

유기화학

1st

유기화학

CHOI JINKYU

SUMMARY

CONTENTS

1장. 결합과 구조 & 산과 염기	005
2장. 알케인 & 사이클로알케인	019
3장. 입체화학	029
4장. 할로젠화 알킬	035
5장. 알코올과 에터	041
6장. 알켄, 알카인, 비편재화 파이계	051
7장. 방향족 화합물	065
8장. 알데하이드와 케톤	075
9장. 카복실산 유도체	081
10장. 아민	089

01

결합과 구조 & 산과 염기

결합과 구조

1. 화학 결합의 목적: 안정성 추구

옥텟규칙(octet rule): 주기율표 상의 전형 원소들은 비활성 원소처럼 최외각 전자껍질에 8개의 전자를 가지는 것이 가장 안정한 상태가 되므로, 최외각 전자껍질에 8개의 전자를 가지도록 결합(반응)을 진행하려고 한다.

2. 화학 결합의 방법

(1) 이온 결합: 양이온과 음이온 사이의 정전기적 인력에 기반을 둔 결합

(2) 공유 결합: 원자 핵 사이에 전자 한 쌍 공유

(3) VBT(원자가 결합 이론): 오비탈의 겹침(결합 단면의 모양에 따라 σ 결합, π 결합)

① σ 결합 : 결합단면이 원형 1개(원형), 결합회전 가능

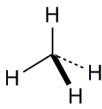
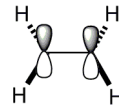
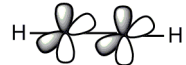
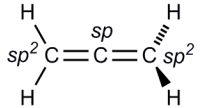
② π 결합 : 결합단면이 원형 2개(아령형), 결합회전 불가능

⇒ 결합세기 : σ 결합 > π 결합

(4) 혼성화: 원자의 혼성에 따라 기하학적 구조가 결정된다.

각 원자의 혼성은 결합차수가 아닌 원자단(그룹수, 입체수)으로 결정한다. 원자단은 비공유전자쌍 또는 원자로 정의한다.

원자단의 수	결합각	기하구조	혼성	예
4	109.5°	정사면체	sp^3	Methane
3	120°	삼각평면	sp^2	Ethylene
2	180°	선형	sp	Acetylene

sp^3	sp^2	sp
		
알렌에 존재하는 각 탄소의 혼성 		

(5) VSEPR(Valence Shell Electron Pair Repulsion): 원자가 전자쌍 반발 이론

☞ 전자쌍 반발력의 세기

비공유-비공유 전자쌍 반발력 > 비공유-공유 전자쌍 반발력 > 공유-공유 전자쌍 반발력



3. 전기음성도와 극성

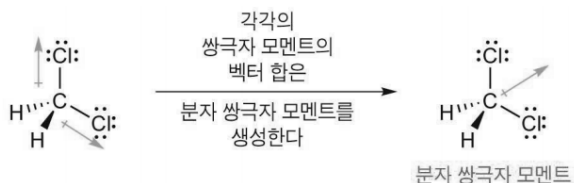
(1) 전기음성도

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2.1						
2				C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0

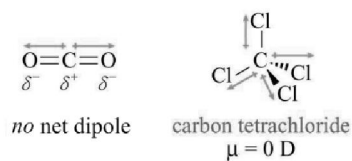
(2) 결합의 극성: 공유결합을 이루는 두 원자의 전기음성도 차이에 의해 극성결합과 비극성결합으로 분류한다.

극성 공유 결합	$\text{C}^{\delta+}-\text{Z}^{\delta-}$ (Z(헤테로원자) : O, N, X)
비극성 공유 결합	C-C, C=C, C≡C, C-H

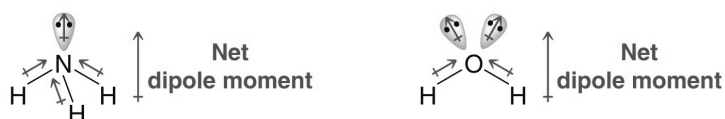
(3) 분자의 극성: 분자내 존재하는 극성 결합의 벡터합으로 극성 분자와 비극성분자로 분류한다. 결합 쌍극자의 벡터합은 반드시 분자의 기하구조를 고려해야 한다.



1) 비극성 분자 : 분자 내 극성 결합이 없거나 벡터합이 0이다.



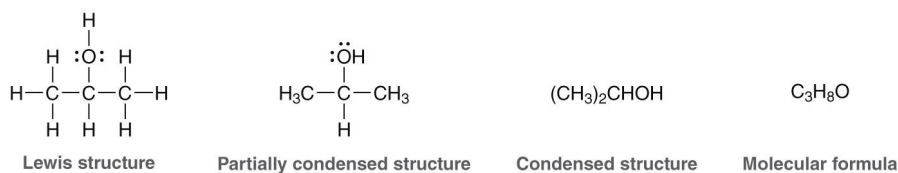
2) 극성 분자 : 분자 내 극성 결합들의 벡터합이 0이 아니다.



