거울상으로서 서로 겹쳐지지 않는 특징이 있다.

①과 ②는 서로 겹쳐지지 않는다.

이들은 탄소원자 주위의 4개의 치환기가 모두 다르며(예외 있음), 물리적·화학적 성질은 동등하나 다른 화합물이라고 볼 수 있다.

카이랄성 분자

입체중심(Stereocenter) : chiral carbon을 중심으로 4개의 결합이 각각 다른 이종 간의 치환체가 위치할 경우 서로 겹쳐지지 않는 현상이 나타내므로 입체적 성질을 띠게 된다.



탄소원자의 경우 4면체 구조로서 4개의 동종 혹은 이종의 원자와 단일결합을 한다. 이 때 치환체가 모두 다른 치환체와 결합했을 경우 서로 겹쳐지지 않는 화학적·물리적 성질은 같으나 공간 배열이 다른 이성질 현상이 나타난다.

이들의 관계를 enantiomer라고 한다.

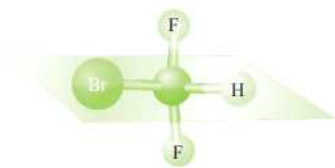
즉, 거울상으로 구별되지 않는 이성질체로서 서로 포개어지지 않는 분자 간의 입체적 구조관계이다.

비카이랄 구조에서의 대칭

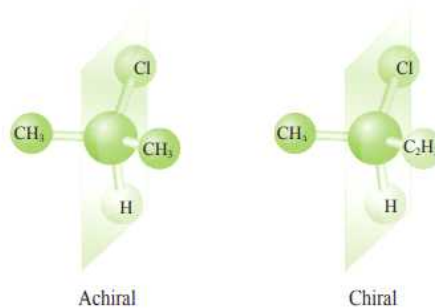
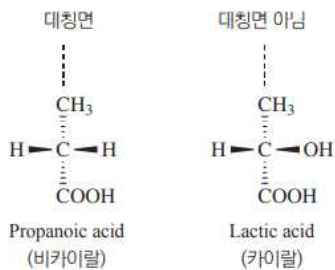
분자 내에 대칭면을 가지고 있는 경우에는 비카이랄이다. 그러므로 한 분자가 대칭면을 가지지 않으면 chiral이다. 2개 이상의 chiral 탄소가 있을 경우에 meso 화합물을 판단하기 위하여 필요하다.

〈비카이랄의 예〉

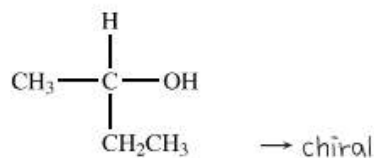
아래의 그림은 H-C-Br 분자를 하나의 면으로 보았을 경우에 두 개의 F는 서로 대칭이 될 수 있다. 그러므로 아래의 화합물은 비카이랄 화합물이다.



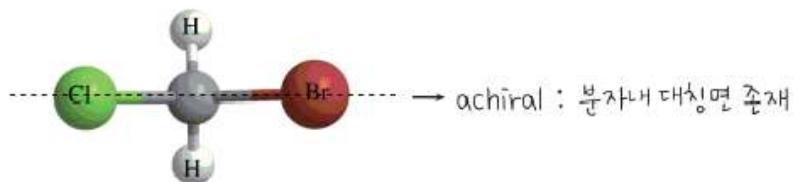
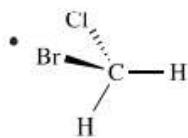
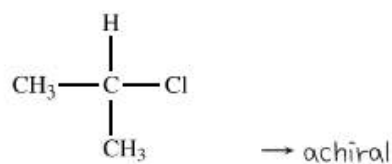
H-C-Br 이 이루는 대칭면은 브로모다이플루오로메탄분자를 양분하며 각각의 반쪽은 서로 거울상이다.



〈ex〉 • $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$



• $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$



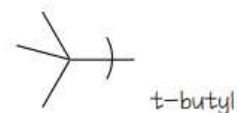
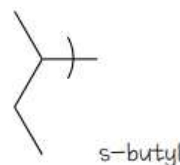
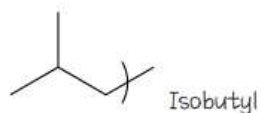
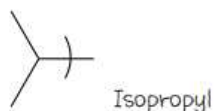
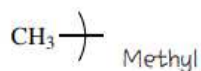
- 명명법(IUPAC)

접두어

탄소의 수	접두어	탄소의 수	접두어
1	meth-	11	undec-
2	eth-	12	dodec-
3	prop-	13	tridec-
4	but-	14	tetradec-
5	pent-	15	pentadec-
6	hex-	16	hexadec-
7	hept-	17	heptadec-
8	oct-	18	octadec-
9	non-	20	eicos-
10	dec-	30	triacont-

(1) 가장 긴 체인을 찾는다. 치환기는 개수 접두어에 -yl을 붙인다.

※ 치환기



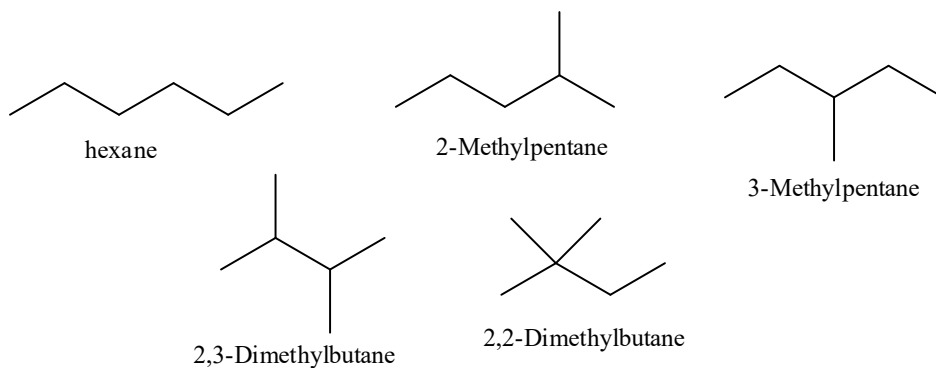
(2) 번호는 작게 한다. 사슬형 화합물의 경우에는 먼저 나오는 번호가 작아야 하고 첫 번째 번호가 같으면 두 번째 번호가 작아야 한다. 이중, 삼중결합이 있으면 우선순위가 높으므로 이중, 삼중결합의 번호가 작아져야 한다.

(3) 치환기가 2개면 di, 3개면 tri, 4개면 tetra라는 접두어를 붙인다.

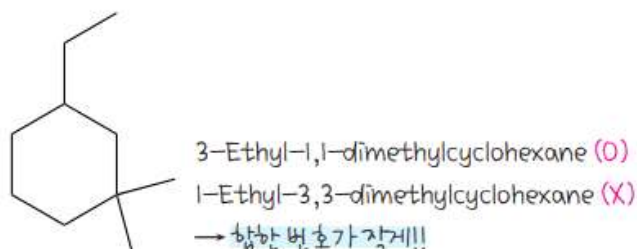
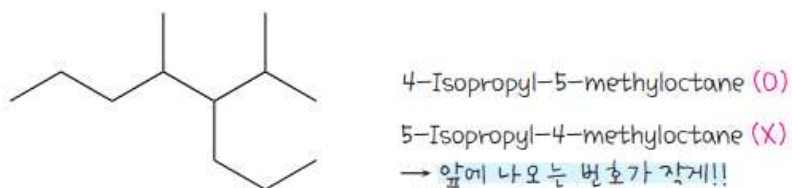
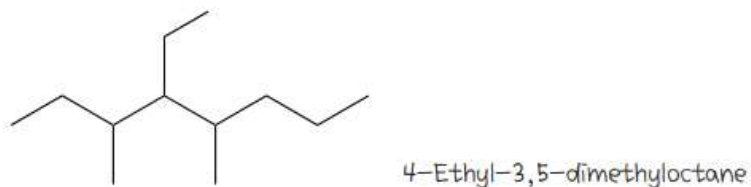
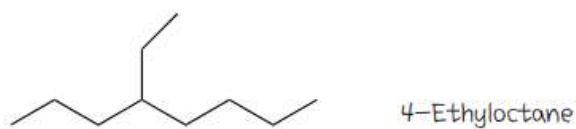
(4) 알파벳 순서의 의해서 치환기를 쓰되 개수 접두사인 di, tri, tetra 혹은 secondary, tert-의 d,t,t,s,t는 알파벳에 고려하지 않는다. 단 iso의 i는 알파벳 순서에 의한다.

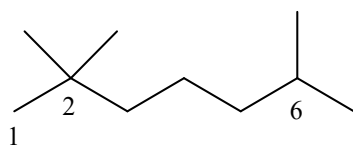
(5) alkane은 개수 접두어에 -ane, alkene은 -ene, alkyne은 -yne를 붙혀 명명한다.

(6) 명명법상의 우선순위는 다음과 같다. $-R = -X < \text{이중결합} = \text{삼중결합} < -OH$

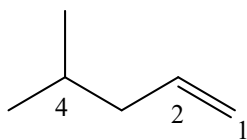


<ex>

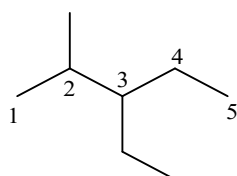




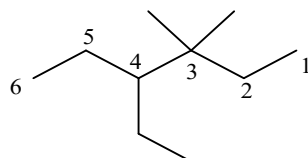
2,2,6-Trimethylheptane



4-Methyl-1-pentene
or 4-Methylpent-1-ene



3-Ethyl-2-methylpentane



4-Ethyl-3,3-dimethylhexane

[고분자 화학]

- 합성 고분자의 종류


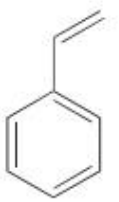
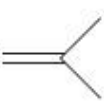
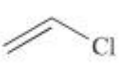
(1) 부가 중합체


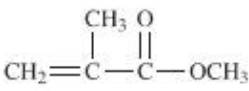
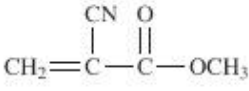
반응성이 큰 중간체(양이온, 라디칼, 음이온 등)가 성장하는 사슬의 끝에 한 번에 한 분자씩 빠르게 첨가되어 얻어진다. 그러므로 사슬성장 중합체로 부르기도 한다(P.E, P.V.C, P.S, P.P 등).

(2) 축합 중합체

단위체 사이의 축합반응(작은 분자를 잃으면서 결합을 형성)을 통해 얻어진다. 그러므로 단계 성장 중합체로 부르기도 한다(polyester).

- 부가(첨가) 중합체의 종류 및 단량체

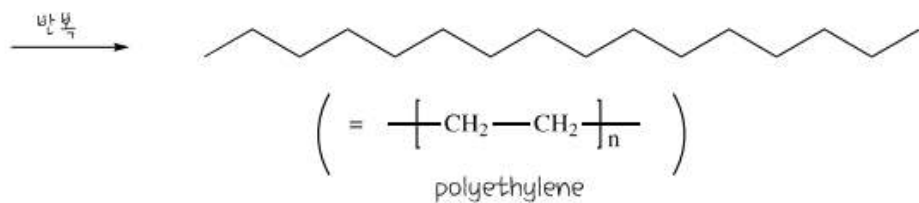
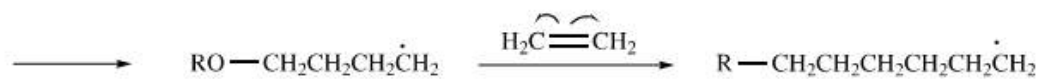
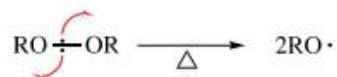
중합체	단위체	중합체의 반복단위
Polyethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Polypropylene		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$
Polystyrene		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$
Poly(isobutylene)		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}} \right]_n$
Poly(vinyl chloride)		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$

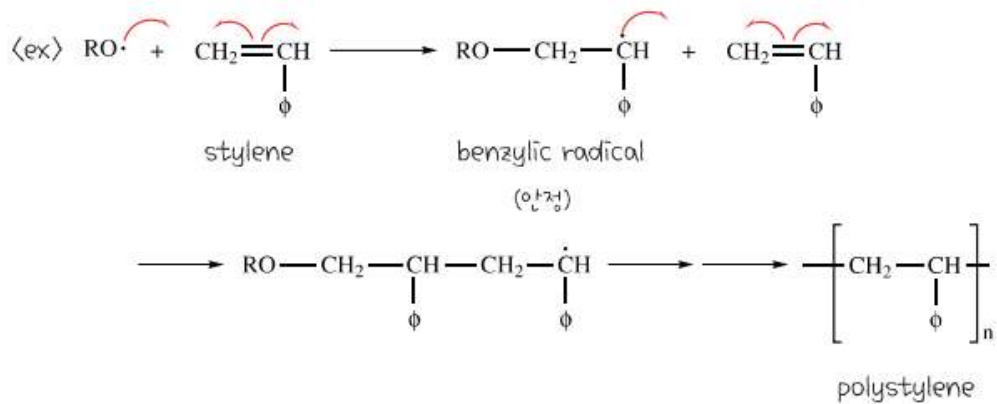
Poly(acrylonitrile)		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
Poly (methyl α -methacrylate)		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poly (methyl α -cyanoacrylate)		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poly (tetrafluoroethylene)	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$

• 첨가 중합반응의 유형

1. 라디칼 중합반응

- 개시제 : 과산화물, AIBN

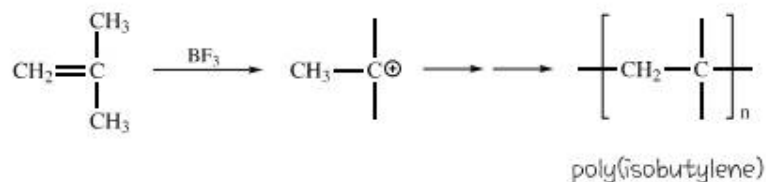
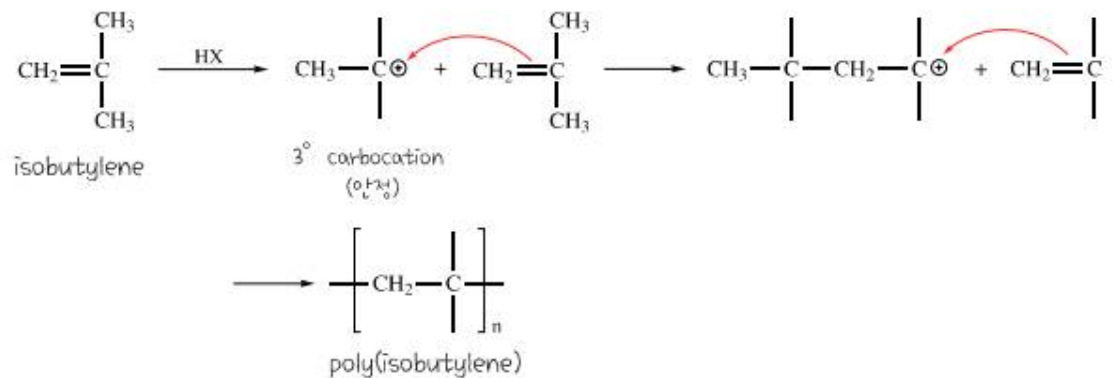




⇒ benzylic radical이 안정하기 때문에 Polystyrene이 라디칼 중합반응으로 더 잘 생성될 수 있다.

