

Essential
Organic Chemistry
for Biosciences



생물과학을 위한

필수 유기화학

| 김범태 지음 |

Essential **ORGANIC CHEMISTRY** for Biosciences

머리말

Preface

이 책은 농생명, 자연대 생물 전공, 의·치대 예과 등의 생물 관련 전공 학생을 위해 제작되었다. 대부분의 생물 전공 학과들에서 유기 화학 강의가 단학기로 진행되고, 학습 내용이 방대하여 단학기에 유기 화학의 전 영역을 깊이 학습하는 것은 결코 쉬운 일이 아니다. 따라서 생물 전공 학생들의 유기 화학 학습은 전공적 특성에 따라서 필요한 개념과 지식을 익히는 데 주안점을 두어야 한다. 학생들이 유기 화학에 대한 기본적인 일반적인 개념을 정립한 후에, 전공 분야별로 더 필요한 내용을 스스로 학습하거나 혹은 더 심화한 유기 화학 과정을 수강하는 것이 합리적이라 하겠다.

생명 현상은 생명체와 이를 둘러싼 환경과의 물질적 상호작용으로 이루어진다. 생명체를 이루고 있는 물질이 대부분 유기 물질이며, 생명체를 둘러싸고 있는 환경은 다양한 유기 물질과 무기물질로 구성된 복합적인 물질 시스템이다. 생명체와 이를 둘러싼 물질세계는 주어진 조건에 따라서 상호 변화한다. 이 물질의 변화는 물질의 본질적 성질과 주어지는 조건에 따라서 달라진다. 이 책에서 우리는 유기 물질이 왜, 어떻게 변화하는지를 학습하고 관련 개념들을 이해하게 될 것이다. 이런 노력은 생명체와 생명 현상을 이해하는 데 중요한 첫 거름이 될 거로 생각한다.

유기 화학에서 학습한 유기 물질의 성질, 그들의 변화를 설명하는 물리·화학적 이론, 법칙, 논리적 사고 등은, 학생들이 각자의 생물 전공 세계를 보다 심화하여 이해할 수 있도록 하고, 학문적 소통이 보다 원활히 이루어질 수 있도록 도와줄 것이라 확신한다.

유기 물질의 성질을 이해하기 위해서는 유기 물질을 이루는 원소들과 이들의 결합을 이해해야 한다. 이를 위해서 일반화학 과정에서 습득한 간단한 지식들을 소환할 것이다. 유기 물질의 성질을 설명하는 데 필요한 기초적인 화학 지식을 해당 장에서 제공하여 학생들의 이해를 돕고자 하였다.

고등학교 교과 과정에서는 유기 화학 분야를 다루지 않고 있는 것으로 알고 있다. 그리고 유기 화학을 처음 접하는 시기는 대학 1학년 2학기 혹은 2학년 1학기로 알고 있다. 따라서 유기 화학을 접하는 학생들은 처음에는 매우 낯선 학문 분야로 느껴질 수 있고, 실제 매우 어려운 학문으로 생각하는 학생들이 적지 않다. 그러나 초반부에 소개되는 유기 물질의 성질과 구조 등에 대한 학습에 다소의 시간과 노력을 투자한다면 후반부에 가서는 유기 화학의 일관성을 어느 정도 파악하게 되고, 혼자서도 학습이 가능해지는 단계에 이를 수 있다.

이 책을 기술할 때 저자가 나름 중점을 둔 점이 있다. 유기 화학 개념 혹은 현상을 설명할 때 가급적 우리말 문법을 사용하고자 하였다. 지금까지 대학에서 사용되는 교재 대부분은 영어로 기술된 원서를 번역한 번역서이다. 종종, 원저자가 전달하고자 했던 기술이나 표현들이 우리말의 사고 체계나 표현과는 다소 어울리지 않게 번역되어 있다는 생각이다. 유기 화학에서 출현하는 다양한 개념과 설명을 우리말 사고 체계에 맞는 표현으로 기술하고자 나름 노력하였다. 이는 다소 어려울 수 있는 유기 화학적 내용을 좀 더 명확하게 이해하는 데 도움이 될 것으로 생각한다. 중요한 유기 화학 용어에는 영어 표현을 같이 기술함으로써 원어의 의미와 뉘앙스를 확인하게끔 하였다.

