

Conjugation diene

UV spectroscopy

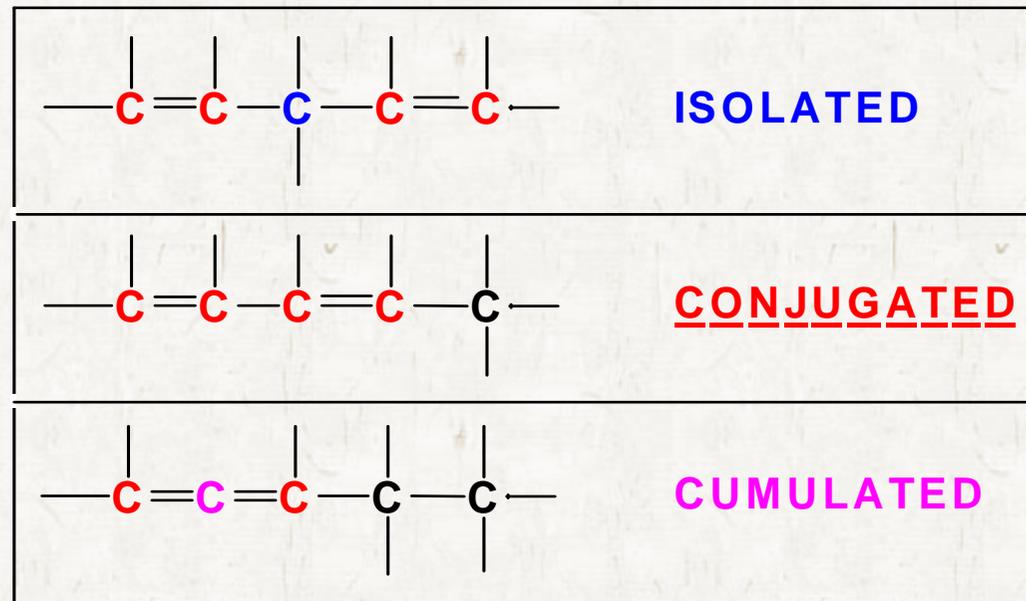
Organic chemistry

목차....

- I. Conjugation이란..
- II. 1,3-Butadiene의 분자궤도함수
- III. Conjugation diene에 대한 친전자성 첨가
- IV. 반응의 속도론적 지배와 열역학적 지배
- V. Diels-Alder 고리화 첨가 반응
- VI. Conjugation 계의 구조 결정 ; UV spectroscopy
- VII. Summary

I . Conjugation이란..

- 2개 이상의 이중 결합이 단일 결합을 하나씩 사이에 끼고 존재하며 이들 결합이 상호작용을 일으키는 현상
- Diene이란 분자내의 C=C결합을 2개 가지는 화합물의 총칭

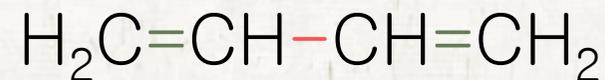


II . 1,3-Butadiene의 분자궤도함수

- C-C 단일 결합을 형성하는 궤도 함수에서의 s성격의 크기
- Conjugation 되지 않은 diene의 C-C단일 결합: sp^2 궤도 함수와 인접한 C의 sp^3 궤도 함수와의 s 겹침
- Conjugation diene의 C-C단일 결합: 두 C의 sp^2 궤도 함수의 s 겹침