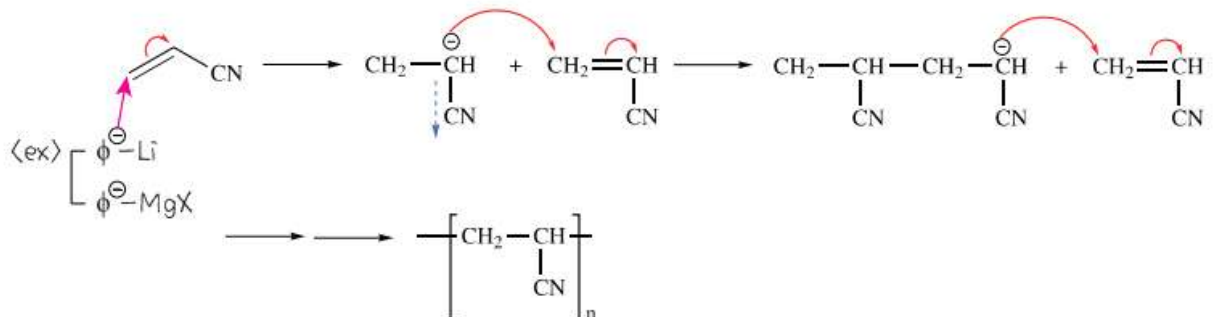
2. 양이온 중합반응 : 양이온을 매개조 함

- 개시제: 산(H-X), 음이온이 없는 Lewis 산



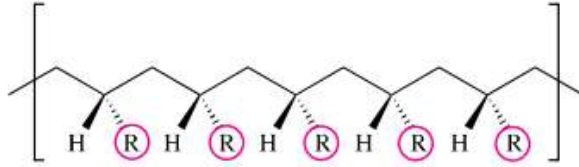
3. 음이온 중합반응 : 음이온을 매개조 함

- 개시제: Ph-Li , Ph-MgX

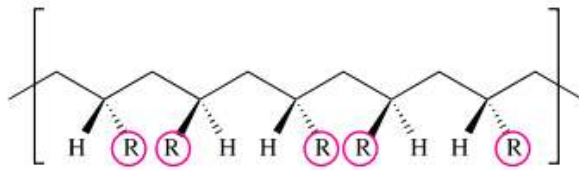


중합체의 입체화학

① isotactic (동일배열)

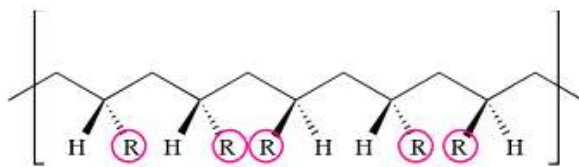


② syndiotactic (교대배열)



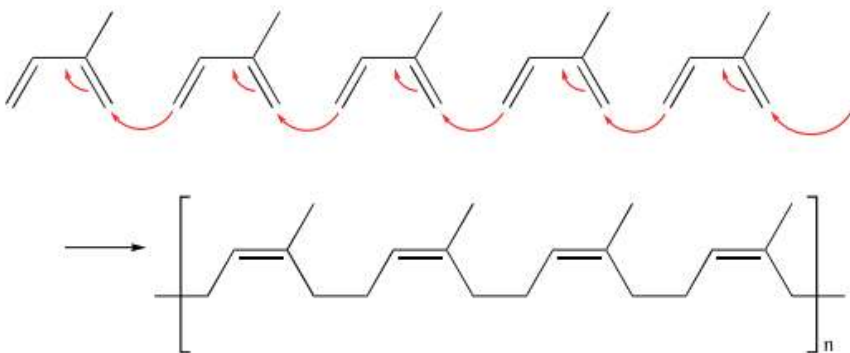
→ 규칙성이 있음, Ziegler-Natta 촉매 이용시

③ atactic (혼성배열): 규칙성 없음, 일반적인 생성물



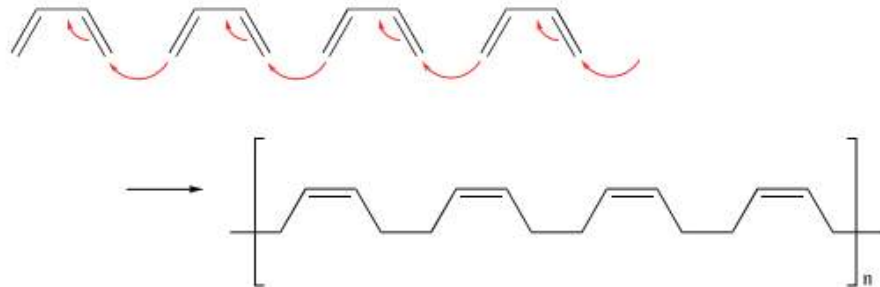
천연고무와 합성고무

① 천연고무: cis-1,4-Polyisoprene

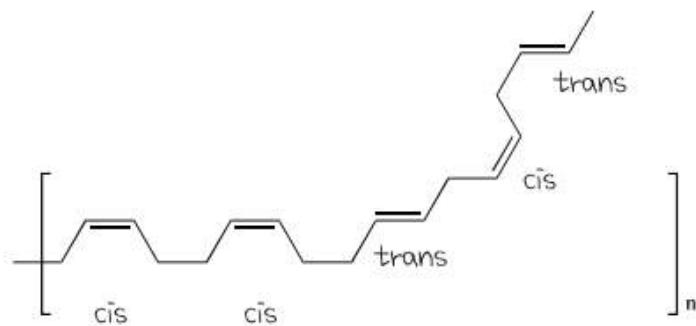


② 합성고무 : 1, 3-Butadiene

→ Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 cis 형태를 얻을 수 있음

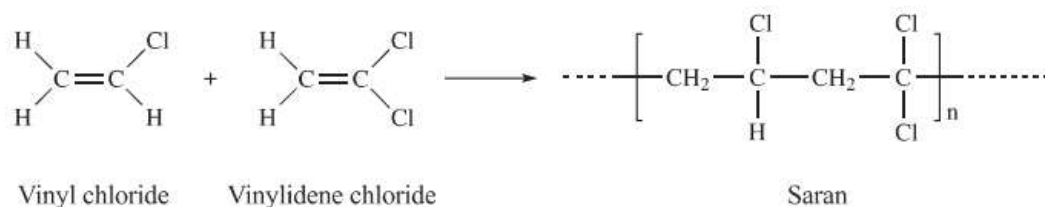
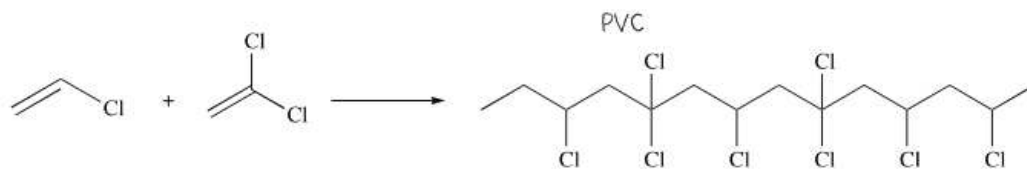
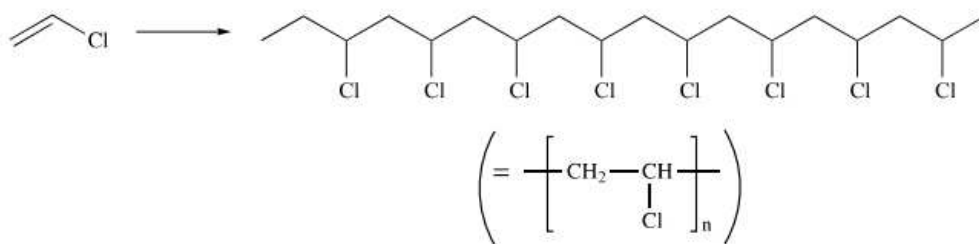


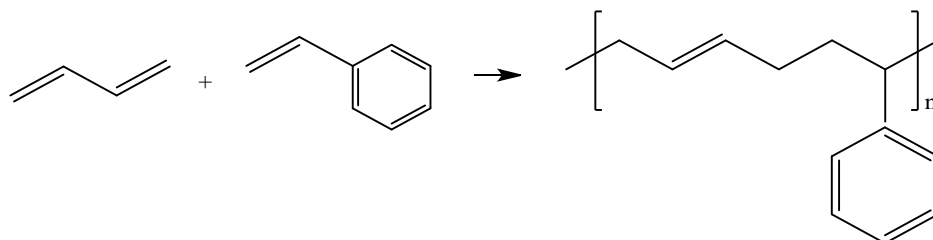
• 실제 반응 결과물 : cis와 trans가 혼합되어 존재



● 공중합체

: 단위체가 2개 이상일 때

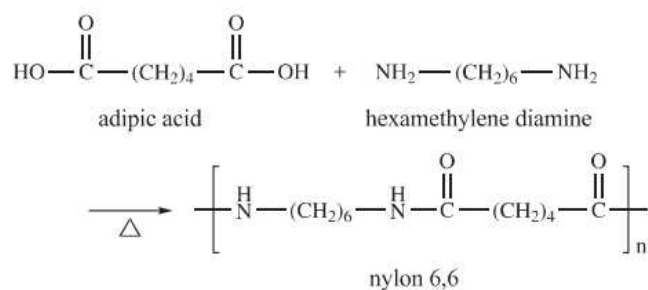




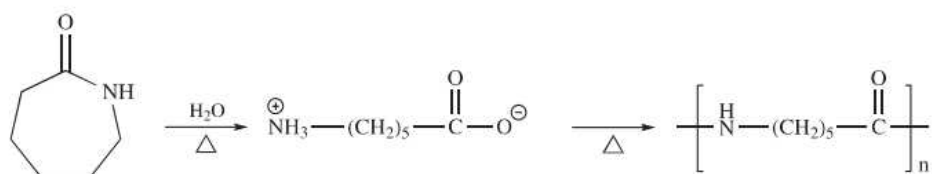
- 축합 중합체

(1) Polyamide - nylon

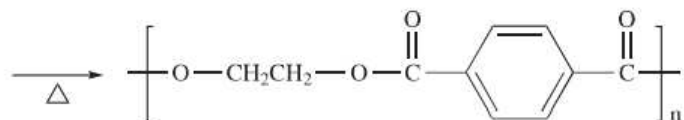
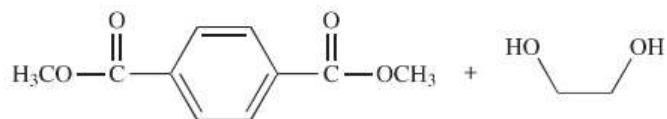
① Nylon 6,6의 제조



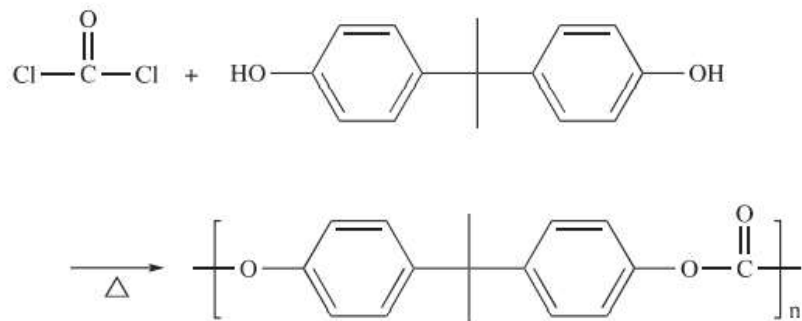
② Nylon 6의 제조



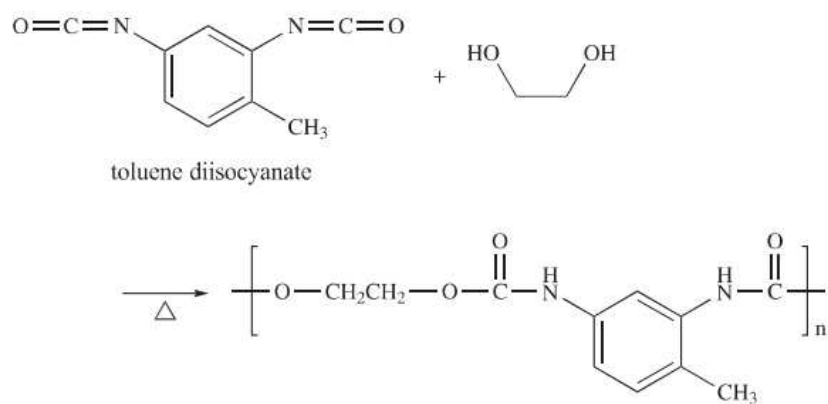
(2) Polyester



(3) Polycarbonate



(4) Polyurethane



- 고분자의 물리적 성질

(1) 열가소성 수지

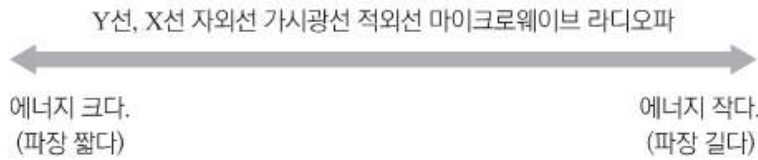
온도를 가하면 부드러워지고 적당한 조건에서 주물을 이용하여 성형할 수 있는 고분자 화합물.
(위의 모든 고분자 화합물은 열가소성 수지이다)