이 책에서는 생화학 관련 내용은 기술하지 않았다. 다만, 이와 관련된 유기 화학 내용을 관련 장에서 상세히 기술하였다. 또한 수강생의 전공과 이에 따른 강의 영역을 고려하여 구조 결정과 분광학 관련 기술도 생략하였다.

이 책이 유기 화학을 처음 접하는 학생들에게 첫 길라잡이가 될 수 있기를 희망한다. 유기 화학 학습을 통해서 얻은 지식과 정보가 학생의 전공 학습에 도움이 될 수 있기를 더불어서 희망한다.

2025년 8월 10일

김범태 적음

차례

Contents

▶ 머리말 • 3

제1장 유기 화학과 유기 화합물 • 9

- 1.1 ▶ 화학 결합과 구조 • 10
- 1.2 ▶ 전자 오비탈의 혼성화 • 20
- 1.3 ▶ 극성과 공유 결합 - 전기 음성도 • 25
- 1.4 ▶ Lewis 점 기호, Lewis 구조식 그리기, 형식 전하의 의미 • 28
- 1.5 ▶ 유기 화학에서 산과 염기의 이해 • 32

핵심 개념 및 용어 • 39

연습 문제 • 41

제2장 알케인 • 43

- 2.1 ▶ 알케인 구조 • 43
- 2.2 ▶ 유기 화합물의 이름 짓는 방법 • 44
- 2.3 ▶ 유기 화합물의 구조 그리기 • 48
- 2.4 ▶ 천연에 존재하는 알케인 • 51
- 2.5 ▶ 알케인의 화학적 성질과 반응 • 52
- 2.6 ▶ 알케인의 형태 • 52
- 2.7 ▶ 사이클로알케인 • 54

핵심 개념 및 용어 • 63

연습 문제 • 66

제3장 유기 화합물의 작용기와 화학 반응성 • 69

- 3.1 ▶ 화학 반응에서 일어나는 결합의 절단, 형성 과정 나타내기 • 69
- 3.2 ▶ 친핵체, 친전자체 및 이탈기 • 71
- 3.3 ▶ 작용기와 화학 반응성 • 73

핵심 개념 및 용어 • 79

제4장 알켄과 알카인, 이들의 반응 • 81

- 4.1 ▶ 알켄의 이름 짓기 • 82
- 4.2 ▶ 알켄의 입체 이성질체 구별 • 83

- 4.3 ▶ 알켄의 합성: 제거 반응 • 85
- 4.4 ▶ 이분자성 제거 반응(E2 반응) 메커니즘 • 85
- 4.5 ▶ 일분자성 제거 반응(E1 반응) 메커니즘 • 90
- 4.6 ▶ 알켄의 반응 • 95
- 4.7 ▶ 할로젠화 수소 첨가 반응 • 96
- 4.8 ▶ 알켄의 물 첨가 반응(수화 반응) • 99
- 4.9 ▶ 알켄의 할로젠 첨가 반응(할로젠화 반응) • 100
- 4.10 ▶ 수소 첨가 반응(알켄의 환원 반응) • 101
- 4.11 ▶ 알켄의 산화와 다이하드록실화 반응 • 104
- 4.12 ▶ 알카인 • 108

핵심 개념 및 용어 • 113

반응 요약 • 116

연습 문제 • 119

제5장 방향족 고리 화합물 • 121

- 5.1 ▶ 방향족 화합물의 이름 짓는 법 • 122
- 5.2 ▶ 벤젠의 구조와 화학적 안정성 • 123
- 5.3 ▶ 벤젠의 반응 • 128
- 5.4 ▶ 친전자성 방향족 치환 반응 • 129
- 5.5 ▶ 벤젠 치환기가 친전자성 방향족 치환 반응에 미치는 영향 및 생성물의 예측 • 137
- 5.6 ▶ 방향족 고리의 화합물의 합성 전략 • 143