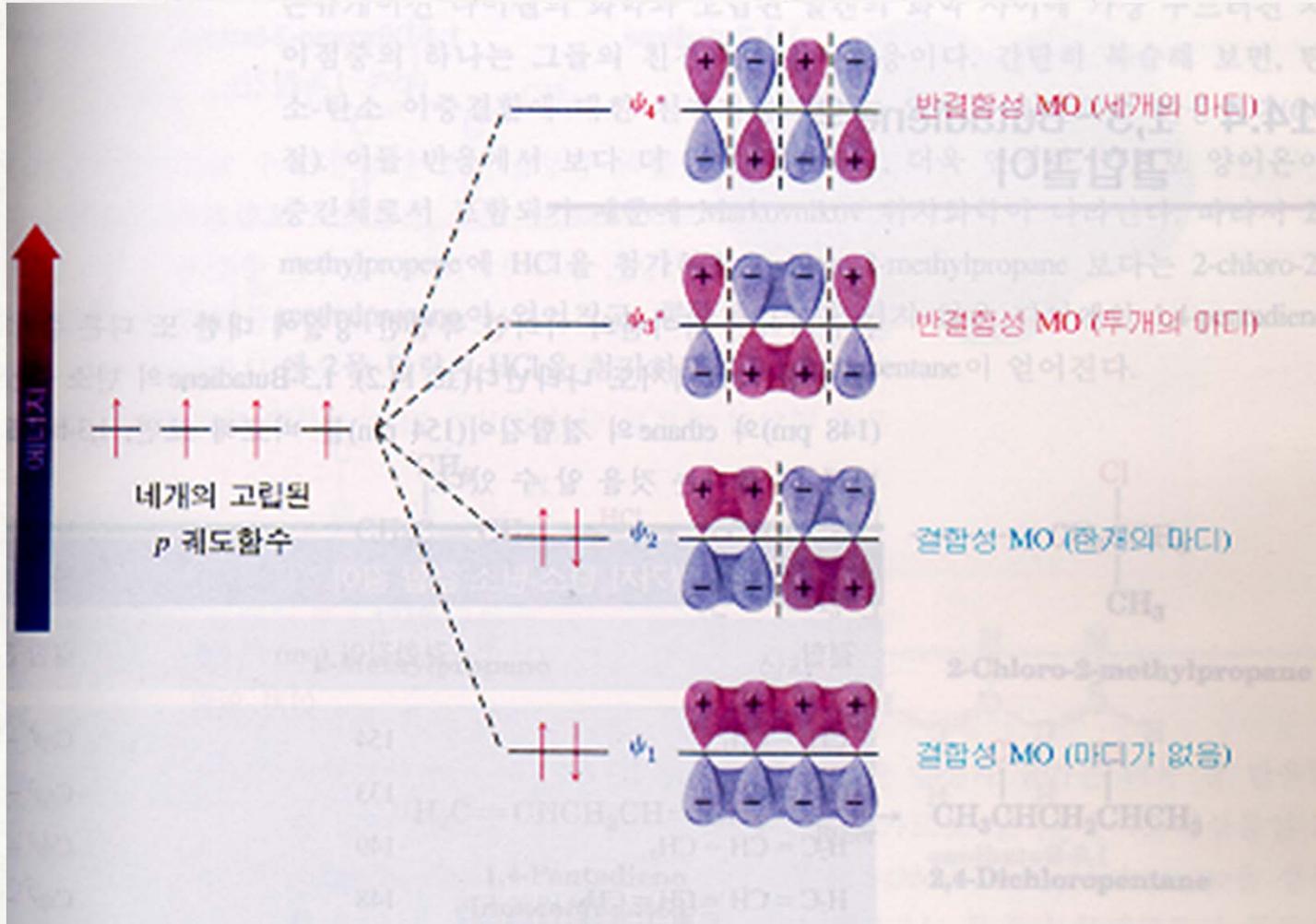


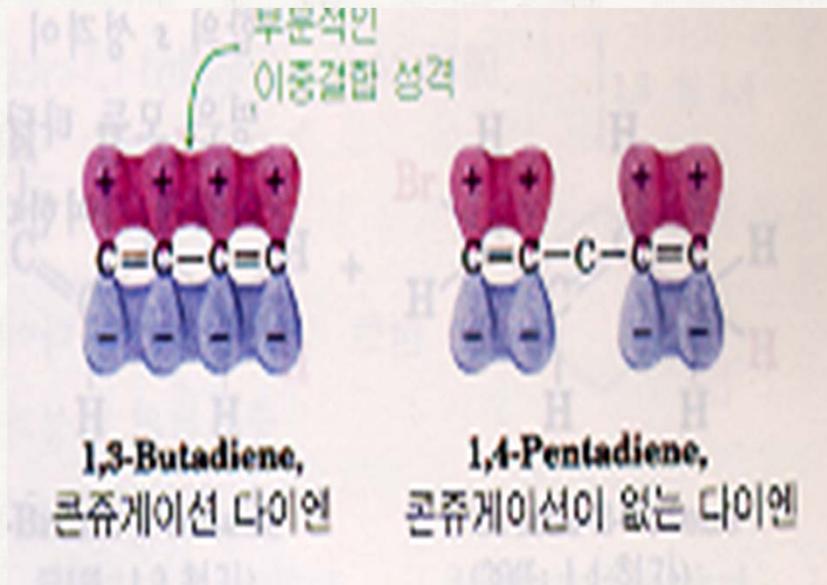
sp^2 와 sp^3 궤도함수의
겹침으로 형성된 결합



sp^2 와 sp^2 궤도함수의
겹침으로 형성된 결합

- ◆ 4개의 p궤도함수 조합에 의한 4개의 π 분자 궤도함수 한벌 생성, 두개는 반결합성, 두개는 결합성
- ◆ 핵사이의 마디수가 증가하면 궤도함수의 에너지 준위는 증가함