(2) 열경화성 수지

가교를 이룬 3차원적 구조를 갖는 것으로 가열에 의해서 분해되고 용융되지 않는 고분자 화합물.
(요소수지, 멜라민수지 등이 있다)

[분광학]

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (h: \text{플랑크 상수}, c: \text{빛의 속도}, \lambda: \text{빛의 파장})$$

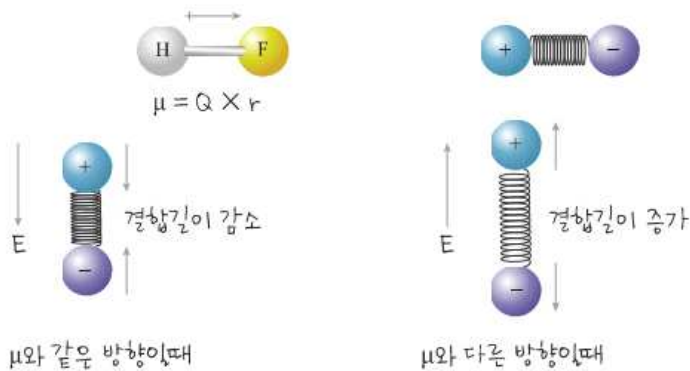


적외선 분광법

1. 기본

분자가 적외선 흡수 → 진동 운동 → 특정 작용기는 특정 파장의 빛 흡수 → 작용기 존재 확인

- IR 활성: 극성 분자(결합길이 가변)
- IR 비활성: 비극성 분자(결합길이 불변), 적외선 흡수 일어나지 않음



⇒ 자기장의 방향에 따라 거리가 변화하므로 μ 값도 변함

$$\textcircled{1} \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (k: \text{힘상수}, M: \text{질량})$$

i) 질량 大 = ν 작다 = 에너지 작다 = 파장 길다

ii) 결합 강하다 = k 크다 = ν 크다 = 에너지 크다 = 파장 짧다

cf)

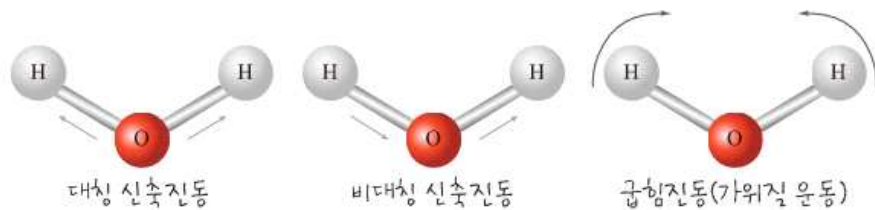
- (1) IR에서는 에너지의 단위로 주로 파수(파장의 역수, cm^{-1})를 사용하며 에너지가 작으면 파수도 작고 에너지가 크면 파수도 크다.
- (2) 결합이 강하면 k 가 크고 에너지가 크므로 파수도 크다. 따라서 C-O보다는 C=O가 더 파수가 크고 C≡O가 가장 파수가 크다. 마찬가지로 C-C < C=C < C≡C의 파수의 순서를 가진다.
- (3) 질량이 크면 진동수가 작고 파수도 작으므로 C-D결합이 C-H결합보다 더 낮은 진동수를 가진다.

② 진동 방식 [신축
굽힘

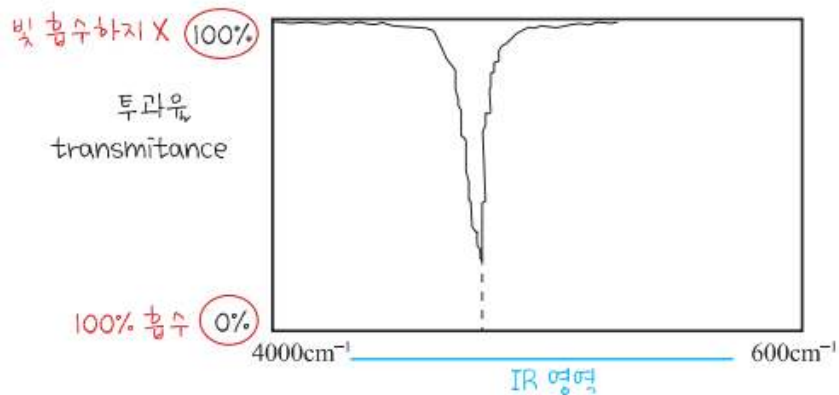
③ 진동 모드 [선형 분자 : $3N-5$ (N : 원자수)
비선형 분자 : $3N-6$

<ex> H_2O : 비선형 분자(굽은형), $N=3$

→ 3개의 진동 모드 존재 (대칭, 비대칭, 굽힘)



2. IR spectrum

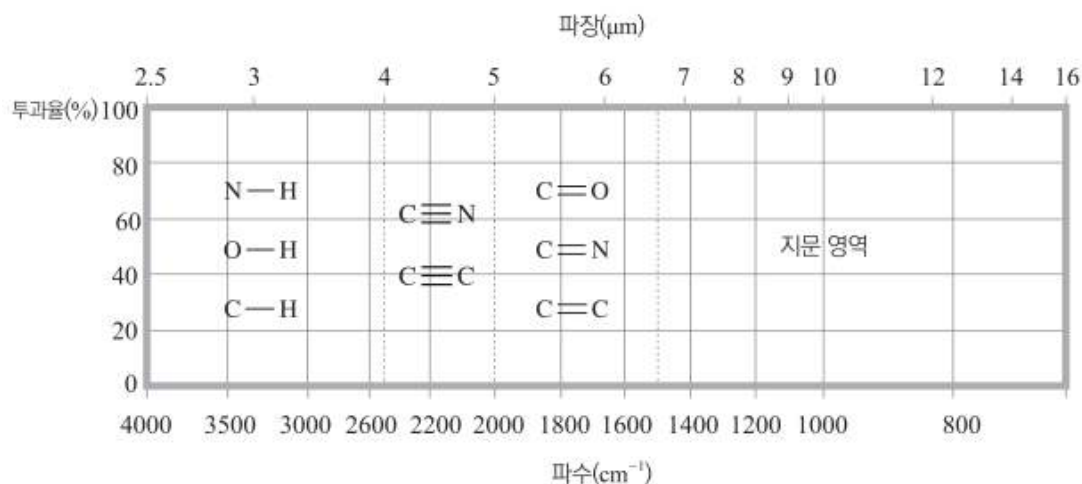


$$\bar{\nu}(\text{파수}) = \frac{1}{\lambda}$$

파수작다 → $\left\{ \begin{array}{l} E\text{작다} \\ \text{진동수 작} \\ \lambda\text{길다} \end{array} \right.$

cf) IR spectrum상에서 x축은 파수를 나타내며 파장의 역수이므로 파수가 크면 에너지가 크다는 것을 의미한다. 또한 y축은 투과율(transmittance)로서 맨 위는 100% 투과 즉 흡수 없음을 나타내고 맨 아래에는 0% 투과 즉 모든 빛을 흡수했음을 표시한다. 즉 특정 작용기가 특정 파수에서 빛을 흡수하면 특정 파수에서 피크를 보인다.

3. 특정한 작용기들의 적외선 흡수 파수



〈 네 개의 IR 스펙트럼의 영역 〉

수소와의 단일결합 영역, 삼중결합 영역, 이중결합 영역 및 지문 영역

(1) ¹탄소-탄소 결합의 신축진동

① C-C 결합의 신축진동

C-C 1200cm⁻¹, C=C 1660cm⁻¹, C≡C 2200cm⁻¹

② conjugation이 있으면 이중결합 자체의 전자밀도를 조금 감소시켜 결합을 조금 약화시키므로 파수는 작아지게 된다.

C=C 신축진동

고립된 C=C 1640 ~ 1680cm⁻¹

conjugation된 C=C 1620 ~ 1640cm⁻¹

방향족 C=C 대략 1600cm⁻¹

(2) 탄소-수소 결합의 신축진동

sp C-H 3310 ~ 3320cm⁻¹

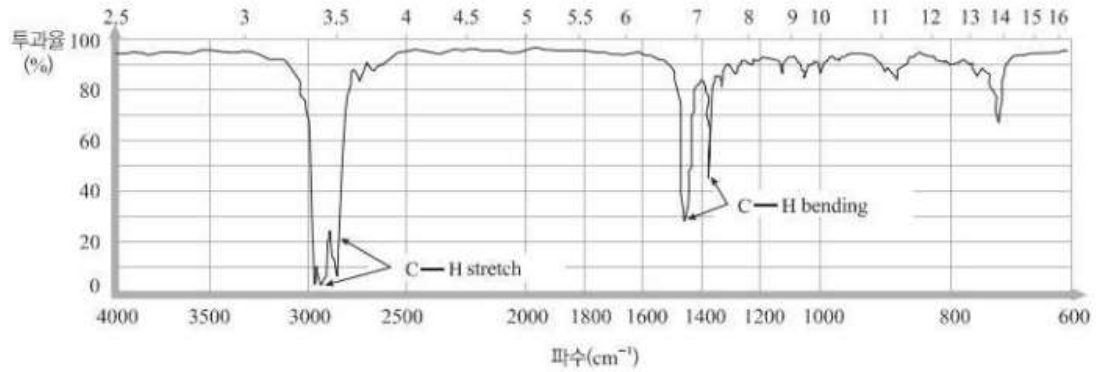
sp² C-H 3000 ~ 3100cm⁻¹

sp³ C-H 2850 ~ 2950cm⁻¹

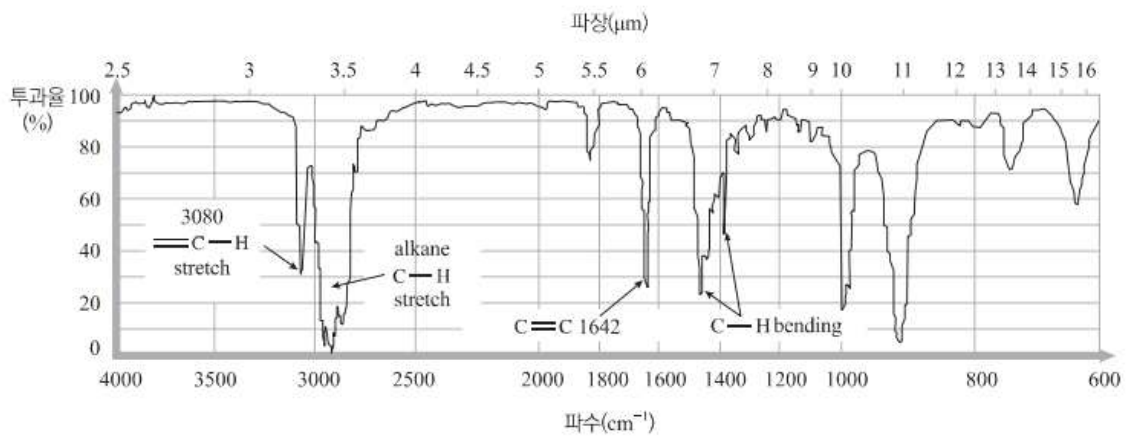
1* 일치환, 이치환 알켄은 700~1000cm⁻¹의 범위에서 굽힘진동 흡수가 일어나서 이중결합의 치환형태를 결정해준다.

1-Hexane과 같이 일치환 알켄은 910~990cm⁻¹에서 강한 특성적인 흡수띠를 가지며, 2,2-이치환 알켄은 890cm⁻¹에서 강한 흡수띠를 가진다. 또한 삼중결합 화합물인 alkyne은 말단 알킨은 내부 알킨보다 흡수가 강하며, 3-Hexyne 처럼 대칭적인 삼중결합은 흡수가 일어나지 않는다.

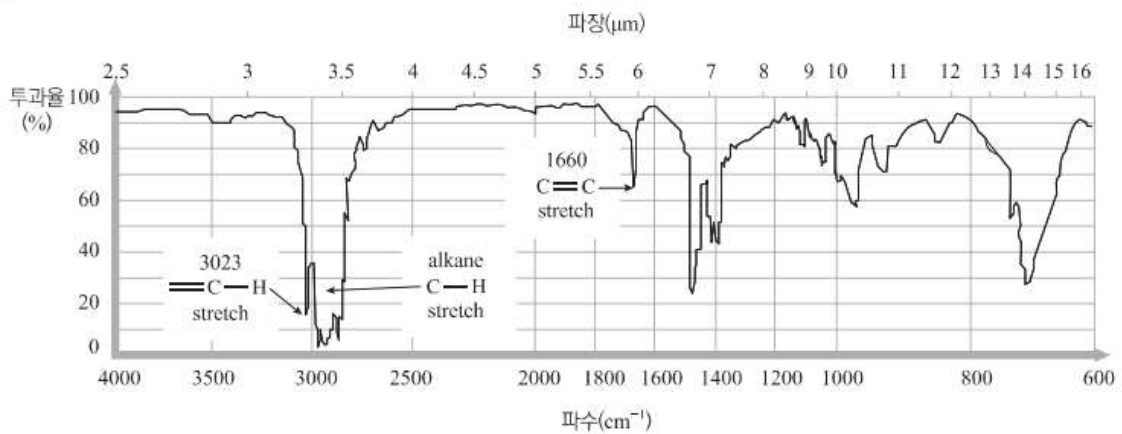
(a) n-Hexane : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$