핵심 개념 및 용어 • 147

반응 요약 • 149

연습 문제 • 152

제6장 입체화학 • 157

- 6.1 ▶ 분자의 카이랄성 및 거울상 이성질체 • 158
- 6.2 ▶ 카이랄 화합물의 물리적 성질: 광학 활성 • 160
- 6.3 ▶ 거울상 이성질체의 상대적 입체 배열 결정법 • 163
- 6.4 ▶ 부분 입체 이성질체와 메조 화합물 • 165
- 6.5 ▶ 거울상 이성질체의 분리 • 166
- 6.6 ▶ 피셔 투영식 그리기 및 해석 • 167
- 6.7 ▶ 카이랄 환경 • 169
- 6.8 ▶ 카이랄 중심이 없지만 광학 활성을 가지는 입체 이성질체 • 169

핵심 개념 및 용어 • 171

연습 문제 • 174

제7장 할로젠화 알킬과 치환 반응 • 177

- 7.1 ▶ 유기 할로젠화물: 할로젠화 알킬 • 177
- 7.2 ▶ 친핵성 치환 반응 • 179
- 7.3 ▶ 친핵성 치환 반응: S_N2 메커니즘 • 182

- 7.4 ▶ 친핵성 치환 반응: S_N1 메커니즘 • 187
- 7.5 ▶ 치환 반응과 제거 반응은 서로 경쟁하는 반응이다 • 190
- 7.6 ▶ 친핵성과 염기성의 구별과 이에 따른 반응 유형의 구별 • 192

핵심 개념 및 용어 • 194

반응 요약 • 197

연습 문제 • 199

제 8 장 알코올, 페놀, 에터 및 황 유사체 • 201

- 8.1 ▶ 알코올, 페놀, 에터의 이름 짓기 • 202
- 8.2 ▶ 알코올, 페놀의 구조 및 물리적 성질 • 204
- 8.3 ▶ 알코올의 합성 • 206
- 8.4 ▶ 알코올의 반응: 산화 반응 • 209
- 8.5 ▶ 알코올의 반응: 탈수 반응 • 212
- 8.6 ▶ 알코올로부터 할로젠화 알킬의 합성 • 214
- 8.7 ▶ 페놀 화학 • 216
- 8.8 ▶ 에터 및 에폭시화물 • 218
- 8.9 ▶ 황 유사체: 사이올과 설파이드 • 220

핵심 개념 및 용어 • 224

반응 요약 • 225

연습 문제 • 229

제 9 장 카보닐 화합물: 알데하이드 및 케톤 • 231

- 9.1 ▶ 카보닐 화합물의 분류 • 232
- 9.2 ▶ 알데하이드 및 케톤 • 234
- 9.3 ▶ 명명법 • 235
- 9.4 ▶ 알데하이드와 케톤의 합성 • 237
- 9.5 ▶ 알데하이드와 케톤의 반응: 산화 반응 • 238
- 9.6 ▶ 알데하이드와 케톤의 반응: 친핵성 첨가 반응 • 238

핵심 개념 및 용어 • 251

반응 요약 • 252

연습 문제 • 255

제 10 장 카보닐 화합물: 카복실산과 그 유도체들 • 257

- 10.1 ▶ 카복실산 • 258
- 10.2 ▶ 카복실산 유도체 • 264
- 10.3 ▶ 카복실산 유도체의 이름 짓기 • 266
- 10.4 ▶ 친핵성 아실 치환 반응 • 267
- 10.5 ▶ 카복실산 유도체의 합성 및 반응 • 271
- 10.6 ▶ 생물학적 관점에서 친핵성 아실 치환 반응: 싸이오에스터 • 285
- 10.7 ▶ 천연 섬유와 합성 섬유 • 286