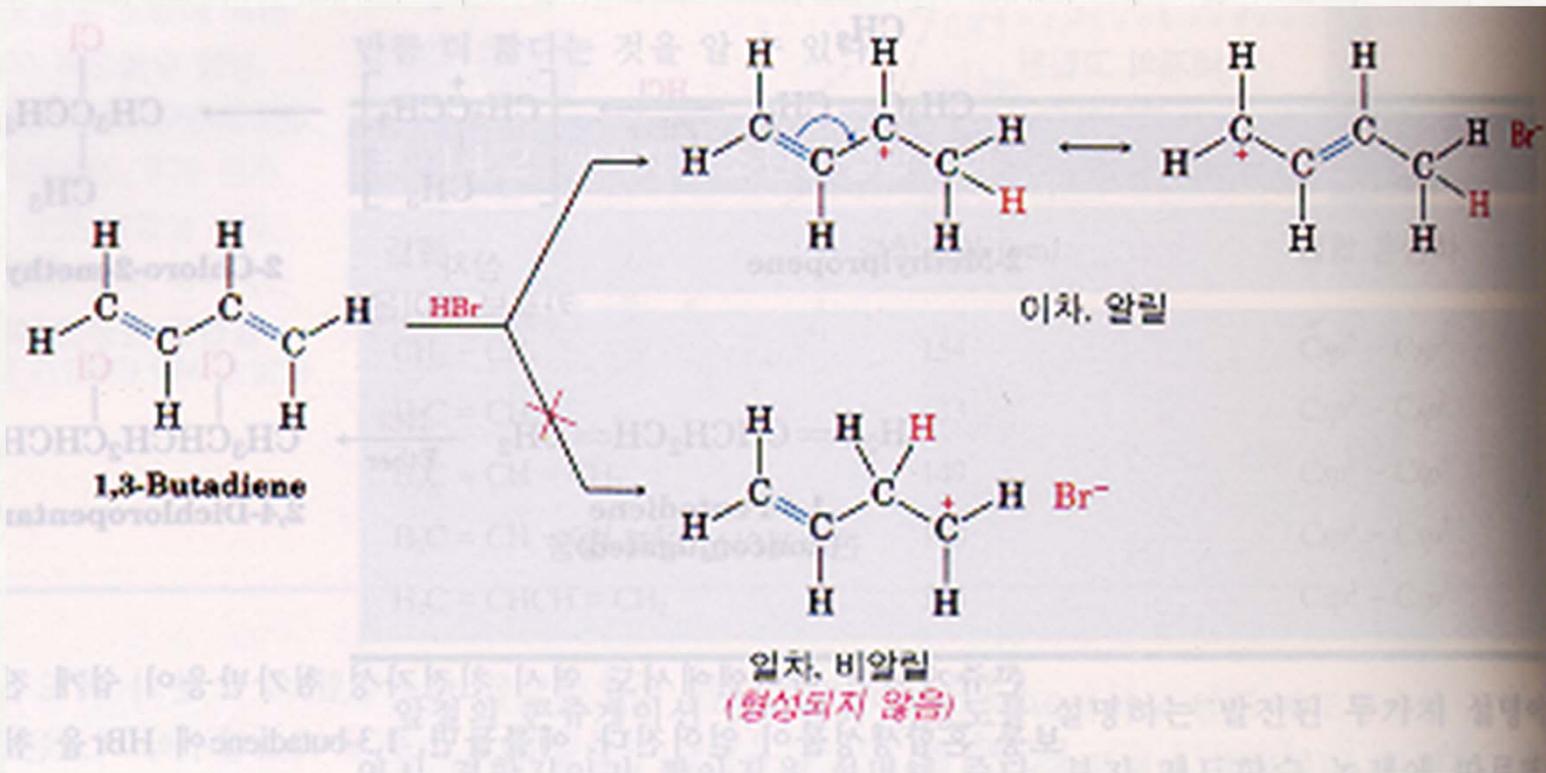




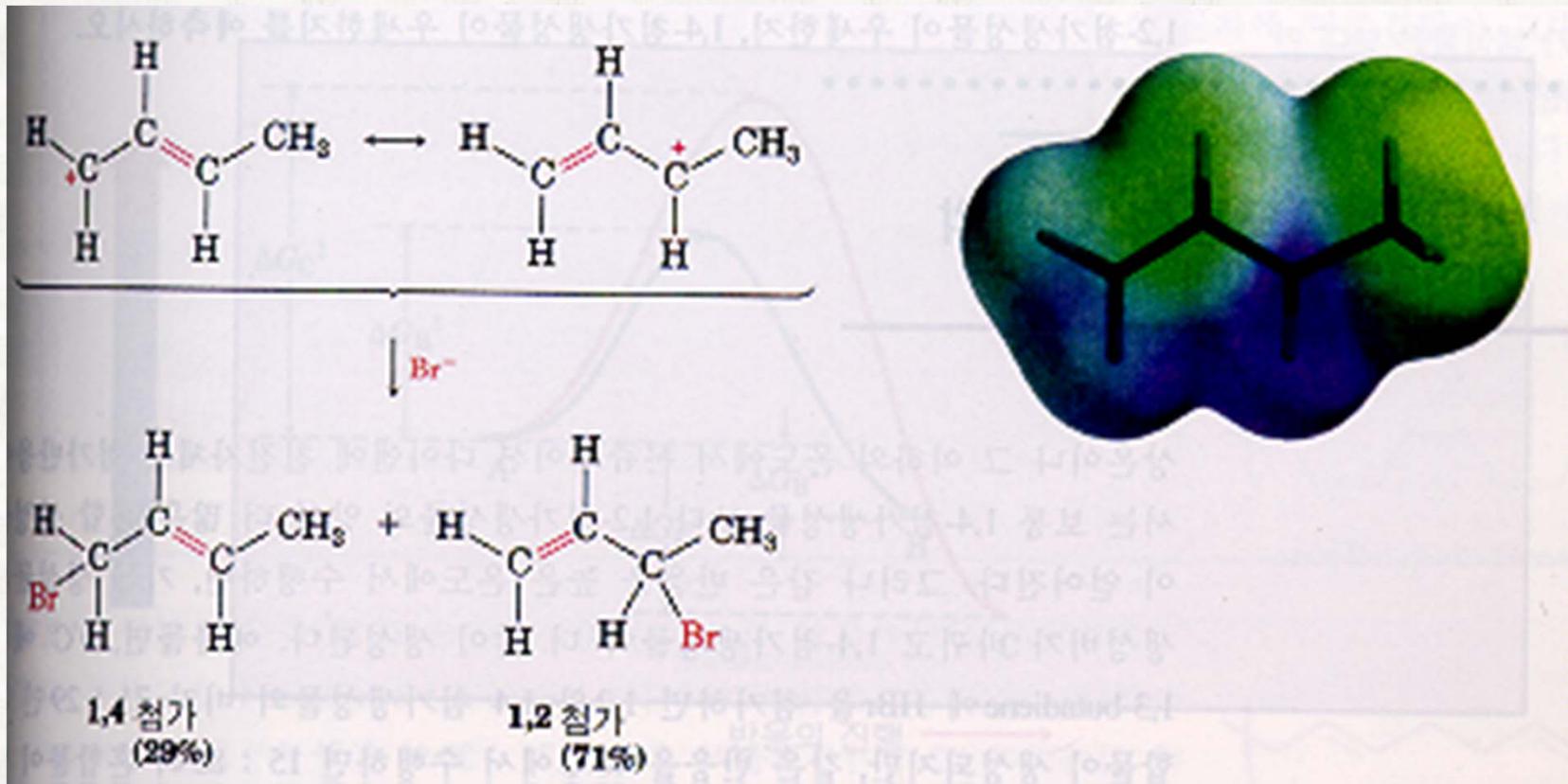
- 두 분자의 π 분자 궤도 함수를 비교함으로써 부분적인 이중결합을 가지고 있는 conjugation diene이 conjugation되지 않은 diene 보다 더 안정함을 알 수 있다.
- C2-C3 결합이 이중결합의 성격을 지니고 결합을 강하게 만듦.
- π 전자는 전체의 π 골격을 통해서 퍼져있거나 비편재화 되어 있음.