(b) 1-Hexene : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$



(c) cis-2-Octene

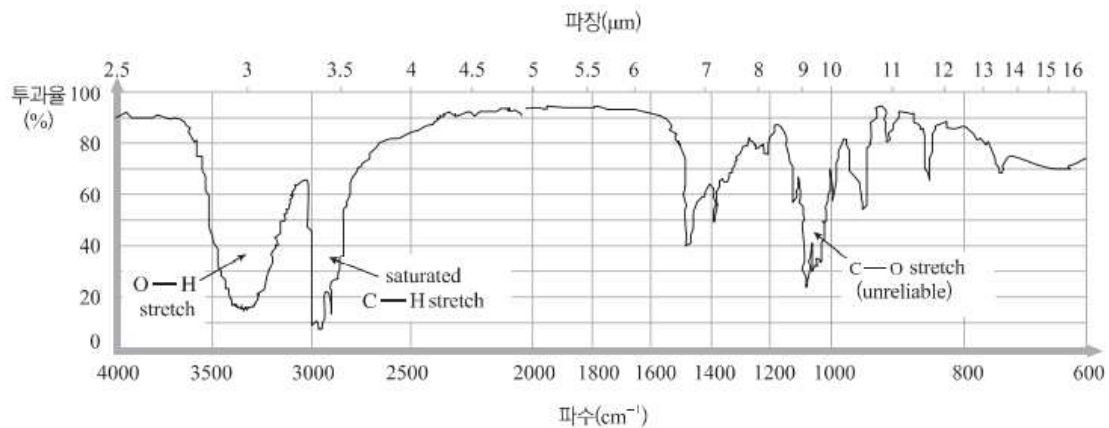


(3) 알코올과 아민의 특징적인 흡수

-O-H(알코올)	3200~3600cm ⁻¹
-O-H(카복실산)	2500~3600cm ⁻¹
-R ₂ N-H(아민)	3350~3500cm ⁻¹

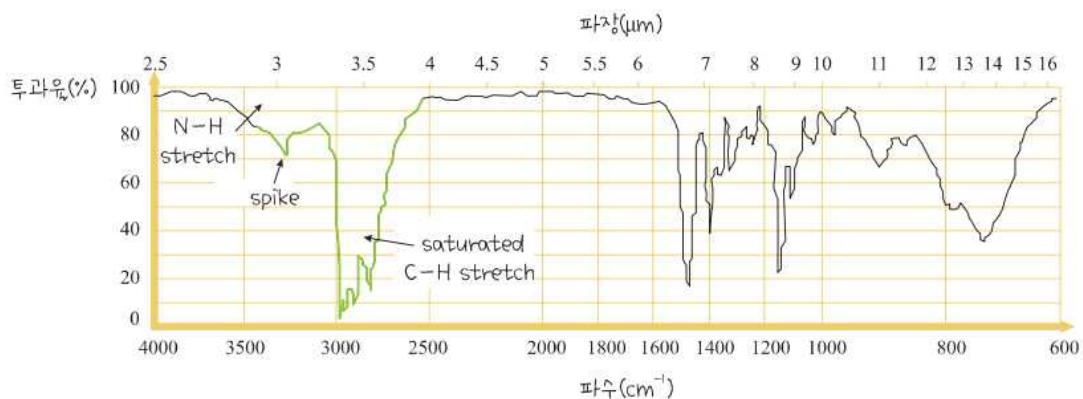
O-H 신축진동은 수소결합 배열의 다양성으로 인하여 매우 넓은 영역에서 흡수를 일으킨다. 아민의 N-H 결합도 수소결합에 의해 N-H 흡수영역이 넓어질 수 있으나, 아민에서는 넓은 N-H 신축진동 흡수 위에 한 개 이상의 날카로운 피크가 겹쳐서 나타나며, 2차 아민의 경우 1개, 1차 아민의 경우 2개의 날카로운 피크를 보여준다. 3차 아민은 N-H 결합을 가지고 있지 않으므로 피크가 관찰되지 않는다.

1-Butanol : CH₃(CH₂)₃OH



1-Butanol의 IR 스펙트럼은 3300cm⁻¹주위를 중심으로 넓고 강한 O-H 신축진동흡수를 보여준다. 흡수띠의 넓은 형태는 알코올 분자의 다양한 수소결합에 의한 결과이다.

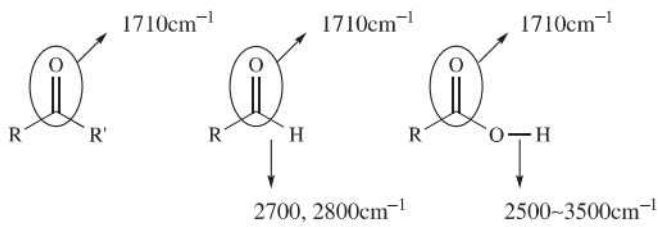
• Dipropylamine : (CH₃CH₂CH₂)₂NH



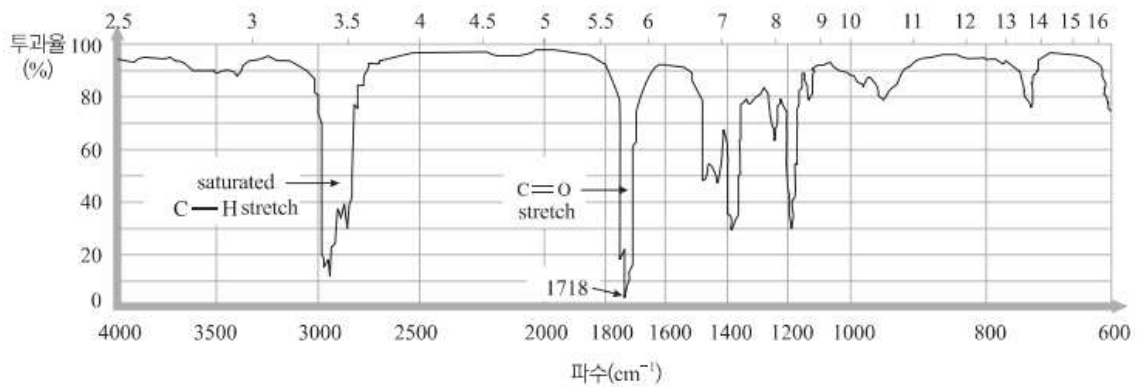
Dipropylamine의 IR 스펙트럼은 3300cm⁻¹근처를 중심으로 N-H 신축진동흡수를 나타낸 것이며 가시모양의 피크를 주목해서 보시오.

(4) 카보닐기의 특징적인 흡수

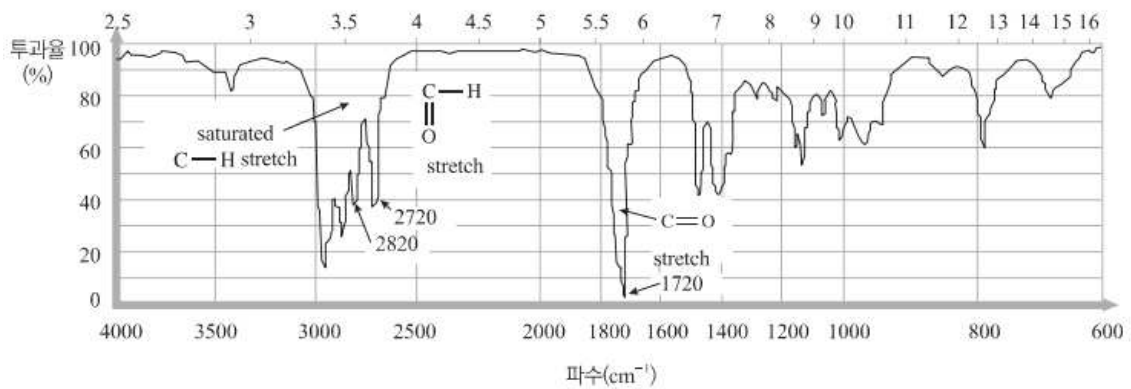
① 케톤, 알데하이드, 카복실산



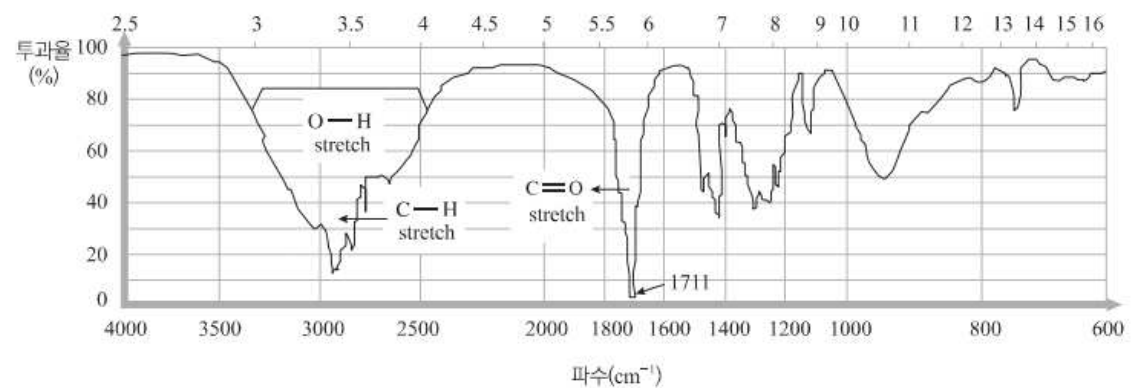
(1) 2-Heptanone



(2) Butyraldehyde



(3) Hexanoic acid

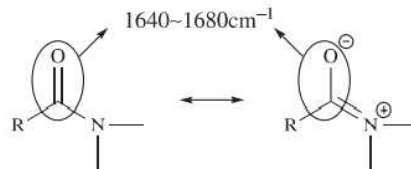


② 공명에 의한 카보닐 진동수의 감소

conjugation 케톤, 알데하이드 및 카복실산에서는 진동수가 1710cm^{-1} 정도에서 1680cm^{-1} 정도로 감소된다.

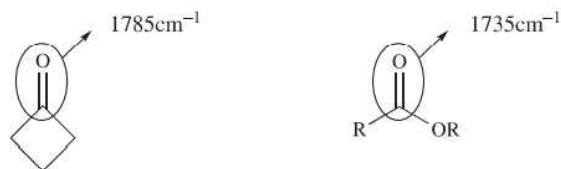


아마이드의 카보닐기는 낮은 진동수인 $1640\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 정도에서 흡수가 일어난다. 왜냐하면 질소의 전자쌍에 의한 공명구조로 카보닐 결합이 약화되기 때문이다.



③ 높은 진동수를 가지는 카보닐 흡수

일반적인 에스터는 1735cm^{-1} 정도에서 흡수가 일어나며 작은 고리의 카보닐기의 angle strain은 $\text{C}=\text{O}$ 이중결합의 전자밀도를 증가시켜 강하고 견고한 결합을 형성하므로 파수가 커지게 된다.



cf) 에스터는 전자를 당기는 역할을 하는 $-\text{OR}$ 로 인해서 카보닐의 파수가 증가한다. 같은 원리로 전자를 주는 치환기가 있을 때에는 파수가 감소한다. 예를 들면 아세톤의 카보닐은 약 1719cm^{-1} 이나 아세트알데하이드의 카보닐은 약 1733cm^{-1} 로서 아세톤의 메틸기의 전자를 주는 효과로 인해 카보닐의 파수가 감소된 결과이다.

(5) C-N 결합의 특징적인 흡수

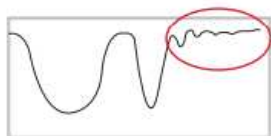
C-N 결합은 C-C 결합과 거의 유사하나 C-N 결합이 더욱 극성이므로 더 강한 흡수를 나타낸다.

C-N 1200cm^{-1} , C=N 1600cm^{-1} , C≡N 2200cm^{-1} 이상

(6) 지문영역

$1400\sim 625\text{cm}^{-1}$ 까지의 영역을 지문영역(finger print region)이라고 하며 이 영역은 복잡한 피크를 나타낸다. 두 화합물이 완전히 같은 화합물이 되기 위해서는 이 영역의 피크까지도 똑같아야 하므로 동일한 물질인지를 판단할 때 비교할 수 있는 영역이다. 또한 간단한 ether 화합물은 C-O 결합이 1050cm^{-1} 근처에서 강한 신축진동흡수를 보여주므로 이 영역에서 흡수만이 보인다면 그 화합물이 ether라는 유일한 단서가 된다.

- CH_3-OH



- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$



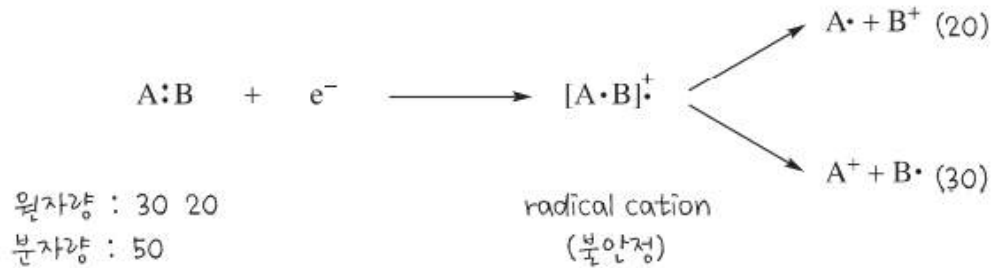
지문영역

ether, ester 그리고 alcohol 역시 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 사이에 C-O 신축진동을 보인다.

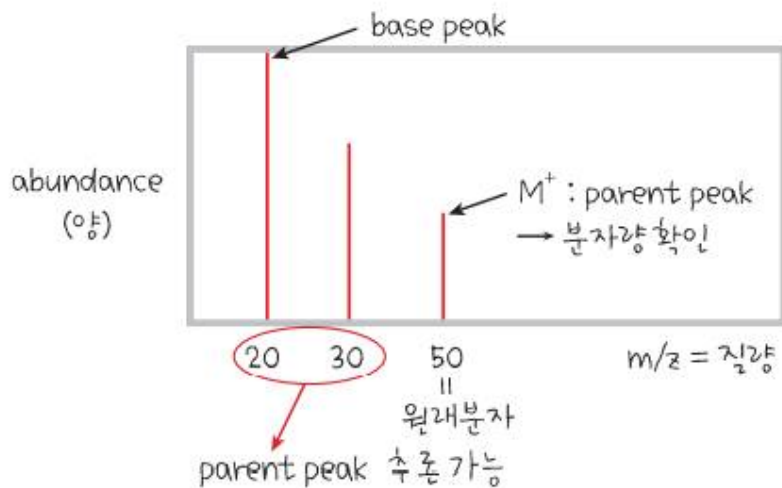
● 질량분광법

: 분자량파악가능

1. 기본

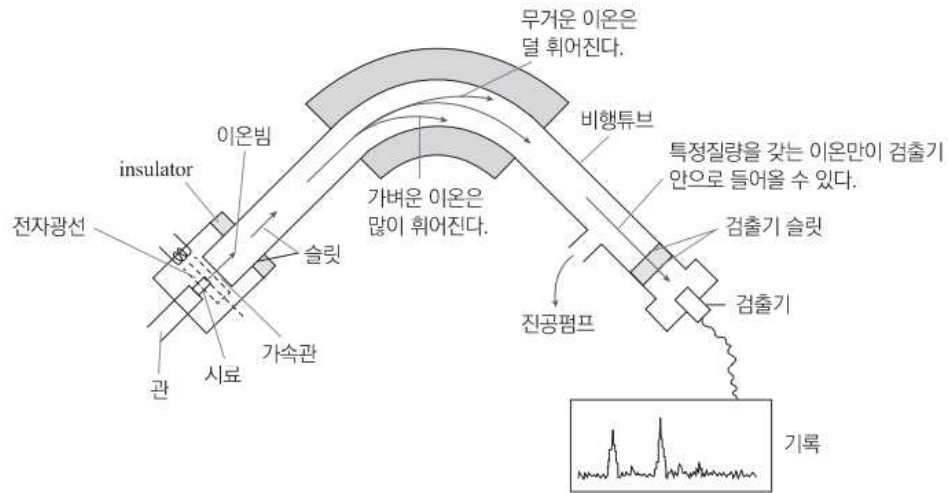


분자에 고에너지를 가진 전자를 충돌시키면 분자로부터 전자 하나를 방출시킬 수 있으며 전자 하나가 방출된 생성물은 라디칼 양이온(radical cation)이다. 이 라디칼 양이온(radical cation)은 불안정하므로 더 작은 토막으로 쪼개진다. 이때 각각의 양이온으로 하전된 입자에 대하여 질량/전하의 비 m/z 를 측정하며 z 는 항상 1이므로 m/z 값은 그 이온의 질량과 같다. 양전하를 띤 토막들만이 질량분석기에 의해서 검출된다.