4. 형식전하(Formal Charge)

Atom	Number of valence electrons	Formal charge		
		+1	0	-1
C	4	$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{---}\text{C}\text{---} \\ \cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---}\text{C}\text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \text{---}\text{C}\text{---} \\ \cdot \end{array}$
N	5	$\begin{array}{c} \\ \text{---}\text{N}^+\text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \text{---}\text{N}\text{---} \\ \cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{---}\text{N}\text{---} \\ \cdot \end{array}$
O	6	$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \text{---}\text{O}^+\text{---} \\ \cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \text{---}\text{O}\text{---} \\ \cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{---}\text{O}\text{---} \\ \cdot \end{array}$

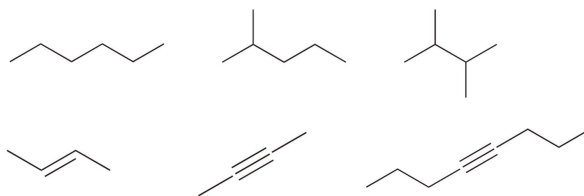
5. 유기 구조 그리기



(1) 축소구조 : 탄소-수소 및 탄소-탄소 단일 결합은 나타내지 않는다.

(2) 골격구조

- ① 일반적으로 탄소 원자는 나타내지 않는다. 대신 탄소 원자는 두 선(결합)의 교차 지점과 각 선의 끝에 있다고 가정한다.
- ② 탄소에 결합된 수소는 그리지 않는다. 탄소의 정상적인 공유결합은 항상 4개의 결합을 가진다. 따라서 각 탄소의 형식전하에 맞는 개수의 수소가 생략되어 있다.
- ③ 탄소와 수소를 제외한 모든 원자들은 나타낸다.



6. 공명(Resonance): 전자의 비편재화가 이루어지므로 공명 구조가 가능한 화학종이 상대적으로 안정한 화합물이 된다.

(1) 공명구조 규칙

- ① 공명 구조와 이성질체는 서로 다른 개념이다.
- ② 공명 구조는 실제 구조가 아니므로 서로 다른 공명 구조는 평형 상태로 존재하지 않는다.
- ③ 공명 구조는 π 결합 전자(쌍) 또는 비공유 전자(쌍)의 위치만 바뀔 수 있다. 따라서 σ 결합 전자쌍이나 원자 핵이 이동한 구조는 공명 구조가 아니다.
- ④ 공명구조의 알짜 전하는 항상 유지된다.
- ⑤ 옥텟을 초과하는 공명구조는 존재할 수 없다. (단, 3주기 원소는 옥텟을 초과할 수 있다.)

(2) 공명구조 패턴 5가지

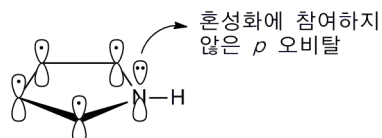
알릴성 고립 전자쌍 두 개의 굵은 화살표	알릴성 탄소양이온 한 개의 굵은 화살표	C⁺에 인접한 고립 전자쌍 한 개의 굵은 화살표	전기음성도가 서로 다른 두 원자 사이의 π 결합 한 개의 굵은 화살표	고리에서 conjugation π 결합 세 개의 굵은 화살표
--	---	---	---	--

(3) 공명주기여체 판단법: 공명 구조 중 더 안정한 공명 구조가 주기여체이다.

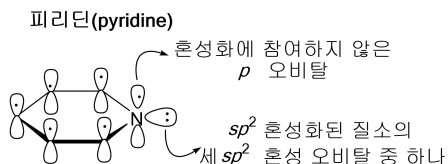
- ① 옥텟을 만족하는 공명 구조가 주기여체이다.
- ② 전하 분리가 되지 않은 것이 주기여체이다.
- ③ 전기음성도가 큰 원자에 음전하를 전기음성도가 작은 원자에 양전하를 갖는 것이 주기여체이다.

(4) 모든 비공유전자쌍이 공명이 가능한 것은 아니다. 비공유전자쌍은 공명이 가능한(비편재) 전자쌍과 공명이 불가능한(편재) 전자쌍으로 구분할 수 있다.

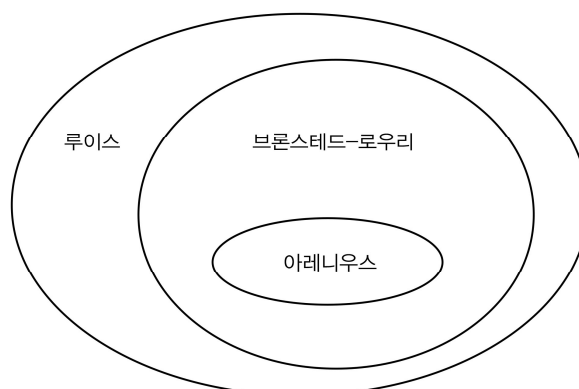
1) 피롤 질소의 비공유전자쌍



2) 피리딘 질소의 비공유전자쌍



산과 염기

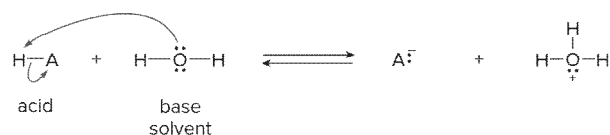


정의에 따른 산-염기의 포함 관계

1. 산-염기의 정의

- (1) 아레니우스의 산-염기: 물에 녹아 H^+ 를 제공하는 것이 산, OH^- 를 제공하는 것이 염기
- (2) 브론스테드-로우리의 산-염기: 양성자(H^+)를 제공하는 것이 산, 양성자를 받는 것이 염기
- (3) 루이스의 산-염기: 전자쌍을 받는 것이 산, 전자쌍을 제공하는 것이 염기