III. Conjugation diene에 대한 친전자성 첨가

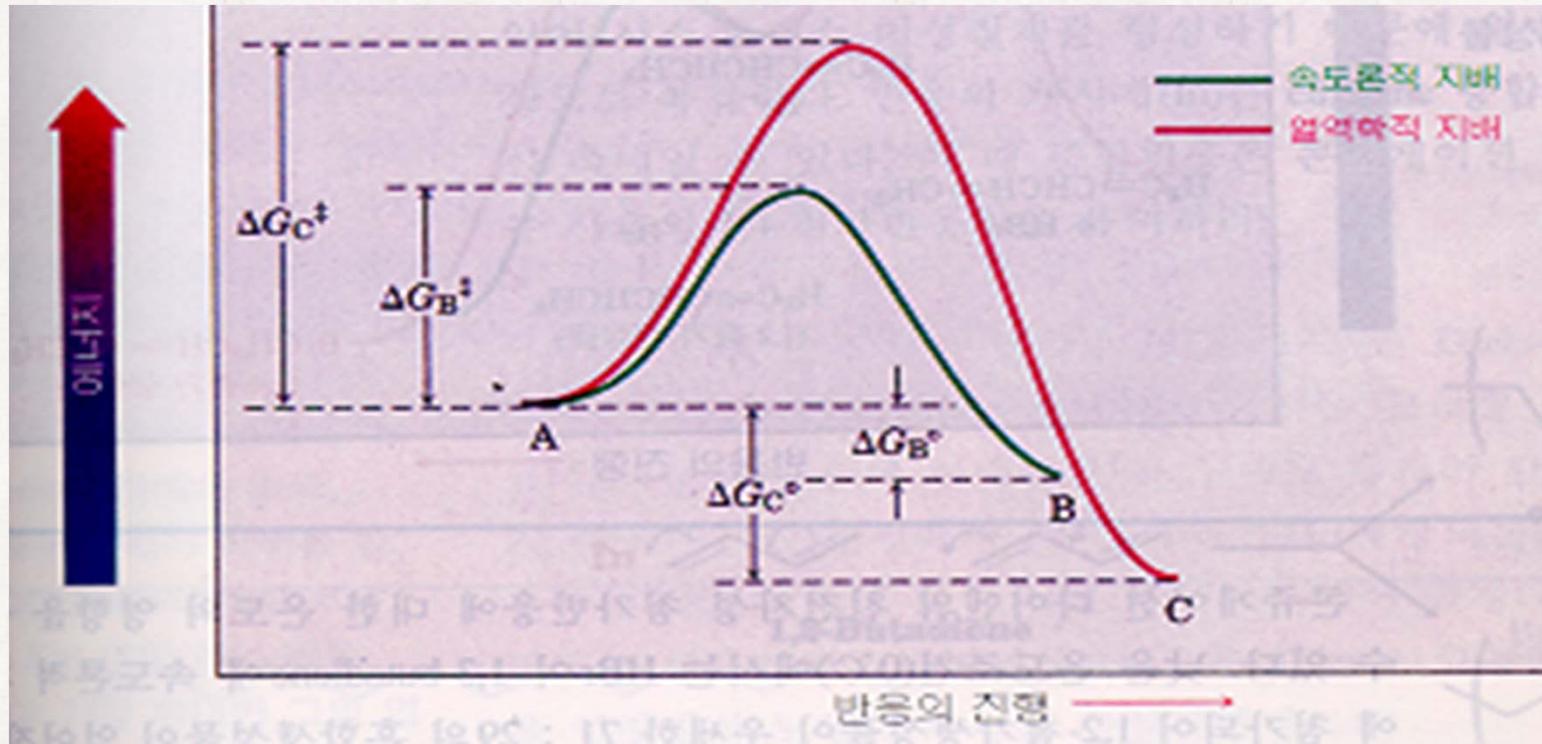
- 반응 중간체 \Rightarrow Allylic carbocation
- Allylic 양이온은 두 구조 사이에 공명에 의해 안정화됨 \Rightarrow 비알릴 카르보 양이온 보다 더 안정하고 빠르게 생성됨