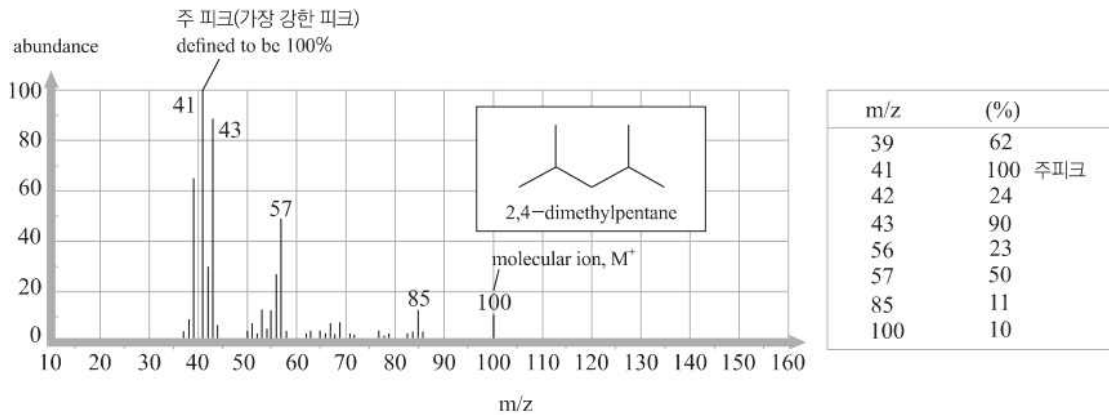


Mass spectrum에서는 x축은 질량이며 y축은 abundance를 나타낸다. 즉 x축의 값을 읽으면 질량을 알 수 있고 피크의 크기로서 검출되는 이온의 양을 비교할 수 있다. M⁺ peak를 parent peak라고 하며 그 분자의 분자량을 확인할 수 있고 이 분자의 라디칼 양이온이 불안정하여 비행하는 동안 모두 깨진다면 조각 피크를 조합하여 분자량을 추론할 수 있다. Mass에서 가장 큰 peak를 base peak라고 한다.

○ 질량분석기의 구조



질량분석기에서 가벼운 이온은 많이 휘어지고 무거운 이온은 덜 휘어지게 되므로 질량에 따라 양이온을 검출할 수 있다.



2. 동위원소를 이용한 피크의 분석

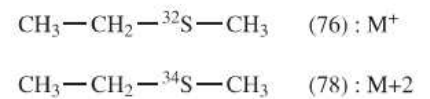
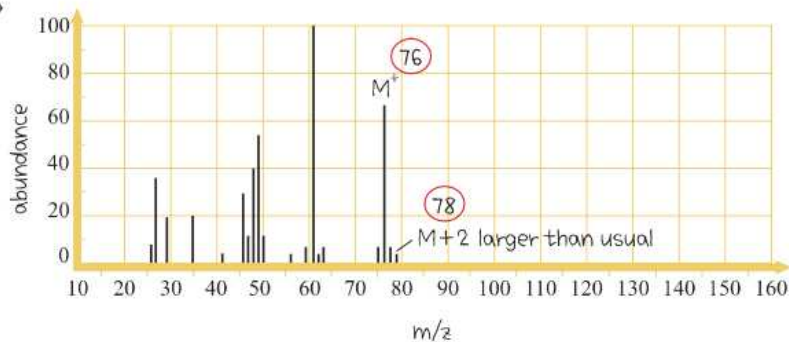
분자이온 피크(M^+ 피크)보다 1단위 더 무거운 피크를 $M+1$ 피크라고 하고, 2단위 무거운 피크를 $M+2$ 피크라고 한다. 자연계에 동위원소 중 S, Cl, Br 등은 그 동위원소의 함량이 상당히 크며 동위원소의 함량에 해당하는 만큼의 크기로 피크가 관측될 수 있다.

- Br $M+2$ 는 M^+ 의 피크와 거의 비슷한 크기
- Cl $M+2$ 는 M^+ 의 1/3 정도의 크기
- S $M+2$ 는 관측될 수 있음

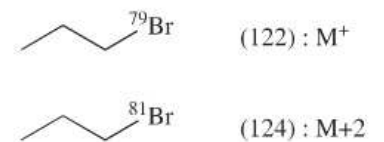
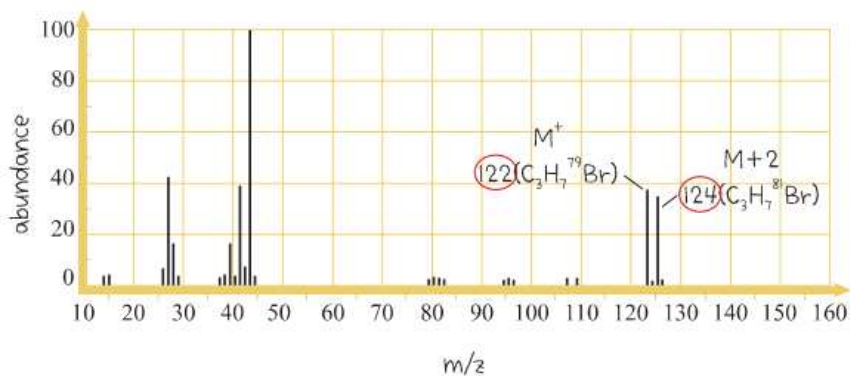
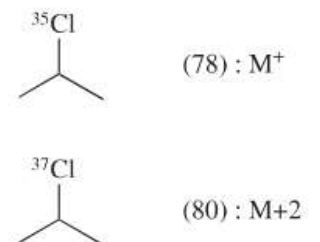
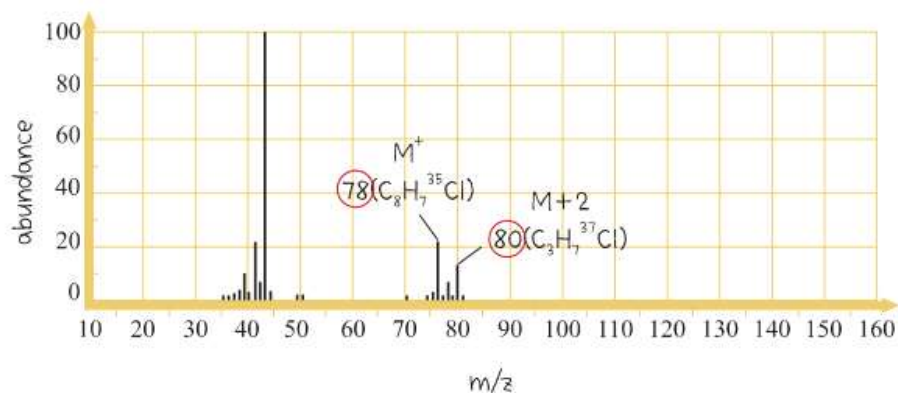
2. 동위원소 피크를 이용한 분석

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} : {}^{32}\text{S} : {}^{34}\text{S} = 95\% : 4\% \\ \text{Cl} : {}^{35}\text{Cl} : {}^{37}\text{Cl} = 75.5\% : 24.5\% = 3 : 1 \\ \text{Br} : {}^{79}\text{Br} : {}^{81}\text{Br} = 50.5\% : 49.5\% = 1 : 1 \end{array} \right.$$

<ex>



→ 분자 내에 황이 존재함을 의미 ; $M+2$ peak가 존재하므로



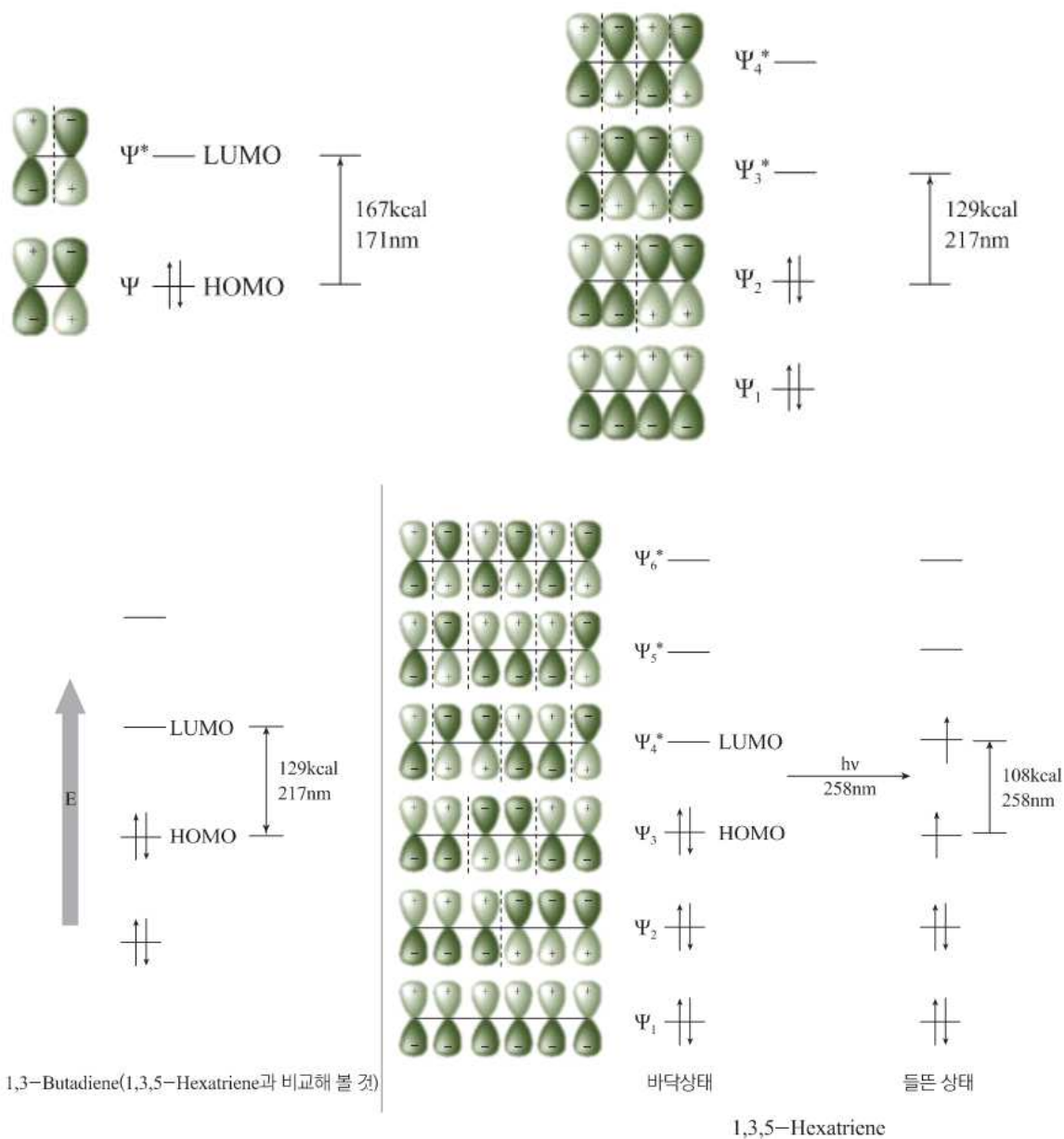
cf) M^+ peak와 $M+2$ peak가 3:1의 비로 보이면 분자 내에 Cl이 1:1의 비로 보이면 Br이 분자 내에 포함되어 있음을 알 수 있다.

자외선-가시광선(UV-VIS) 분광법

1. 기본개요

분자가 가시영역이나 자외선영역의 에너지를 흡수하면 전자들뜸이 일어난다. 이 전자가 들뜨는 파장을 측정하면 분자 내의 짝지은 이중결합의 유무를 판단할 수 있다.

1,3-Butadiene에서 π 전자를 들뜨게 하는 데에는 에틸렌에서의 π 전자를 들뜨게 하는 것보다 적은 에너지가(긴 파장) 필요하다. 왜냐하면 분자 오비탈 간의 에너지 차이가 적기 때문이다. 같은 이유로 1,3,5-Hexatriene의 경우에는 전자전이에 더 긴 파장이 필요하다. 즉, conjugation이 많아지게 되면 각 오비탈 간에 에너지 차이가 적어지게 되고 가시영역의 파장으로도 전이가 가능하게 된다. 그러므로 conjugation이 많으면 화합물은 색을 띠고 있다.