2. K_a 와 pK_a 의 관계



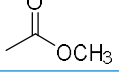
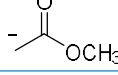
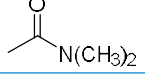
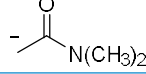
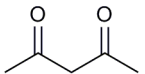
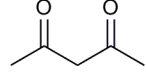
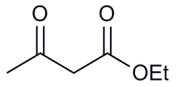
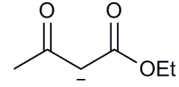
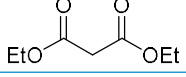
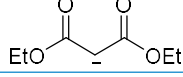
$$K_{eq} = \frac{[\text{products}]}{[\text{starting materials}]} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

$$K_a = [H_2O]K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

- (1) $pK_a = -\log K_a$ 로 정의되므로 K_a 가 클수록 강산, pK_a 는 작을수록 강산

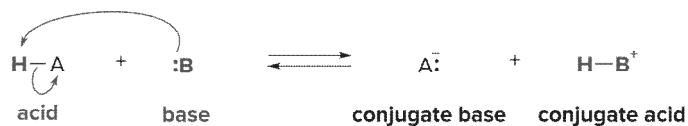
K_a values of typical organic acids		pK_a values of typical organic acids	
10^{-5}	$\rightarrow$	+5	$\rightarrow$
larger number stronger acid		smaller number stronger acid	
10^{-50}		+50	
smaller number weaker acid		larger number weaker acid	

수용액 상태에서 HA의 짝염기(A⁻)와 pK_a

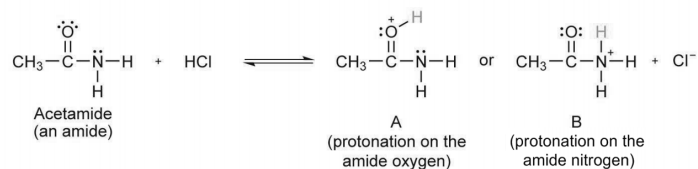
HA	A ⁻	pK _a			HA	A ⁻	pK _a
HI	I ⁻	-11			H-C≡C-H	H-C≡C ⁻	25
HBr	Br ⁻	-9			CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =C ⁻ H	44
HCl	Cl ⁻	-7			CH ₃ CH ₃	CH ₃ C ⁻ H ₂	50
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-5			carbonyl 화합물		
H ₃ O ⁺	H ₂ O	-1.7					16
HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1.3					17
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	5					19
HCN	CN ⁻	10					25
PhOH	PhO ⁻	10					30
CH ₃ NO ₂	CH ₂ NO ₂ ⁻	10			1,3-dicarbonyl 화합물		
NH ₄ ⁺	NH ₃	10					9
H ₂ O	OH ⁻	15					11
EtOH	EtO ⁻	16					13
NH ₃	NH ₂ ⁻	40			CH ₃ CN	⁻ CH ₂ CN	25

(2) 산-염기 반응: 양성자 이동 반응

① 짝산과 짝염기

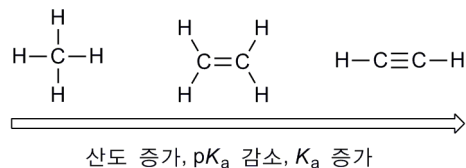


② 카보닐 화합물의 산-염기 반응

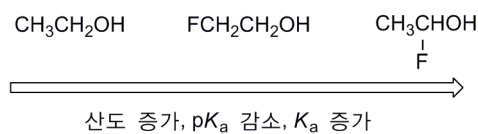


3. 산의 세기: 짝염기인 A^- (HA에서 H^+ 가 떨어진 형태)가 안정할수록 강산이다. 결합길이 & 결합세기는 산도와 아무런 상관이 없다.

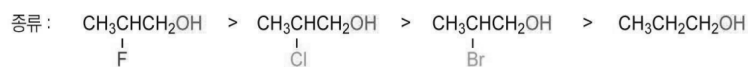
(1) 혼성화 효과



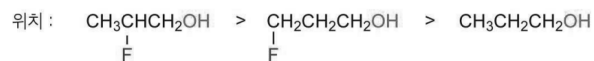
(2) 유발(유도) 효과



1) E·N 크기에 따른 유발효과:

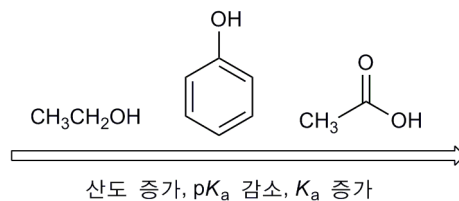


2) E·N이 큰 원자의 거리에 따른 유발효과:

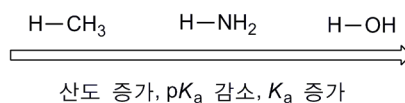


3) E·N이 큰 원자의 수에 따른 유발효과:

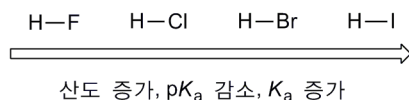
(3) 공명 효과



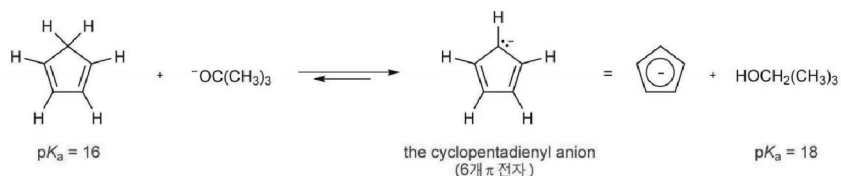
(4) 전기음성도 효과: 같은 주기에서는 전기음성도 큰 원자에 결합한 수소의 산도가 크다.



(5) 원자 크기 효과: 같은 족에서는 크기가 원자에 결합하는 수소의 산도가 크다.



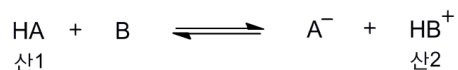
(6) 짝염기가 방향족성을 만족하는 경우



4. pK_a 를 이용한 평형 상수 예측

(1) 완성된 산-염기 반응식의 반응물과 생성물에서 산으로 작용하는 산 1과 산 2를 선택하여 pK_a 를 비교한다.

(2) pK_a 가 큰 산이 존재하는 쪽으로 평형이 치우친다.



$pK_a(\text{산 1}) < pK_a(\text{산 2})$ 이면 평형은 오른쪽으로 치우친다.

$pK_a(\text{산 1}) > pK_a(\text{산 2})$ 이면 평형은 왼쪽으로 치우친다.

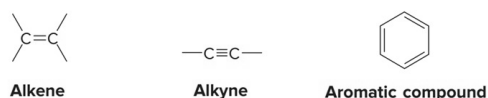
작용기와 분자간 힘

1. 작용기: 분자의 물리화학적 성질을 결정하는 분자의 일부분

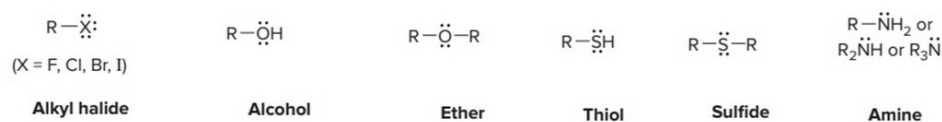
(1) 작용기의 조건: 헤테로 원자 혹은 π 결합

(2) 작용기의 종류

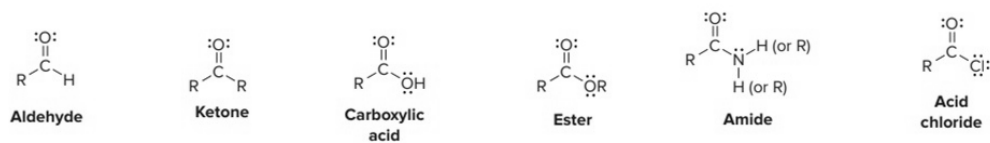
1) π 결합을 포함한 작용기



2) 헤테로 원자를 포함한 작용기



3) 카보닐 작용기



(3) 작용기에 따른 반응의 종류

1) 할로젠화 알킬, 알코올, 에터, 에폭사이드: 친핵성 치환반응, 제거반응

2) 알켄과 알카인: 친전자성 첨가반응

3) 방향족 화합물: 친전자성 치환반응, 친핵성 방향족 치환반응

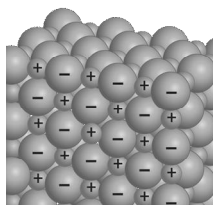
4) 알데하이드, 케톤: 친핵성 첨가반응

5) 카복실산 유도체: 친핵성 아실 치환반응

2. 분자간 힘: 작용기가 분자간 힘의 종류와 크기를 결정한다.

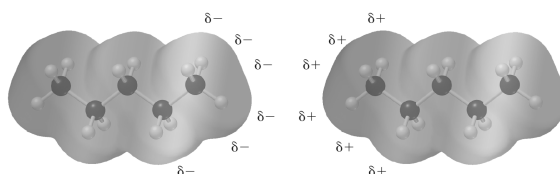
(1) 분자간의 힘의 종류

1) 이온-이온 상호작용

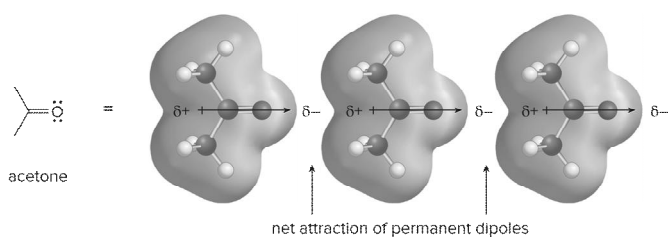


strong electrostatic interaction
between Na^+ and Cl^-

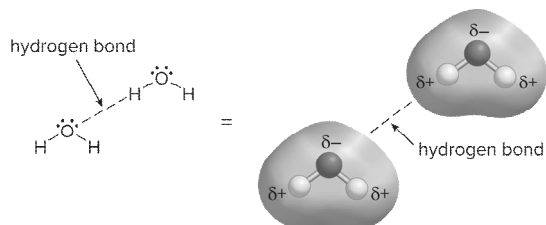
2) 분산력(V.D.W): 모든 분자에 존재하는 분자간 힘, 일시적이고 약한 분자간 힘, 비극성 분자에 존재하는 유일한 분자간 힘