핵심 개념 및 용어 • 289

반응 요약 • 290

연습 문제 • 295

제 11장 카보닐 화합물의 주요 반응: 알파(α)-치환 반응 및 카보닐 축합 반응 • 297

11.1 ▶ 케토-엔올 토토머화 • 298

11.2 ▶ 카보닐 화합물의 알파-치환 반응 • 300

11.3 ▶ 엔올산 음이온의 형성 • 302

11.4 ▶ 엔올산 음이온의 반응 일반 • 305

11.5 ▶ 카보닐 축합 반응: 알돌 반응 • 309

11.6 ▶ 알돌 생성물의 탈수 반응(알돌 축합 반응): 엔온의 생성 • 312

11.7 ▶ Claisen 축합 반응: 에스터의 축합 반응 • 314

11.8 ▶ Michael 반응: 콘쥬게이션 첨가 반응 • 316

11.9 ▶ 생물체에서 관찰되는 생화학적 카보닐 반응 • 318

핵심 개념 및 용어 • 321

반응 요약 • 323

연습 문제 • 325

제 12장 아민 • 327

12.1 ▶ 아민의 분류 및 명명법 • 329

12.2 ▶ 아민의 기하 구조, 성질 및 염기성 • 331

12.3 ▶ 아민의 합성 • 336

12.4 ▶ 아민의 반응 • 340

12.5 ▶ 헤테로 고리 아민 화합물 • 343

12.6 ▶ 알칼로이드 • 347

핵심 개념 및 용어 • 350

반응 요약 • 352

연습 문제 • 354

▶ 찾아보기 • 357

제 1 장

유기 화학과 유기 화합물

▶ 학습 차례

- 1.1 ▶ 화학 결합과 구조
- 1.2 ▶ 전자 오비탈의 혼성화
- 1.3 ▶ 극성과 공유 결합 - 전기 음성도
- 1.4 ▶ Lewis 점 기호, Lewis 구조식 그리기, 형식 전하의 의미
- 1.5 ▶ 유기 화학에서 산과 염기의 이해

지 구상에 존재하는 생명체의 대부분은 유기 화합물로 구성되어 있다고 해도 과언이 아니며, 성장, 번식 등 생명이 유지되는 과정에서 수없이 많은 유기 화합물이 관여한다. 또한 인류는 인류의 문명을 이룩하고 유지하는 과정에서 필요한 유기 화합물들을 창조하고 개발하여 사용하고 있다. 질병의 예방과 치료를 목적으로 하는 의약품, 다양한 식품 원료 및 첨가제, 다양한 용도로 사용되는 산업용 원료 물질들, 다양한 목적으로 이용되는 고분자 등이 그 대표적인 예이다.

유기 화합물은 탄소와 수소를 그 기본 구성 원소로 한다. 탄소 원자들은 서로 결합해 수없이 많고 다양한 구조의 유기 화합물을 형성할 수 있다. 그뿐만 아니라 탄소 원자들은 탄소 이외의 다른 비금속 원자들과도 결합할 수 있어 유기 화합물의 구조의 다양성을 크게 넓힐 수 있다. 질소, 인, 산소, 황, 할로젠 등이 탄소와 결합할 수 있는 비금속 원소들이다.

유기 화학은 유기 화합물을 다루는 화학의 한 분야이다. 유기 화학에서 우선으로 학습하는 내용은 다음과 같다. 유기 화합물의 성질을 원자, 분자 차원에서 이해하고, 유기 화합물에 적절한 조건이 주어지면, 왜 그리고 어떻게 변화하여 어떤 물질이 되는지를 이해하는 것이다. 유기 화합물의 본질적 성질과 물질 변화(화학 반응)에 대한 인류의 깊은 이해는 앞으로 인류가 필요로 하는 다양한 유기 화합물들을 창조해 내는 원동력이 될 것이다. 궁극적으로는 인류가 구축해 가는 물질문명의 유지와 발전에 지대한 기여를 할 것이다.

유기 화학을 시작하면서

유기 화합물은 비금속 원소들이 공유 결합해 이루어진 물질이다. 어떤 원소들이 어떤 방식으로 결합해 어떤(삼차원적) 모양을 하고 있는지가 이 유기 물질의 물리·화학적 성질을 결정한다. 다시 말하면 유기 물질을 이루고 있는 결합들에 대한 이해를 통해서 이 물질에 내재되어 있는 본연의 물리·화학적 성질을 이해할 수 있고, 이 물질에 변화의 조건이 주어지면 어떻게 변화(반응)할지를 예측할 수 있다.