2. UV spectrum

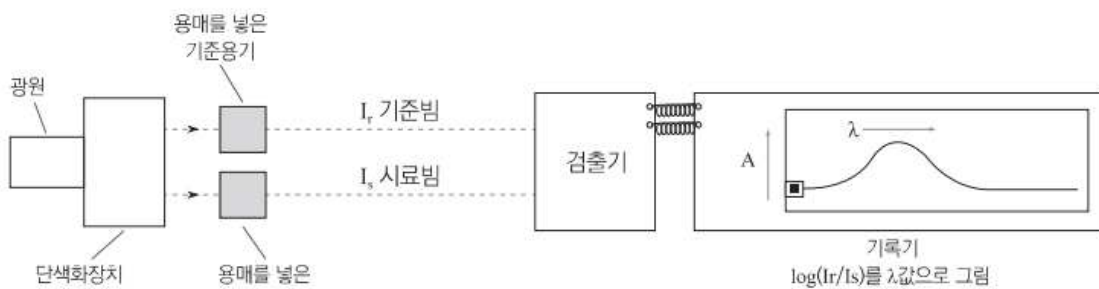
UV 스펙트럼에서는 검출기는 시료빔(I_s)에 비교하여 기준빔(I_r)의 강도비를 측정하며 log값을 흡광도 A라고 하며 파장에 따른 그래프를 그려낸다. Beer 법칙에 따라 흡광도 A는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$A = \log(I_r/I_s) = \epsilon cl$$

ϵ : 시료의 몰흡광계수, 시료가 어떤 파장에서 얼마나 강하게 빛을 흡수하는가의 척도이다.

c : 시료농도(mol/L)

l : 셀을 통과하는 빛의 투과길이(cm)



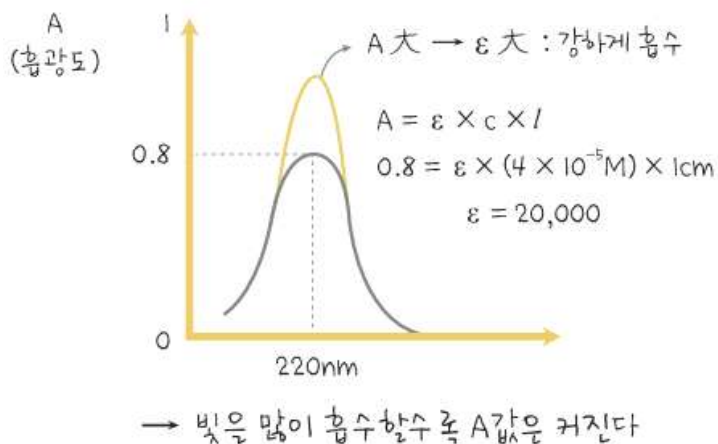
i) 시료가 빛을 흡수했을 때

$$I_s < I_r : \frac{I_r}{I_s} > 1, \log \frac{I_r}{I_s} > 0$$

ii) 시료가 빛을 흡수하지 않을 때

$$I_s = I_r \quad , \quad \frac{I_r}{I_s} = 1, \log \frac{I_r}{I_s} = 0$$

cf) 시료가 빛을 흡수했을 때에는 특정 파장에서 피크가 나타나지만 시료가 빛을 흡수하지 않았을 때에는 피크가 나타나지 않는다.



● 핵자기 공명 분광법(NMR)

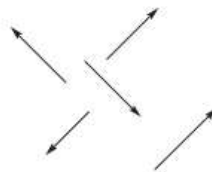
※ 관심사 : 원자핵

1. 기본

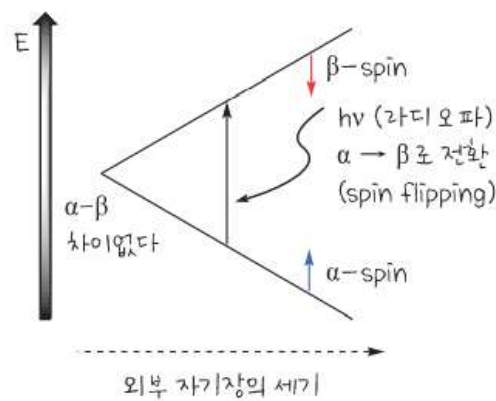
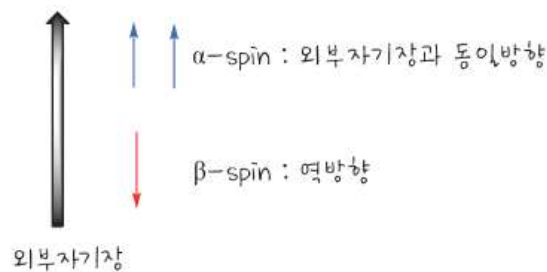
- ① ^{12}C , ^{16}O : 양성자, 중성자가 짝수개 → 알짜핵 spin 0
 ^1H , ^{13}C : 양성자, 중성자가 홀수개 → 알짜핵 spin 1

- ② 핵이 회전하면 자기장과 연관된다

- ③ i) 외부 자기장이 없을 때 : 핵 spin은 무질서하게 분포



- ii) 외부 자기장이 존재할 때 : 핵 spin이 외부 자기장의 방향에 따라 질서정연하게 배열



: α 와 β 의 에너지 차이 \propto 외부자기장의 세기

분자에 적당한 진동수(파장)의 빛을 조사하면 α spin을 가지는 핵은 빛을 흡수하여 β spin이 되며 이것을 spin-flipping이라고 한다. NMR spectrum은 α spin상태의 핵을 β spin 상태로 바꿀 때 일어나는 라디오파의 흡수를 측정하는 것이다.

α , β spin 상태의 에너지 차이는 자기장의 세기에 비례하며, 복사의 주파수가 핵 스핀 상태들 사이의 에너지 차이와 일치하게 되면 스핀 상태와 복사가 서로 공명(resonance)한다고 하며, 시료에 의하여 복사가 흡수된다.

2. NMR 기기

NMR 기기는 유기화합물 시료를 적당한 용매(예)수소가 없는 CDCl_3 에 녹여 유리관에 넣고 자석의 두 극 사이에 놓는다. 강한 자기장에 의해 분자 내의 ^1H 과 ^{13}C 핵들은 두 가지 가능한 방향 중에서 한 쪽으로 배열하게 되고, 시료에 라디오파 에너지가 조사된다. 라디오파 복사선의 진동수를 일정하게 하고 외부 자기장의 세기를 변화시킨다면, 각 핵들은 약간씩 다른 세기의 자기장에서 공명을 일으키게 될 것이다. 민감한 검출기에 의해 라디오파 에너지의 흡수를 탐지하여 그 전기적 신호를 증폭시켜 기록지에 봉우리를 나타나게 한다.

3. 화학적 이동(Chemical shift)

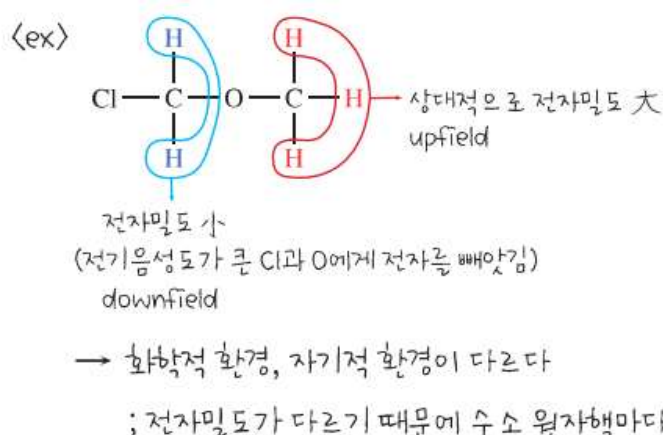
분자 내 양성자는 전자구름에 둘러싸여 있는데 자기장 내에서 이 전자들도 운동하고 있다. 이 전자의 운동에 따라 자장이 유도되는데 이때 유도되는 자장의 방향은 외부 자기장의 방향과 반대이다. 그 결과 수소의 원자핵에 미치는 알짜 자기장의 세기는 외부에서 걸어준 자장의 세기보다 조금 약해진다. 그러므로 핵은 외부에서 가해준 자기장보다 약한 자기장을 느낄 것이고 이것은 가리워졌다(shielded)고 하며, 이와 같은 가리움을 diamagnetic shielding 이라고 한다.

분자 내 각 양성자 주위의 전자적 환경은 모두 달라 핵에 미치는 가리움 효과도 각 양성자마다 차이가 있으며, 핵이 공명을 일으키기 위하여 일정한 라디오파를 흡수하는 경우 외부에서 걸어주는 자기장의 세기는 각 핵마다 다르다. 한편 외부에서 걸어주는 자기장이 일정하면 쪼여주는 라디오파의 파장이 핵마다 조금씩 달라져야 할 것이다.

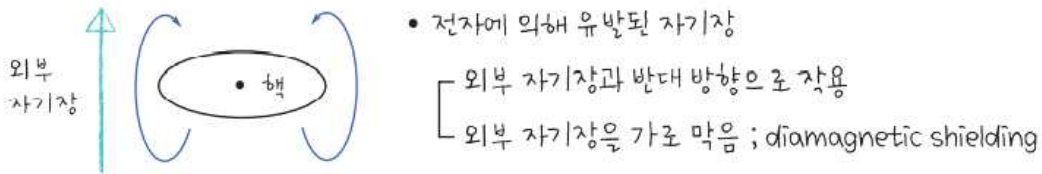
이때의 변화량을 화학적 이동(Chemical shift)이라고 한다.

핵에 미치는 전자의 가리움이 작을수록 양성자에 실제 미치는 유효한 자기장의 세기는 클 것이고, 양성자를 공명에 이르게 하는 데 필요한 라디오파의 주파수는 높아진다.

(1) 자기적 환경과 diamagnetic shielding



※ diamagnetic shielding

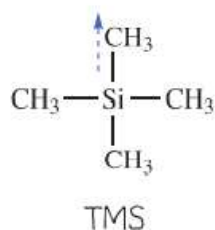


- if) 수소 주변에 전자가 많으면 = diamagnetic shielding 大
- = 핵이 느끼는 유효한 자기장 세기 小
 - = 적은 주파수로 spin flipping 가능
 - = upfield에서 peak가 측정됨
- 수소 주변에 전자가 적으면 = diamagnetic shielding 小
- = 핵이 느끼는 유효한 자기장 세기 大
 - = 큰 주파수여야 spin flipping 가능
 - = downfield에서 peak가 측정됨

(2) 화학적 이동을 측정하는 방법

화학자들은 어떤 유기화합물에서의 수소의 가리움을 비교하기 위하여 표준물질의 화학적 이동과 시료의 화학적 이동을 비교한다. 이 표준물질로서 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)라는 물질을 사용한다. TMS에서 C는 Si 보다 전기음성도가 크므로 CH_3 기의 전자밀도는 커지며 전자에 의한 가리움 효과 또한 크므로 대부분의 유기화합물보다 높은 장에서 피크가 나온다.

※ chemical shift 값(δ) : TMS를 기준으로 한 상대적인 값

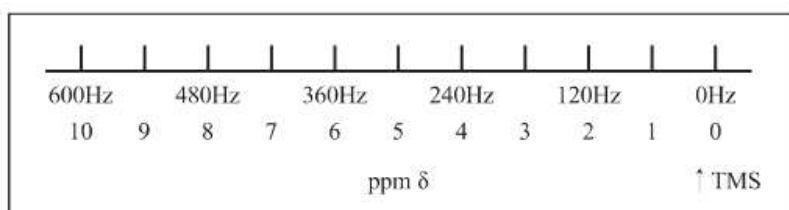


차트에서 스펙트럼의 방향은 TMS 피크가 0가 나오도록 조정하며 자기장의 세기에 무관한 단위로써 ppm을 사용하여 화학적 이동을 나타낸다. NMR 도표에서 델타(δ)척도는 임의적인 척도를 눈금을 매겨 나타낸다.

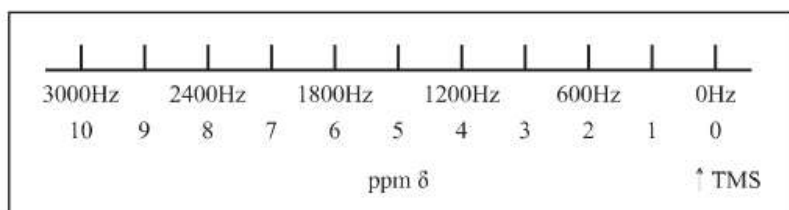
1 δ 단위는 분광기의 작동 진동수의 백만분의 1(ppm)에 해당한다. 예를 들어 시료의 ^1H NMR 스펙트럼을 200MHz의 기기로 측정한다면 1 δ 는 200Hz가 된다. 마찬가지로 500MHz기기로 측정한다면 1 δ =500Hz가 될 것이다. 또한 δ 단위로 나타낸 NMR 흡수의 화학적 이동은 사용한 분광기의 진동수에 관계없이 일정하다.

$$\text{화학적 이동}(\delta, \text{ppm}) = \frac{\text{신호의 위치} - \text{TMS 피크의 위치}}{\text{분광기주파수}} \times 10^6$$

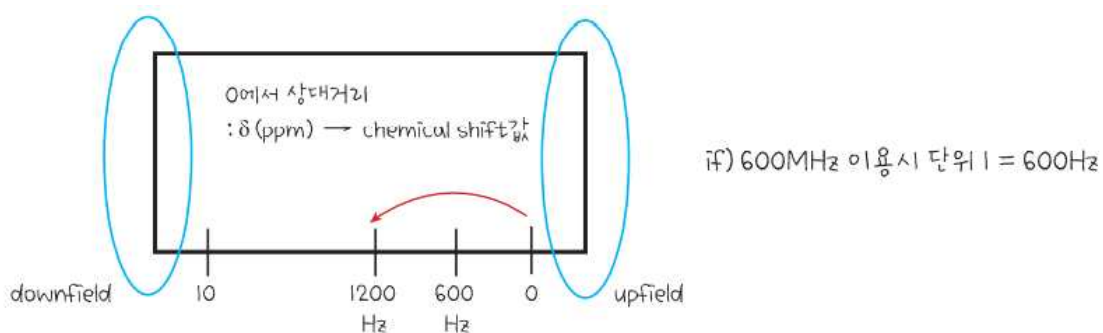
$$\text{화학적 이동}(\delta, \text{ppm}) = \frac{\text{TMS로부터 낮은 장 영역으로 전이}(\text{Hz})}{\text{분광계의 진동수}(\text{MHz})}$$



60MHz

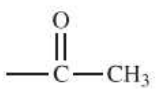

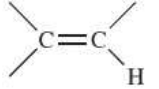


300MHz



(3) 화학적 이동값과 분자의 구조

양성자 유형		δ	양성자 유형	δ
alkane	(—CH ₃)	0.9		1.7
alkane	(—CH ₂ —)	1.3	Ph—H	7.2
alkane	()	1.4	Ph—CH ₃	2.3

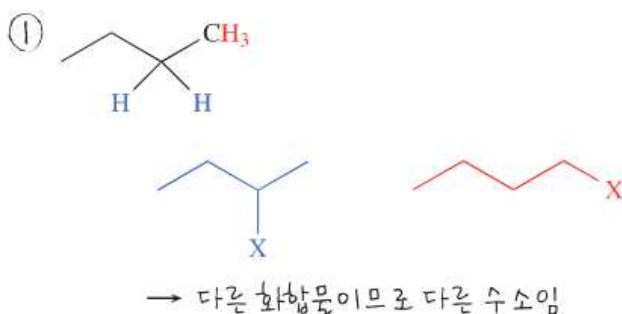
	2.1	R—CHO	9–10
	2.5	R—COOH	10–12
R—CH ₂ —X (X=halogen, O)	3–4	R—OH	variable, about 2–5
	5–6	Ar—OH	variable, about 4–7
		R—NH ₂	variable, about 1.5–4

이 값들은 모두 화학적 이동들이 이웃하는 치환체의 영향을 받으므로 대략적인 값이다.