- 1,3-Butadiene의 양성자 첨가에 의해 생성된 카르보 양이온의 정전기적 퍼텐셜지도에서는 양전하를 C₁과 C₃에 의해 나누어 갖는다. 보다 더 양성인 C(자주색)와 Br⁻의 반응은 1,2-첨가 생성물을 생성한다.

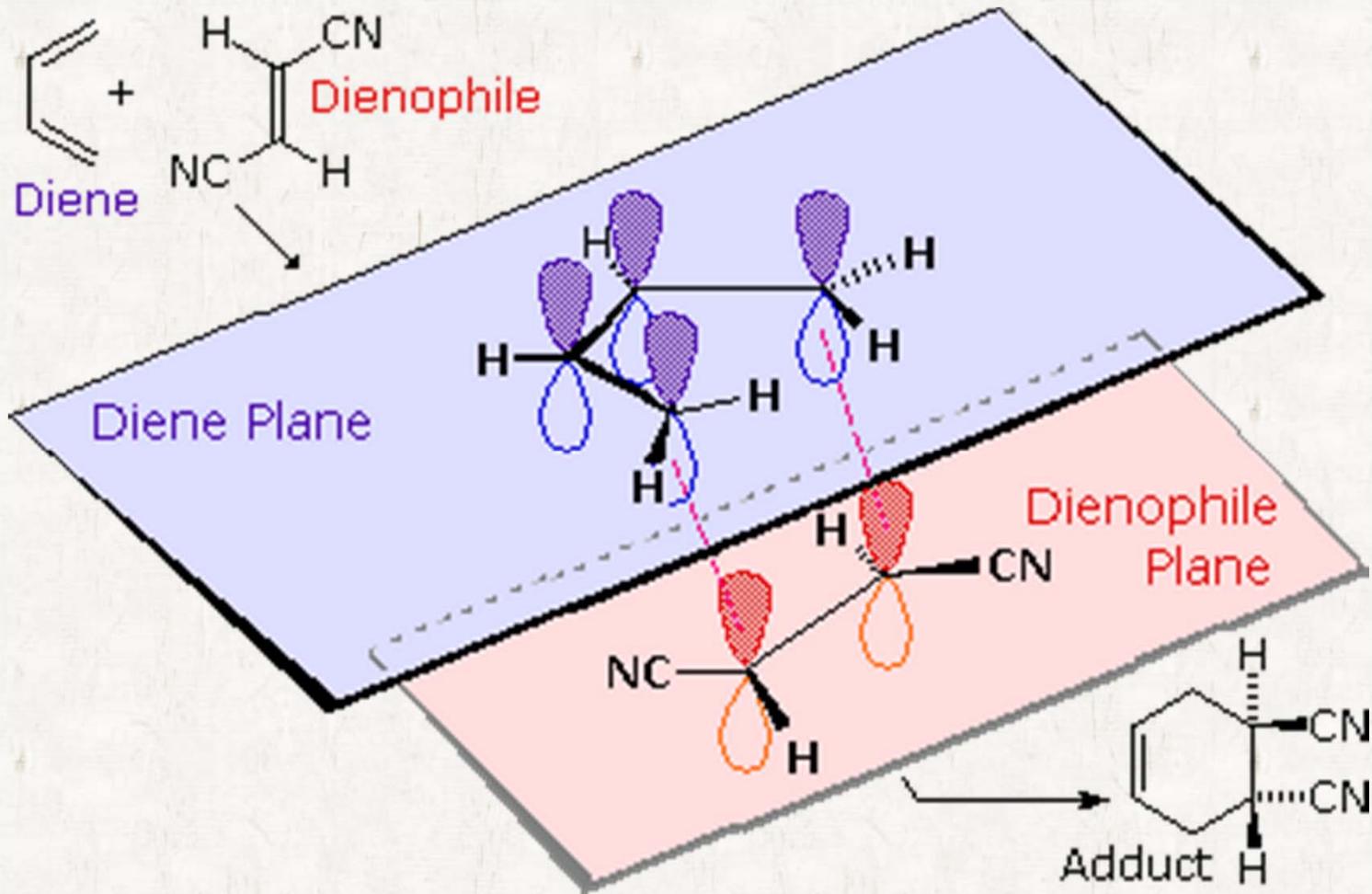


IV. 반응의 속도론적 지배와 열역학적 지배



- 조건 : 높은 온도와 오랜 반응 시간
- 두 반응물의 반응은 평형 상태에 도달
- 속도론적 반응론은 activation energy와 연관
- 열역학적 반응론은 ΔG 와 연관

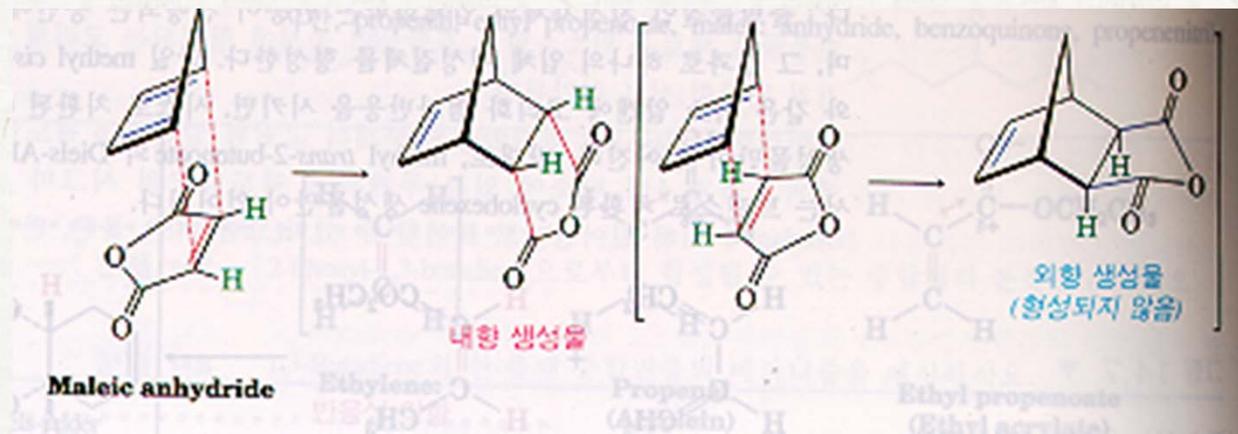
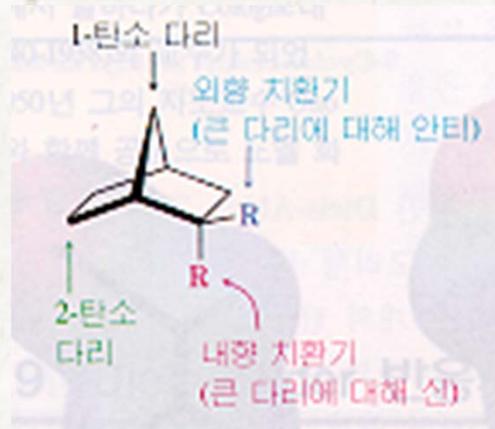
V. Diels-Alder 고리화 첨가 반응



- Conjugation diene이 고립된 알켄과 첨가반응이 일어나 치환된 cyclohexene 생성
- 고리형 분자를 만드는데 유용한 반응 \Rightarrow 한 단계로 두개의 탄소-탄소 결합을 형성
- 2개의 고립된 알켄의 p궤도 함수와 diene 1번과 4번 탄소에 있는 2개의 p궤도 함수의 σ 궤침에 의해 일어남
- Diels-Alder 전이 상태에서 알켄의 탄소와 diene의 1번, 4번 탄소는 2개의 단일 결합 형성을 위해 sp^2 에서 sp^3 로 재혼성, diene의 2번, 3번 탄소는 cyclohexene 생성물의 새로운 이중결합의 형성을 위해 sp^2 혼성으로 남음