유기 화합물에서 일어나는 보편적인 화학적 변화 과정을 화학 반응이라 한다. 화학 반응에는 산-염기 반응, 산화-환원 반응, 치환 반응, 첨가 반응, 전이 반응, 분해 반응 등이 있다. 이 반응들이 일어나는 과정에서 공통적인 특징은 결합의 변화이다. 즉, 유기 화합물들을 구성하고 있었던 특정 결합이 절단되거나 다른 새로운 결합이 형성되는 것이다. 그 결과 기존의 유기 화합물은 주어진 조건에 상응하여 새로운 유기 화합물로 전환된다.

원자들 간의 공유 결합은 결합하는 원자들의 원자가 전자들에 의해 형성된다. 변하기 전 물질에서의 결합의 변화는 일부 결합이 절단되거나 혹은 새로운 결합의 형성되는 것을 의미하며, 기존 결합을 형성하고 있던 이 원자가 전자들에게서 변화가 일어남을 의미한다. 그 변화는 전자(혹은 전자쌍)의 이동이다. 결합의 절단 혹은 형성 과정에서 전자들이 어떤 방식으로 이동하는지를 이해하는 것은 유기 화합물의 화학적 변화 과정을 이해하는 데 필수적이며 유기 화학을 공부하는 과정에서 반드시 익숙해져야 한다.

이 장에서는 일반화학 수준의 기본적인 필수적인 화학 개념들을 확인한다. 유기 화학 공부를 시작할 때, 그리고 새로운 유기 화학 반응을 만나게 될 때 유기 화학의 해당 지식과 개념을 이해하고 심화하는 데 매우 큰 도움을 주리라 확신한다. 다음에서 설명하게 될 기본적인 화학 개념들을 항상 염두에 두고 유기 화학 학습에 임해야 학습이 효율이 높아지고 성취감을 맛볼 수 있다. 이번 장에서는 다음의 순서에 따라서 기본 개념들을 설명한다.

원자와 원자의 결합 과정에서 매우 결정적인 역할을 하는 존재는 각 원자들이 가지고 있는 원자가 전자들이다. 따라서 결합을 이해하기 위해서 다음의 순서대로 설명하고자 한다.

1. 전자들은 원자 내부에서 어떻게 존재하는가에 대해 이해한다.
2. 이 전자들이 어떻게 원자간 결합(화학 결합)에 참여하는가?
3. 유기 화합물을 형성하는 핵심 결합인 공유 결합의 형성 과정에서 이해해야 하는 기본적인 개념들, 혼성 오비탈, 분자 오비탈 등을 이해한다.
4. 유기 분자의 구조를 예측, 설명하는 데 사용되는 Lewis 구조와 형식 전하를 이해한다.
5. 전기 음성도(electronegativity)의 차이로 인해 발생하는 결합의 극성 현상이 결합의 변화(혹은 반응)에 미치는 영향을 이해한다.

1.1 화학 결합과 구조

물질의 변화는 그 물질을 구성하는 원소들의 결합 중 일부가 변화한다는 것을 의미한다. 물론 결합이 변화하려면 그 물질에 특별한 변화의 조건이 주어져야 한다. 결합이 변화하면 원래의 물질은 다른 화학 구조를 가지는 새로운 물질로 바뀐다. 결합의 변화는 원래 결합의 일부가 절단되고 이어서 새로운 결합이 형성되는 일련의 과정 혹은 역과정이다. 이 과정에서 에너지 변화가 동시에 일어나며, 이 과정은 에너지가 상대적으로 높은 전이 상태(transition state)와 중간체(intermediate)라는 물질 상태를 거쳐 진행된다. 이런 일련의 변화 과정을 반응 메커니즘(reaction mechanism)이라 하며, 이후의 장에서 다시 자세히 설명할 예정이다.

다음에서 유기 화합물의 주요 결합 형태인 공유 결합을 아래의 순서에 따라서 이해해보자.