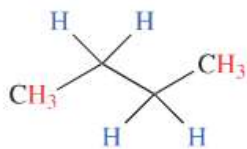
알코올의 O—H 양성자와 아민의 N—H 양성자의 화학적 이동은 농도에 의존한다. 진한 용액에서는 이러한 양성자들은 수소결합에 의해 낮은 장에서 흡수가 일어나나(3.5ppm, 4.5ppm), CCl₄와 같이 수소결합을 형성할 수 없는 용매 속에서 수소결합을 형성할 수 없을 만큼 묽어져 있다면 수소결합은 더 이상 중요하지 않으므로 약 2ppm 정도에서 관찰된다.

(4) 양성자의 동등성

: 수소 1개씩 X로 바꿔주어 다른 화합물이 되면 다른 수소이다.



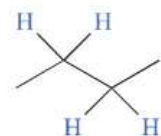
⇒ NMR peak 2개가 나옴



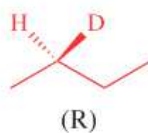
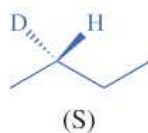
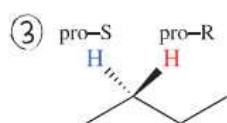
위의 양쪽끝의 CH₃의 6개의 수소는 동일한 수소이므로 6개의 H가 마치 1개의 수소와 같이 피크는 하나가 나오며 가운데 4개의 수소도 동일한 수소이므로 마치 1개의 수소와 같은 피크가 나온다.



→ 같은 화합물이므로 Homotopic proton ; 같은 peak를 가짐

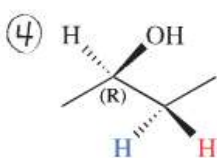


→ Homotopic proton



→ enantiomer가 얻어지므로 enantiotopic proton

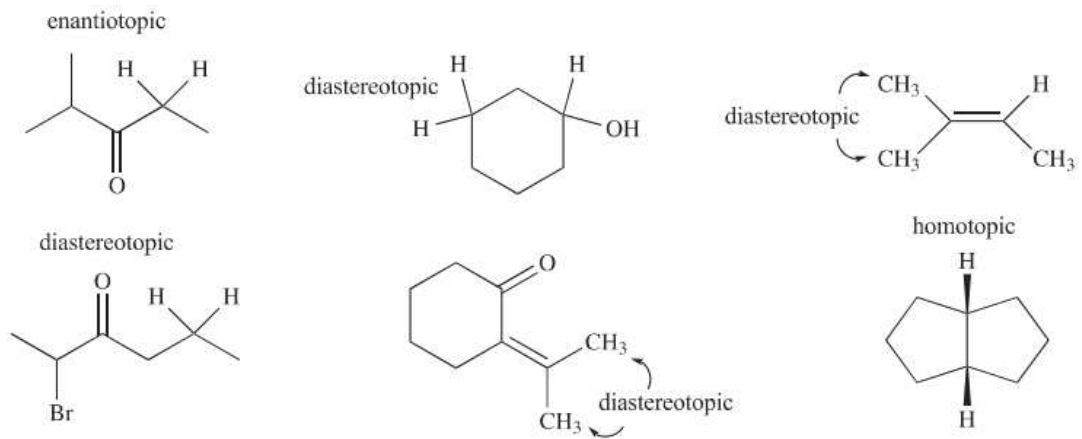
→ NMR에서는 동일한 peak가 얻어짐 ; enantiotopic proton은 구분하지 못함



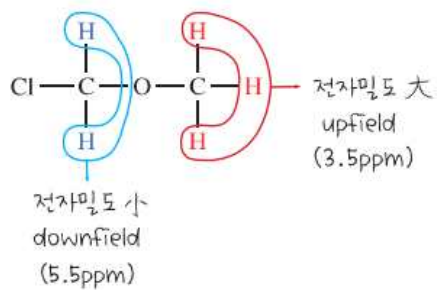
→ diastereomer가 얻어지므로 diastereotopic proton

→ NMR에서는 다른 peak가 얻어짐

○ 참고

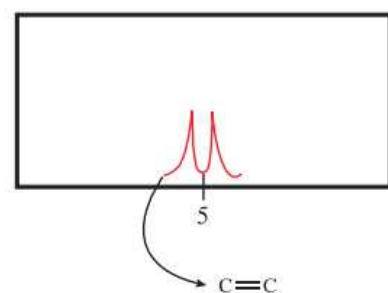
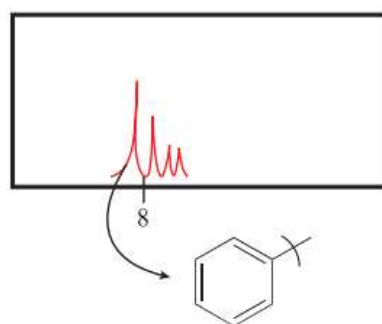
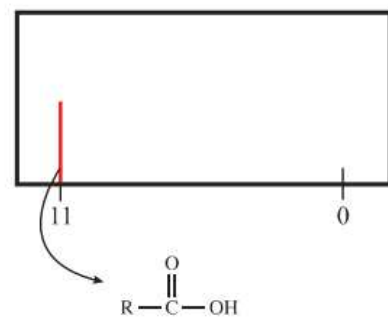
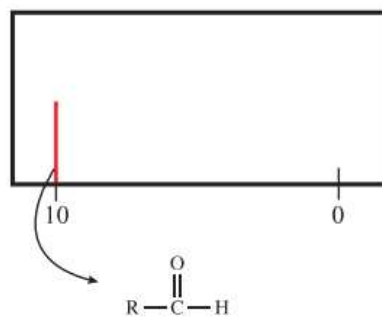


4. 수소 NMR 스펙트럼의 해석

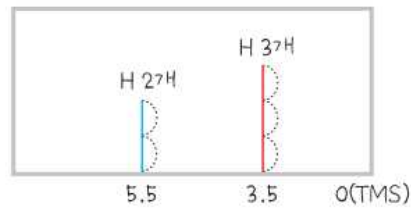


① 신호(peak)의 수 : 2개 → 자기적 환경이 다른 수소가 2종류이기 때문

② chemical shift : 작용기 파악(전자밀도에 따라 다름)

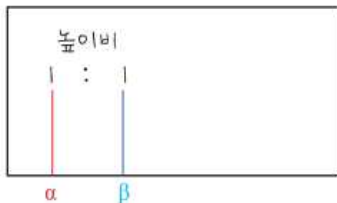
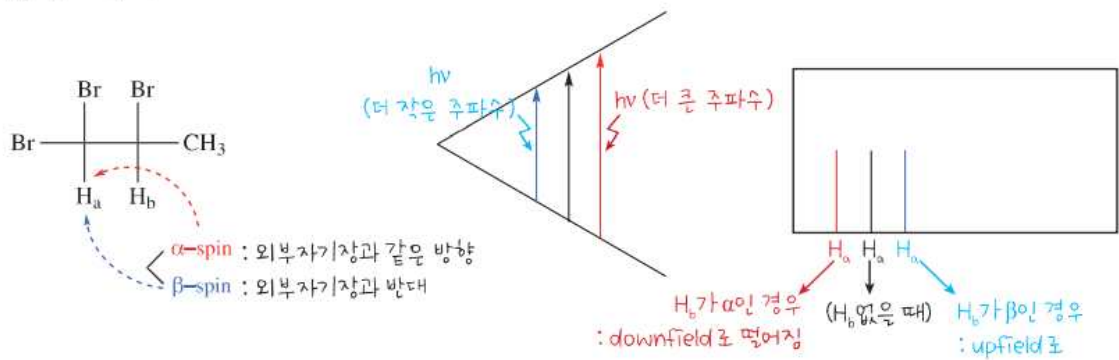


③ 신호의 크기: H의 개수비 파악



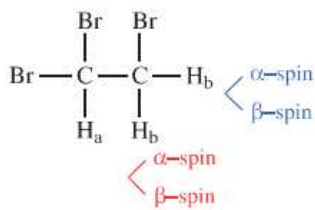
④ spin-spin splitting: H_b의 핵 spin이 시그마 결합을 통해 H_a까지 영향을 주는 현상

i) H_b가 1개일 때

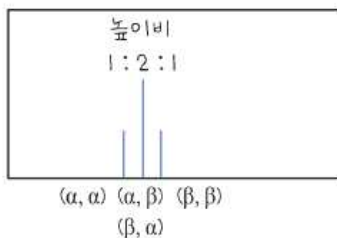


→ peak가 27H로 같아짐

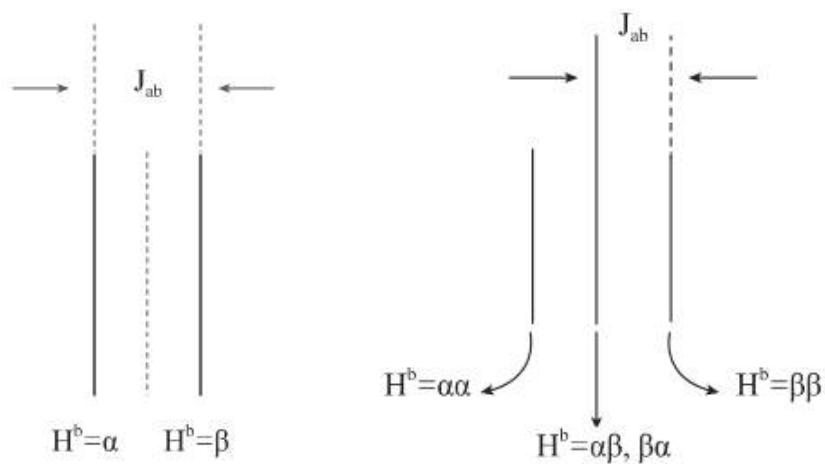
ii) H_b가 2개일 때



- 가능한 조합: (α, α) (α, β) (β, β) (β, α)



위의 경우 H_a와 H_b는 짝지었다고 표현하고 그 값은 짝지음 상수, J_{ab}(coupling constant)으로 나타낸다.



iii) H_b 가 3개일 때

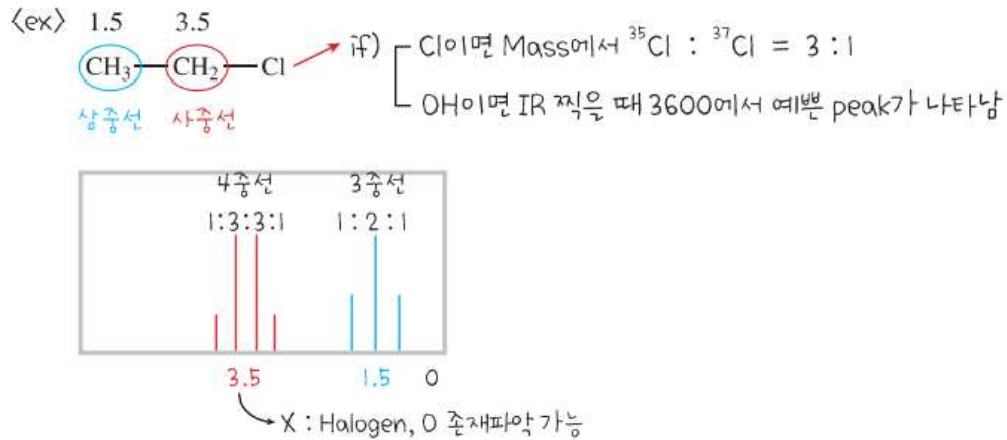
가능한 조합 : (α, α, α) (α, α, β) (β, β, α) (β, β, β)

높이비 : 1 : 3 : 3 : 1

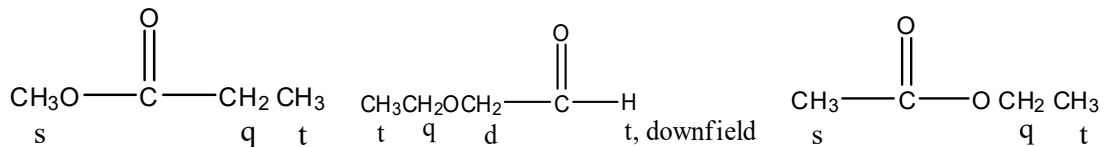
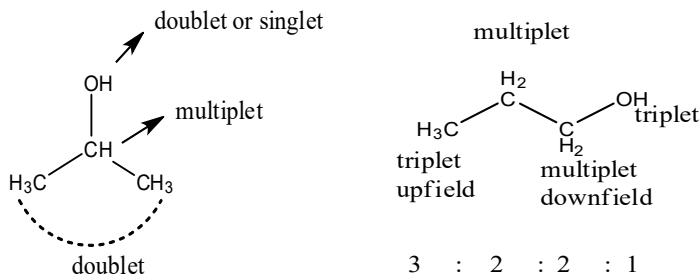
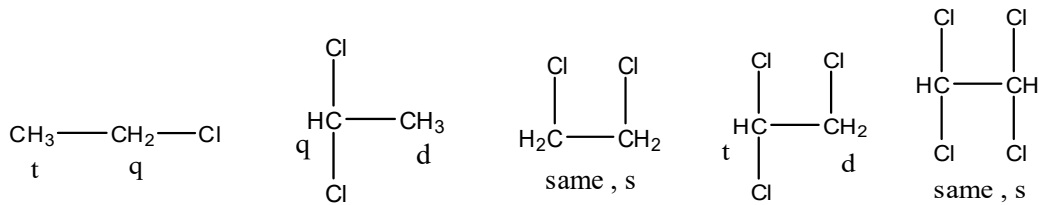
iv) $N+1$ 규칙