3) 쌍극자-쌍극자 상호작용(D-D): 극성분자에 존재하는 분자간 힘

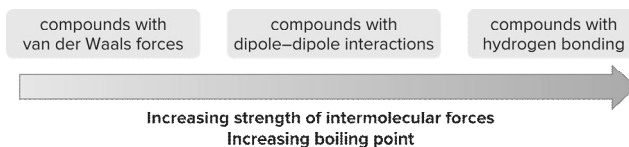


4) 수소결합(H-B): O-H or N-H 결합을 가지는 분자에 존재하는 분자간 힘

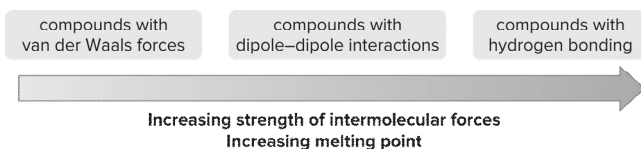


(2) 물리적 성질

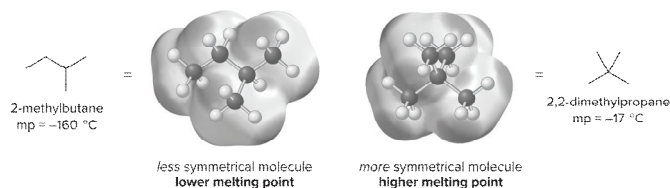
1) 끓는점: 오직 분자간 힘으로 판단한다. 화합물의 열역학적 안정도는 끓는점과 아무런 상관이 없다.



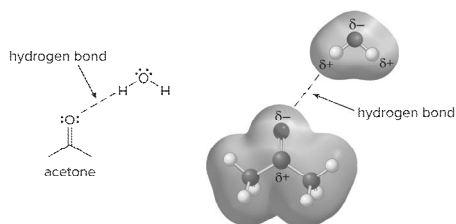
2) 녹는점: 작용기의 종류가 다르면 분자간 힘이 중요하다.



작용기의 종류가 동일하고 형태가 다른 분자라면 대칭성이 분자간 힘보다 우선 고려된다. 대칭점이 존재하는 분자는 대칭면이 존재하는 분자보다 대칭성이 커서 분자간 조밀한 쌓임이 가능하므로 녹는점이 높아진다.



3) 용해도: 극성분자일수록 물에 대한 용해도가 커진다. 물과 수소결합이 가능한 분자는 용해도가 증가한다.

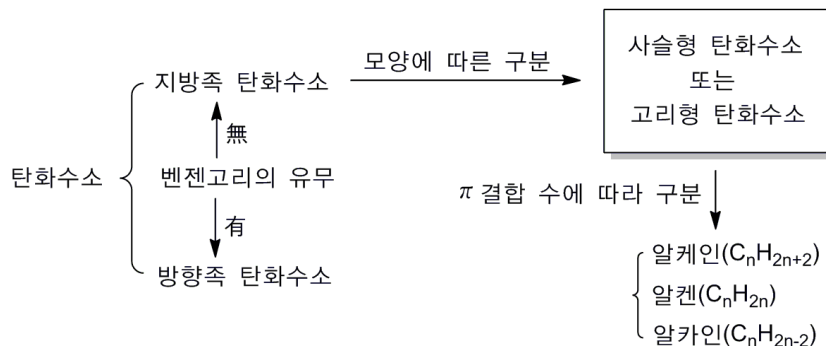


02

알케인과 사이클로알케인

알케인과 사이클로알케인

1. 탄화수소(hydrocarbon): 탄소와 수소로만 구성된 유기화합물(특별한 작용기가 없음)



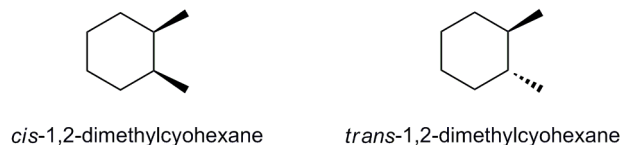
2. 사슬형 알케인과 고리형 알케인의 명명법

(1) 사슬형 알케인의 명명법

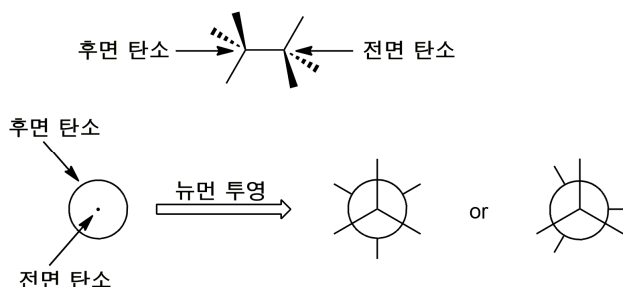
- ① 치환기의 개수가 많도록 탄소 수가 가장 많은 주사슬을 찾는다.
- ② 치환기의 번호가 낮고, 빠르게 주사슬의 각 탄소에 번호를 부여한다.
- ③ 알파벳이 빠른 치환기부터 먼저 쓰고(숫자와 차수를 나타내는 접두어는 알파벳 순서에 포함시키지 않음), 숫자와 숫자는 '컴마'로 구분하고 문자와 숫자는 '하이픈'으로 구분한다.