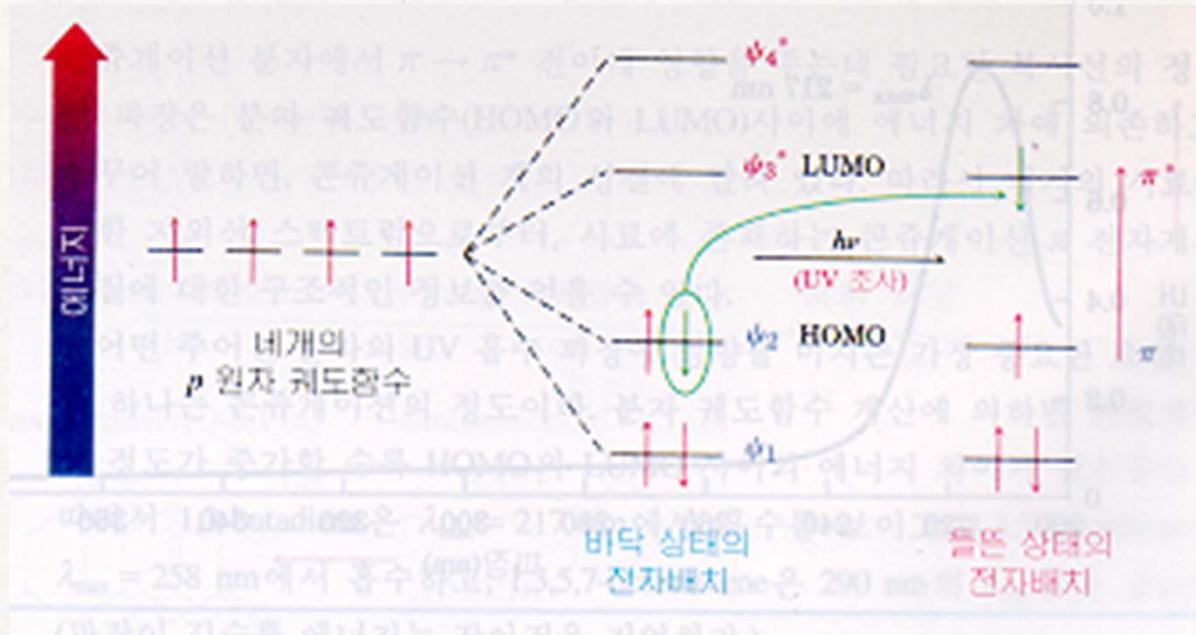
*입체 특이성

- 친전자체의 입체 화학은 반응이 진행되는 동안에도 유지되며, 그 결과로 하나의 입체 이성질체를 형성
- 다이엔과 친다이엔체가 외향 생성물 보다는 내향 생성물을 형성하도록 정렬



VI. Conjugation 계의 구조 결정 ; UV spectroscopy

- UV spectroscopy: 유기분자 구조에 이용되는 적외선, 핵 자기공명 및 질량분광법 이외에 conjugation계에서만 주고 사용
- 전자기 에너지가 조사될 때, 복사선들은 복사선의 정확한 에너지에 따라 화합물에 의해 흡수되거나 통과함. 흡수된 에너지는 분자 궤도 함수의 전자를 들뜨게 만듦.



- 흡수된 에너지는 파장 대 흡광도로

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (I_0 : \text{입사광 강도}, I : \text{흡수된 후의 광 강도})$$

로 나타낸다.

- 정확한 UV의 흡수 양을 몰 흡광계수로 나타냄

$$\epsilon = \frac{A}{C \times l}$$

여기서 A = 흡광도

C = mol/L 단위의 농도

l = cm 단위의 시료 통과 길이

특정 물질의 특성인 물리적 상수

∴ 시료에 존재하는 특정 π 전자계의 특성

- Conjugation 분자의 전이에 영향을 미치는 요인
 1. 분자궤도 함수의 에너지 차
 2. conjugation 정도
 3. conjugation 엔온과 방향족 고리와 같은 다른 conjugation 계

. Summary

- ◉ Conjugation
- ◉ 속도론적, 열역학적 지배
- ◉ 고리화 첨가반응 - p궤도의 σ 궤침
- ◉ 친다이엔체의 입체 특이성 - cis, 내향
- ◉ UV spectroscopy - 복사선의 흡수, 유기분자구조