: 갈라짐 개수 = 이웃한 수소의 개수 + 1

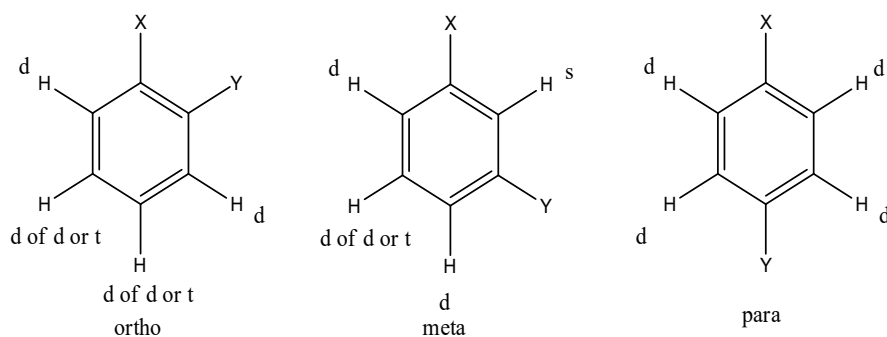
갈라짐을 유발하는 동등한 양성자수	피크의 수 (다중도)	상대적 면적 (파스칼의 삼각형)
0	1 (단일선)	1
1	2 (이중선)	$\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \alpha & \beta \end{array}$
2	3 (삼중선)	$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 1 \\ \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\beta \end{array}$
3	4 (사중선)	$\begin{array}{cccc} 1 & 3 & 3 & 1 \\ \alpha\alpha\alpha & \alpha\alpha\beta & \alpha\beta\beta & \beta\beta\beta \end{array}$
4	5 (오중선)	$\begin{array}{ccccc} 1 & 4 & 6 & 4 & 1 \end{array}$
5	6 (육중선)	$\begin{array}{cccccc} 1 & 5 & 10 & 10 & 5 & 1 \end{array}$
6	7 (칠중선)	$\begin{array}{ccccccc} 1 & 6 & 15 & 20 & 15 & 6 & 1 \end{array}$



ex) 구체적인 화합물



에탄올에서 -OH는 시료의 순수함에 따라 이웃한 탄소의 수소와 갈라짐을 나타낼 수도 있고 아닐 수도 있다. 순수한 에탄올일 경우에는 이웃한 수소와 갈라짐을 보여 3중선을 나타낼 수 있으나, 산, 염기 또는 물에 의해 오염되어 있는 경우에는 이웃한 수소에 의한 갈라짐은 보이지 않는다. 이는 -OH의 양성자는 양성자 상호교환이 매우 빨라 평균값만이 보이기 때문이다. 그러므로 알코올이나 아민의 양성자는 D_2O 에서 중수소와 교환을 하여 피크가 없어지거나 세기가 약해진다.



V) coupling constant(J) : 보통 2-15Hz의 값을 가짐

- i) 분광기의 주파수에 영향받지 않으므로 일정한 값을 갖는다
- ii) 서로 영향을 주고 받을 때 J값은 동일
- iii) 같은 수소일 때 (homotopic proton)에는 J값 없음 ; peak가 1개이므로
- iv) diastereotopic proton일 때에는 coupling 가능 $\rightarrow J = 2\text{Hz}$

○ 양성자 짝지음상수(coupling constants)의 전형적인 값

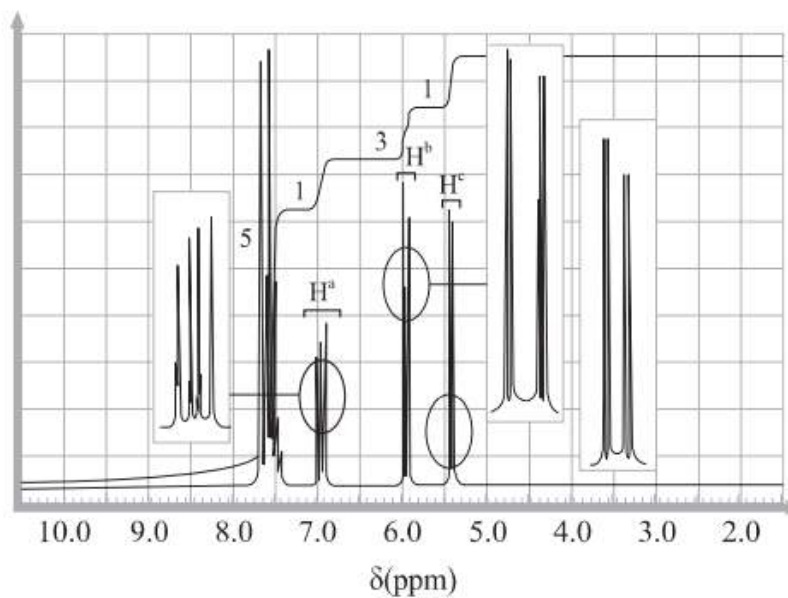
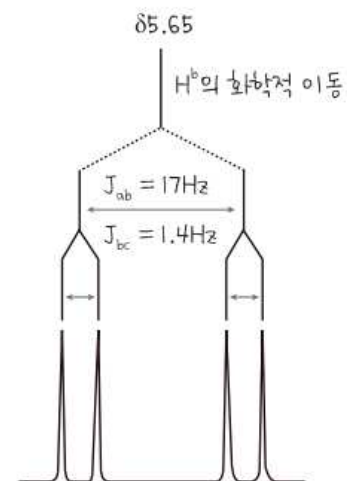
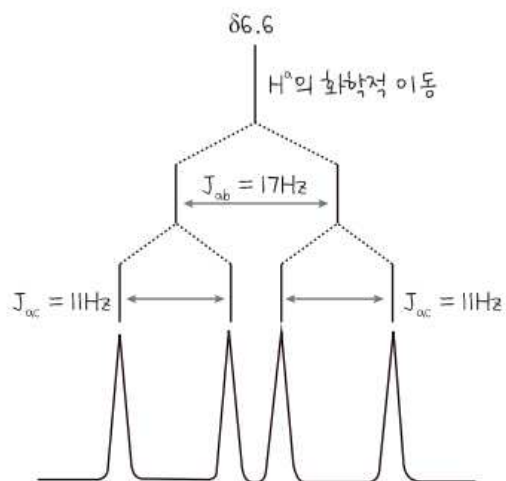
	J		J
 (free rotation)	7Hz	 (ortho)	8Hz
 (cis)	10Hz	 (meta)	2Hz
 (trans)	15Hz	 (allylic)	6Hz
 (geminal)	2Hz		

5. 복잡한 갈라짐

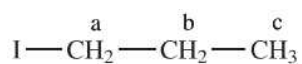
<ex>



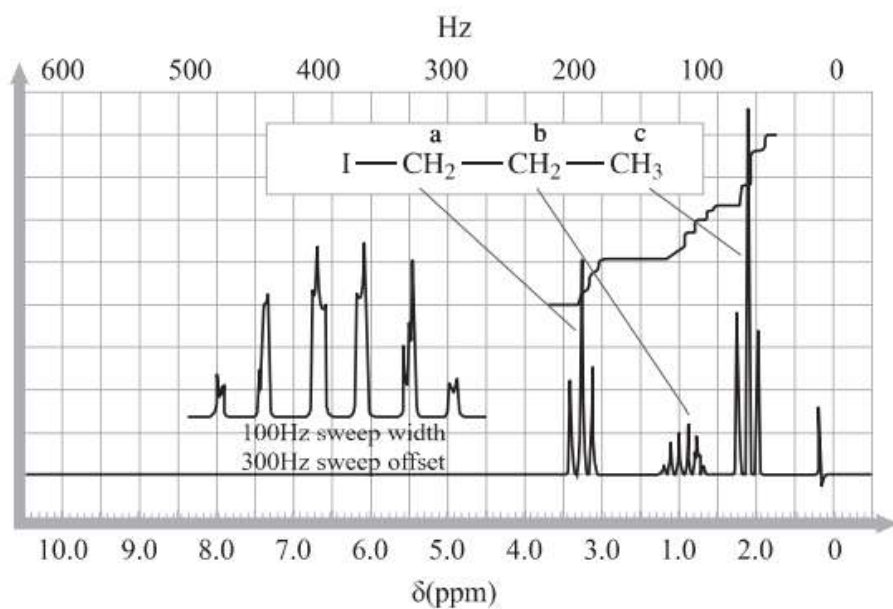
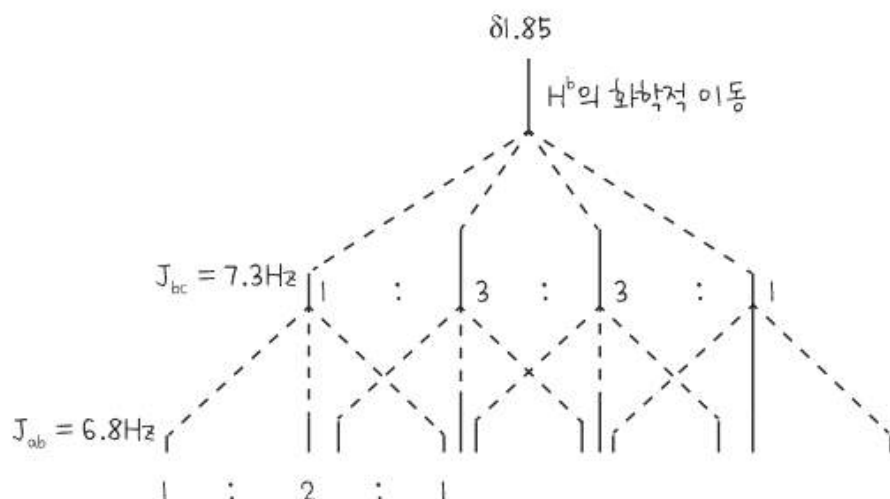
→ H_a, H_b, H_c 모두 이중선의 이중선으로 peak가 나타남



< Styrene의 NMR 스펙트럼 >



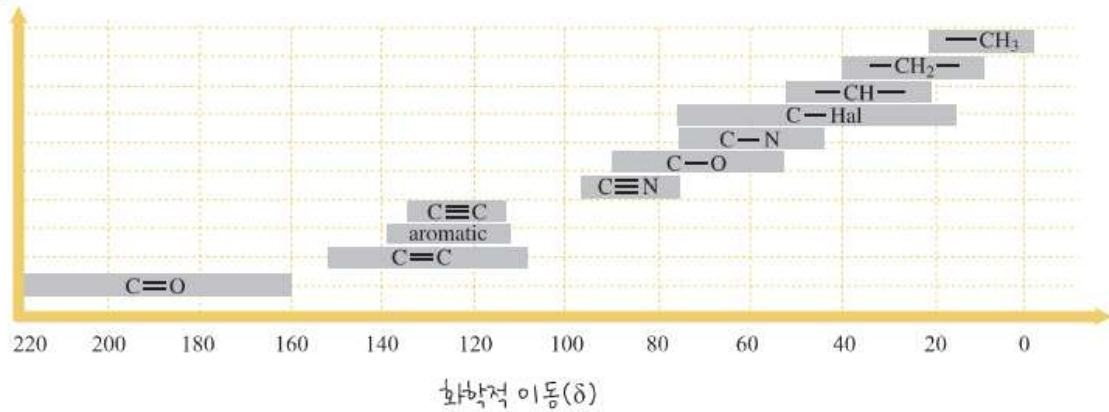
b의 수소들은 c의 수소와 $J_{bc} = 7.3\text{Hz}$ 를 가지고 분리되고, a의 수소와는 $J_{ab} = 6.8\text{Hz}$ 를 가지고 분리된다면 그 피크는 육중선을 나타내지 않고 복잡한 양상을 나타내게 된다. 엄밀하게는 12중선으로 피크가 관측된다고 볼 수 있다.



¹³C의 chemical shift

→ H의 15 ~ 20배

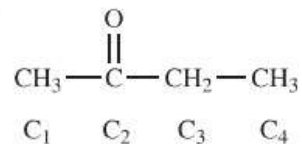
흡수의 세기



① C=C, C≡C, aromatic : 120 ~ 140δ

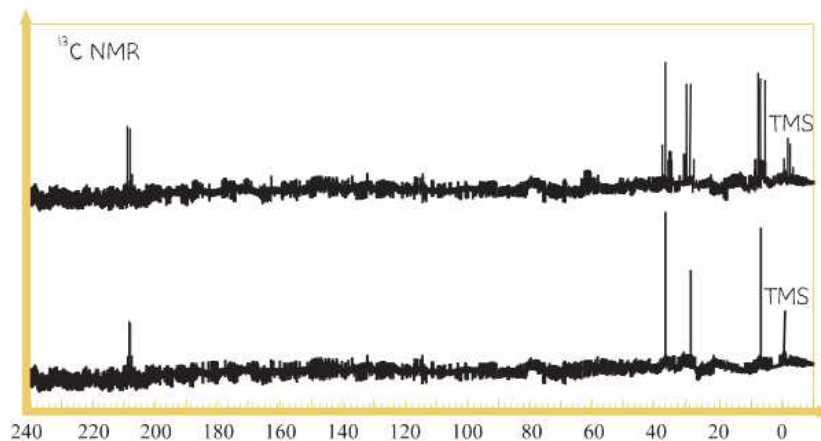
② carbonyl (aldehyde, ketone, carboxylic acid) : 160 ~ 220δ

〈ex〉



4중선 단일선 삼중선 4중선

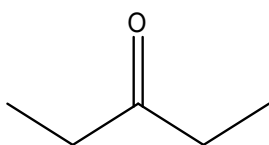
spin-spin splitting : H와 영향은 받음



• 양성자 짝지은 spectrum
→ spin-spin splitting 표현됨

• 양성자 짝풀림 spectrum
→ spin-spin splitting이 나타나지 않음
→ 위치 파악

ex)



이 화합물을 ¹³C NMR은 3개의 peak가 보인다.