1. 원자의 전자 구조, 특히 원자 내부에서 전자의 존재(혹은 분포) 방식
2. 원자와 원자의 결합이 형성될 때 원자가 전자(valence electron)의 역할
3. 원자 오비탈(orbital)과 혼성(hybridization)의 개념

원자 모형

물질을 이루는 가장 기본적인 존재가 원자이다. 원자들 간의 화학 결합이 이루어지면서 수없이 많은 물질이 생성된다. (물론 몇 가지 금속들처럼 동일 원자 자체의 집합이 물질인 경우도 있다.) 우리는 유기 물질(혹은 유기 화합물)의 존재 및 생성, 분해 등의 가장 기본적인 개념을 이해하기 위한 첫

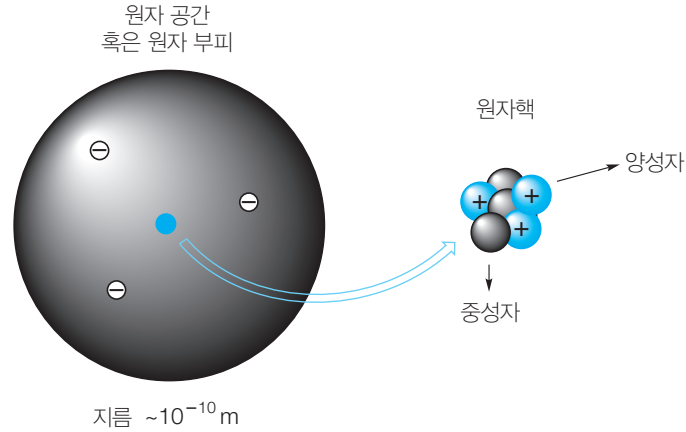


그림 1.1 원자 구조의 간략한 모형도.

결음으로서 유기 물질을 구성하는 원자의 구조와 원자 내부의 전자들의 일반적인 존재 방식을 먼저 알아보려고 한다.

먼저 일반화학에서 이미 학습한 원자의 기본 구조 및 용어를 간략히 기억해 보자. 원자핵은 원자 공간의 중심에 위치하고 전자는 핵 주위에서 운동하며 원자 부피 대부분을 결정한다(그림 1.1). 전자는 음전하를 띠고 있고, 원자핵 속에 있는 양성자와 전하량이 같고 부호만 다르다. 원자핵은 양성자와 중성자로 구성되어 있고 양성자는 양의 전하를 띠고, 중성자는 전하를 띠지 않는다. 따라서 핵의 전하는 전적으로 양성자에 의해서 나타난다. 전기적 중성을 유지하는 원자에서 전자의 수는 양성자와 같다.

원자들은 각기 다른 수의 양성자를 가지고 있고, 이 점이 원자들이 서로 다른 이유이며, 양성자의 수를 원자 번호(atomic number, Z)로 한다. 원자핵을 구성하는 양성자 수와 중성자(neutron) 수를 합친 수를 질량수(mass number, A)라 한다. 원소 기호, 질량수, 원자 번호의 표기를 아래와 같이 한다.



양성자와 중성자의 그 질량은 원자 질량과 거의 같다. 원자를 구성하는 아원자 입자(subatomic particle)들의 질량, 전하 등을 표 1.1에 정리하였다.

표 1.1 아원자 입자들의 질량과 전하

입자	기호	질량		전하	
		그램	u*	쿨롱	전하 단위
전자	e^-	$9.109\ 382 \times 10^{-28}$	5.4850799×10^{-4}	$-1.6020176 \times 10^{-19}$	-1
양성자	p^+	$1.672\ 622 \times 10^{-24}$	1.007 276	$+1.6020176 \times 10^{-19}$	+1
중성자	n	$1.674\ 927 \times 10^{-24}$	1.008 665	0	0

*통합 원자 질량 단위(원자 질량 단위, 원자 질량, unified atomic mass unit, amu): 1 u는 탄소 원자(원자 번호 6, 질량수 12) 한 개 질량의 1/12로 정의한다($1.660\ 539 \times 10^{-24}$ g). 이 정의에 따르면 양성자와 중성자의 질량 단위가 거의 동일하고 그 질량 단위가 1 u이다. 따라서 원자의 질량수는 그 원자의 원자 질량과 거의 같은 값을 가진다. [생물학에서는 돌턴(dalton, Da)이라는 단위를 사용한다.]

같은 수의 양성자를 가지는 동일한 원자일지라도 중성자의 수가 다른 원자들이 자연에 존재한다. 이런 원소를 동위원소(isotope)라 한다.