(2) 고리형 알케인의 명명법

- ① 사슬형 알케인의 명명법을 적용하되 접두사 'cyclo'를 사용한다.
- ② 치환기가 한 개일 때는 번호를 생략한다.
- ③ 치환기가 두 개 이상일 때는 각 치환기가 결합한 탄소의 번호가 낮고 빠르게 부여한다.
- ④ 치환기 번호가 동등할 경우 알파벳이 빠른 치환기가 결합한 탄소가 작은 번호가 되게 한다.
- ⑤ 치환기의 공간 배향에 따라 *cis* 또는 *trans*와 같은 접두사를 사용한다.



3. 알케인의 뉴먼 투영



(1) 이형태체, 형태이성질체(conformer, conformational isomer)

사슬형 알케인의 이형태체: 동일한 분자지만 에너지 준위가 다르다.

이유: 비틀림 무리(가리움 무리) 또는 입체 무리로 인해 각 형태의 에너지 준위가 다르다.

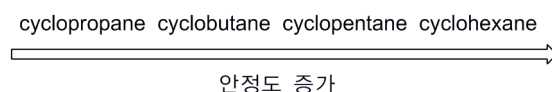
1) 가리워진 형태(eclipsed conformation): 이면각(dihedral angle) 0° , 120° , 240°

2) 엇갈린 형태(staggered conformation): 이면각(dihedral angle) 60° , 180° , 300°

① 안티(anti) 형태: 엇갈린 형태 중 수소가 아닌 두 치환기의 이면각이 180°

② 고우시(gauche) 형태: 엇갈린 형태 중 수소가 아닌 두 치환기의 이면각이 60°

4. 사이클로알케인의 안정도: 연소열 측정을 통해 결정할 수 있다.



이유? 평면 구조에서 벗어나는 찌그러진 구조를 통해 비틀림 무리가 최소화되어 안정도 증가한다.

(1) Cycloalkane의 형태

사이클로 프로페인	Cyclopropane의 뉴먼 투영식
사이클로 뷰테인	88° 결합각
사이클로 펜테인	

1) 사이클로프로페인

고리를 이루는 탄소가 동일평면에 존재하기 때문에 비틀림 무리가 크다.

2) 사이클로뷰테인

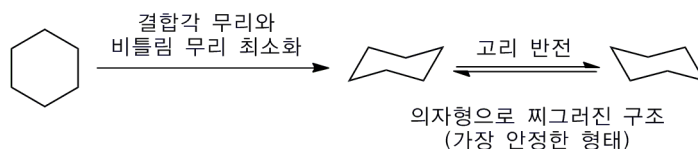
비틀림 무리를 줄이기 위해 나비형태를 가진다. 그 결과 결합각이 88° 로 줄어들어 결합각 무리는 조금 증가하지만 비틀림 무리가 더 크게 해소된다.

3) 사이클로펜테인

봉투형태로 존재하고, C-H 결합의 비틀림 무리가 사이클로뷰테인에 비해 크게 감소한다.

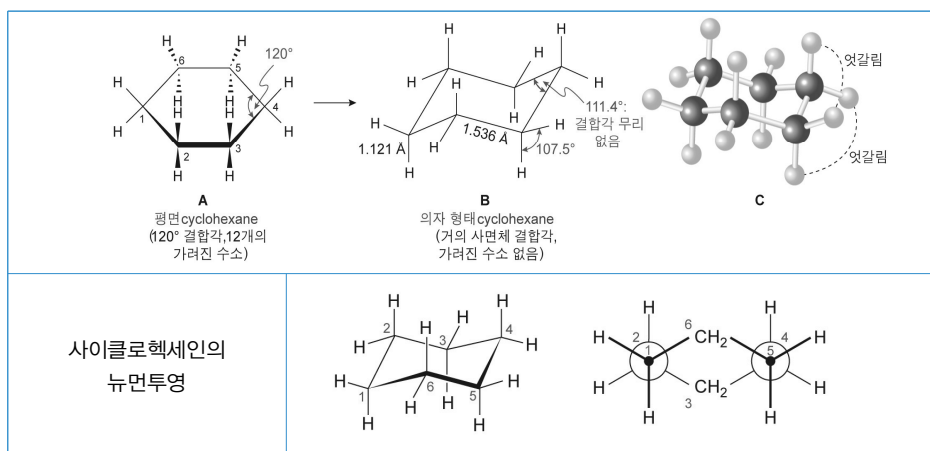
4) 사이클로뷰테인과 사이클로펜테인은 고리반전이 자유롭게 일어난다. 사이클로프로페인은 고리반전이 일어나지 않는다.