원자 내부에서 전자는 어떻게 존재하는가? 원자의 양자역학 모델을 중심으로

물질 변화에 있어서 핵심적인 역할을 하는 존재가 전자이다. 전자는 원자와 원자 간의 결합을 형성하는 데 결정적인 존재이다. 따라서 전자에 대한 우리의 이해는 화학 결합을 이해하는 데 있어 가장 기본적인 출발점이다.

전자는 비록 질량을 가지는 물질이지만, 빛이 그러듯이 파동처럼 행동한다는 사실이 밝혀졌다(전자의 이중성). 이런 전자의 파동 성질은 전자가 어느 특정 시간에 원자 공간의 어디에 위치한다는 사실을 특정할 수가 없게 한다. 전자가 파동처럼 공간에 퍼져서 존재하기 때문이다. 양자 역학적 모형(quantum mechanical model)으로 원자 구조를 설명할 수 있는데, 원자 내부에 존재하는 특정 전자의 움직임을 파동 방정식이라는 수학적 방정식으로 기술할 수 있다. [* 슈뢰딩거 파동 방정식(Schrodinger's wave equation): 슈뢰딩거는 수소 원자 내부의 전자의 파동적 거동을 파동 방정식이라는 수학적 개념으로 설명하였다.] 이 파동 방정식을 풀어 얻어진 해(solution)를 파동 함수(wave function) 혹은 원자 오비탈(orbital; 궤도함수)이라고 하며, 그리스 문자 Ψ [psi; 프시 혹은 프사이]로 표기한다. 다음에서 파동 함수와 전자 밀도(electron density)에 대해서 더 알아보도록 하자(보충 1.1과 1.2).

보충 1.1 파동 함수

빛이 파동처럼 거동하는 것을 기술하는 방정식을 파동 함수(wave function, Ψ , [psi])라 한다. 이 파동 이론에 따르면 빛의 세기는 파동 함수의 제곱(Ψ^2)에 비례한다. 즉 빛의 세기가 가장 센 공간에서 광자를 발견할 수 있는 확률이 가장 높고, 이 공간은 Ψ^2 이 가장 큰 값을 가진다. 빛과 같이 파동처럼 거동하는 전자를 파동 함수(원자 오비탈)로 기술하고, 이의 제곱 값(Ψ^2)을 통해 원자 공간 내에서 전자를 발견할 확률이 가장 높은 특정 공간에 대한 정보를 얻을 수 있다.

보충 1.2 전자 밀도

원자 내부의 특정 전자가 주어진 시간에 정확히 어디 있는지는 알 수 없지만 그 시간에 핵 주변의 어떤 영역(공간)에 어떤 정도로 분포하고 있는지는 양자역학적 관점에서 정할 수 있다. 여기에서 전자의 분포를 전자 밀도라는 용어로 정의한다. 전자 밀도는 전자가 원자의 특정 영역에서 발견될 수 있는 확률로서, 파동 함수의 곱(Ψ^2)을 의미하며 핵 주위의 삼차원 공간에서의 전자 밀도 분포를 나타낸다. 전자 밀도가 높은 영역에서 전자를 발견할 확률이 높다. 이 분포 양상은 구름(cloud) 모양으로 형상화하는 것이 이해하기 쉬우므로 전자 구름(electron cloud)이라는 용어도 자주 사용한다. 전자 밀도 혹은 전자 구름이라는 용어는 앞으로 학습에서 매우 자주 사용된다.

양자역학 이론에 의하면 원자 내부의 공간에서 전자의 운동은 매우 제한적이다. 이것은 전자들이 매우 엄격하게 규정된 에너지 상태와 공간에서만 존재 혹은 운동할 수 있다는 것을 의미한다. 먼저 전자 1개만을 가지는 가장 간단한 원자인 수소 원자내에서 전자가 취할 수 있는 가능한 에너지 상태들과 이에 해당하는 파동 함수들(Ψ)을 알아보자. 전자에 대한 에너지 상태들과 파동 함수들을 4개의 양자수(quantum number)로 나타내고, 이를 이용하여 수소 원자의 전자 존재 방식을 포괄적으로 기술하고 설명할 수 있는 모형이 확립되었다. 수소 원자에서 얻은 이와 같은 전자의 기술 방