(2) Cyclohexane의 형태



1) 의자형 cyclohexane 그리는 방법: 평행 관계 고려

수평(equatorial) 수소 & 수직(axial) 수소 관계, 위쪽(up) 수소 & 아래쪽(down) 수소 관계



2) 치환된 사이클로헥세인의 1,3-이축상호작용

① 1,3-이축상호작용 : 축방향에 치환기가 존재할 때, 다른 두 개의 축방향 수소원자와 거리가 가까워져 생기는 입체무리

② 축방향 치환기의 크기가 클수록 1,3-이축상호작용이 증가하므로 사이클로헥세인의 형태가 불안정해진다.

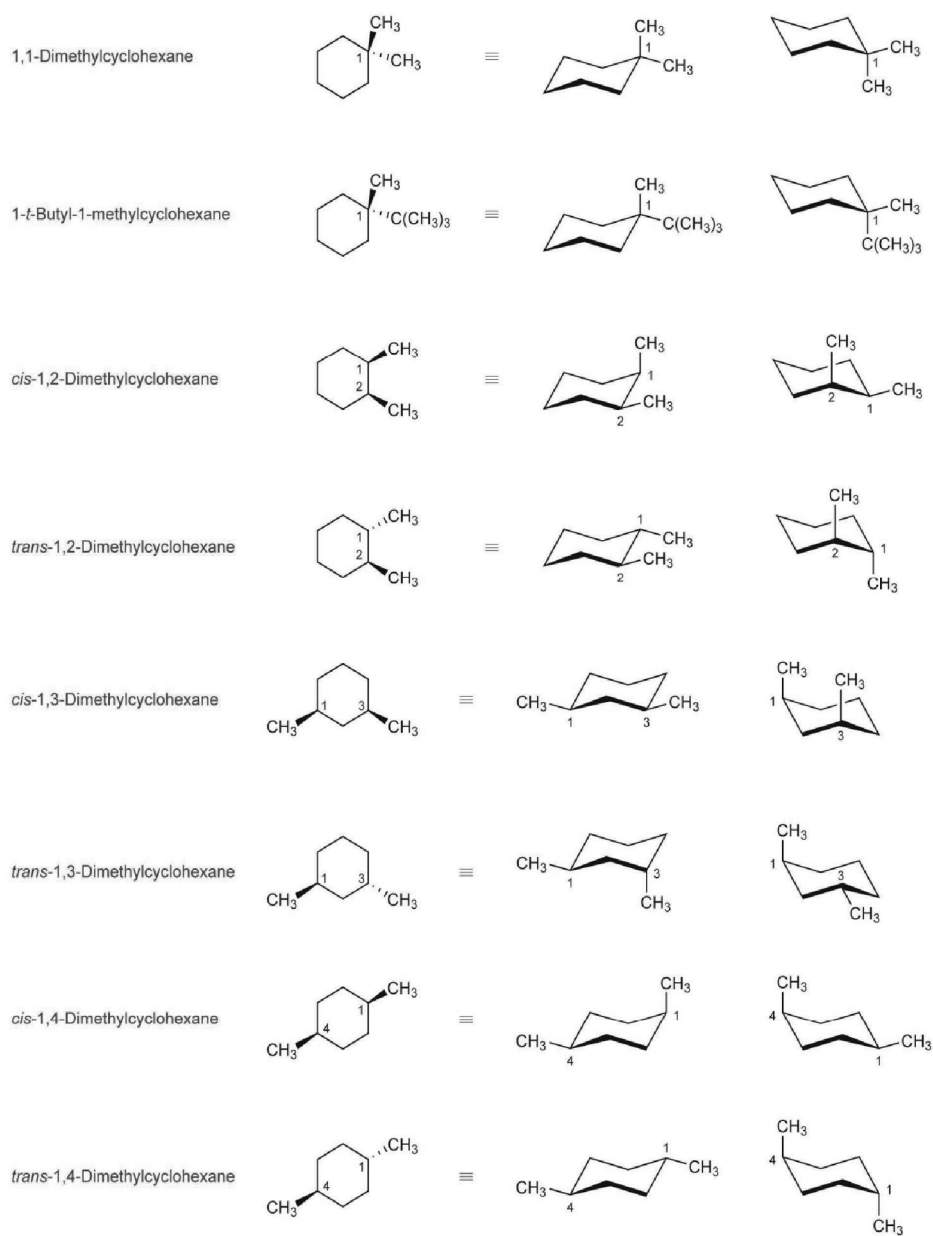
③ 축방향 메틸사이클로헥세인의 1,3-이축상호작용과 뷰테인의 고우시 상호작용은 서로 동일한 입체 무리를 나타낸다.

$\therefore$ 그 에너지 증가량의 크기 또한 동일하다.

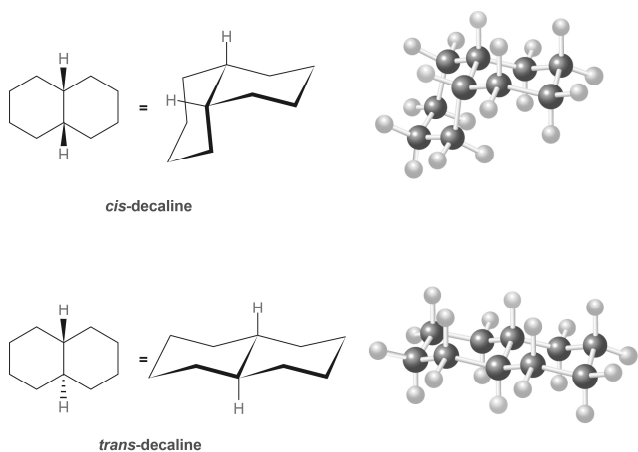
④ t-butyl기는 고정그룹으로 고리반전이 제한된다.

1,3-이축상호작용의 크기비교(A-Value)
$X < \text{OR}, \text{NH}_2 < \text{CH}_3 < \text{Et} < \text{iPr} < \text{ph} \ll \text{tBu}$

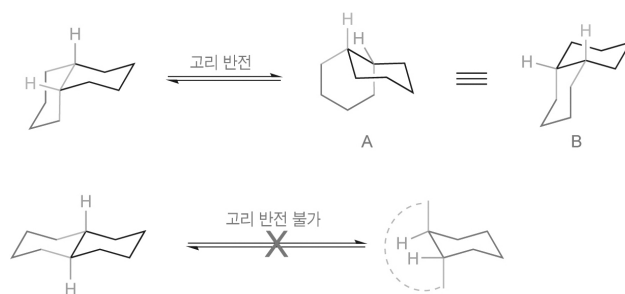
(3) dimethylcyclohexane의 구조이성질체와 입체이성질체



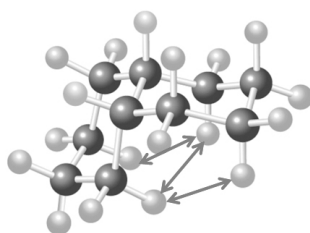
(4) decaline의 형태



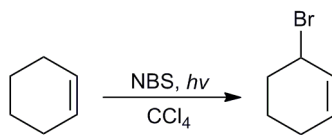
1) *cis*-decaline은 고리반전이 가능하나, *trans*-decaline은 고리반전이 불가능하다.



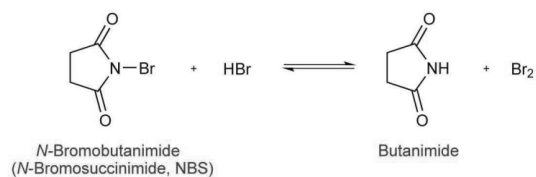
2) *cis*-decaline은 *trans*-decaline보다 3번의 고우시 상호작용을 가지므로 불안정하다.



(3) 알켄의 알릴자리 브로민화반응



1) 저농도의 브로민이 필요하므로 NBS를 사용한다.

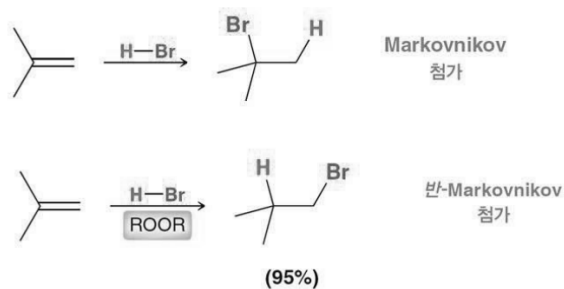


2) CCl_4 는 라디칼반응의 효과적인 용매이다.

(4) 알켄의 HX 첨가 반응

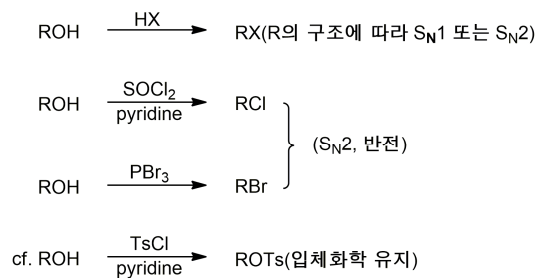
1) 이온 반응 메커니즘: Markovnikov 첨가

2) 라디칼 반응 메커니즘: *anti*-Markovnikov 첨가, 오로지 HBr만이 라디칼 첨가가 가능하다.

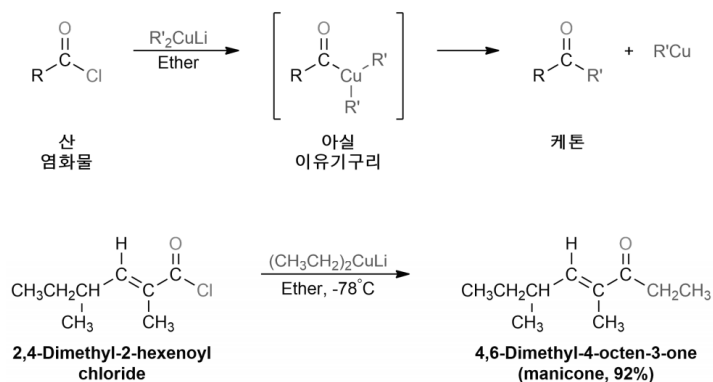


(5) 알코올을 RX로 전환

1) 알코올 α 탄소의 입체화학의 변화가 중요하다.



2) 산 염화물과 짝지음 반응(케톤 생성)

3) α , β -불포화 카보닐 화합물의 1,4-첨가 반응(conjugate addition) 등에 이용된다.

콘쥬게이션 (1,4) 첨가