표 1.2 4개의 양자수

양자수	표기	의미	
주양자수	n	원자 오비탈의 에너지 상태	1, 2, 3, ...
각운동량 양자수	l	원자 오비탈의 모양	$0 \sim (n - 1), s, p, d, f, \dots$
자기 양자수	m_l	원자 오비탈의 공간에서의 방향성	$-l, (-l + 1), \dots, 0, \dots, (+l - 1), +l$
스핀 양자수	m_s	전자의 회전(spin)	$+1/2, -1/2$

식은 2개 이상의 전자를 가지는 원자들에게도 큰 오류 없이 적용된다.

4개의 양자수 중 3개는 원자 내부에 있는 특정 전자의 분포를 기술한다. 이들이 주양자수(principal quantum number, n), 각운동량 양자수(angular momentum quantum number, l), 자기 양자수(magnetic quantum number, m_l)이다. 이 양자수들은 슈뢰딩거 파동 방정식의 수학적 해에서 얻어진다. 이들 양자수들은 전자의 원자 궤도를 기술하고 그 궤도에 머무는 전자들을 식별하는 데 사용된다. 마지막 네 번째 양자수는 스핀 양자수(spin quantum number, m_s)로서 전자의 스핀 상태를 나타낸다. 표 1.2에서 4개의 양자수에 대한 간략한 특징을 확인하기 바란다.

원자핵 주변에는 오비탈들이 연속적인 층(layer)을 이루고 있으며[전자 껍질(shell)이라고 함], 각 껍질에는 주양자수의 정수값($n = 1, 2, 3, \dots$)을 순차적으로 부여한다. 이 주양자수에 의해 에너지 준위가 결정된다. 정수값이 커질수록 에너지가 높고 원자핵으로부터의 거리도 멀어진다. 각각의 주 에너지 준위에는 원자 오비탈(atomic orbital) 혹은 부껍질(subshell)이라 불리는 에너지 공간들이 존재한다. 이를 줄여서 오비탈이라고 부른다. 이 원자 오비탈을 s, p, d 로 표기한다. 이 공간들은 주 에너지 준위에 의해서 규정되며 각기 고유한 삼차원 모양을 나타낸다. 유기 화합물을 구성하는 주 원소들은 주로 s, p 오비탈에 그들의 전자를 수용한다.

그림 1.2에 나타난 것처럼 s 오비탈은 중심에 원자핵이 위치하는 구의 모양이다. p 오비탈은 원자핵을 중심으로 서로 반대편에 전자가 존재하는 공간이 있는 (아령) 모양이며, 3차원 공간을 나타내는 3개 축 방향으로 3개의 p 오비탈이 배정된다. 이들을 놓인 축에 따라서 p_x, p_y, p_z 로 표시한다. 각운동량 양자수에 해당하는 원자 오비탈이 수는 자기 양자수로 알 수 있다. 유기 화합물을 구성하는 주요 비금속 원자들은 원자 번호가 크지 않아서 전자들이 존재하는(수용되는) 주 에너지 준위는 $n = 1 \sim 3$ 정도이다.

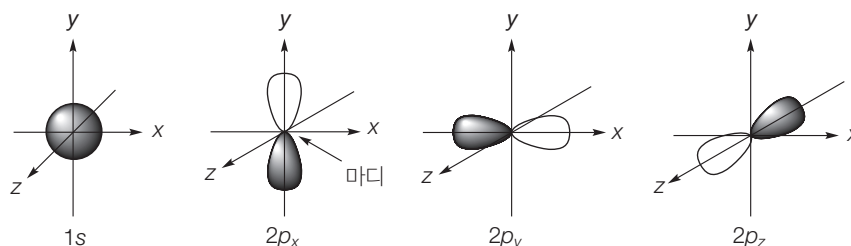


그림 1.2 s 와 p 원자 오비탈의 모양. p 오비탈은 원자핵 위치에서 전자가 발견될 확률이 0에 가깝고 위치를 마디(node)라 부른다.

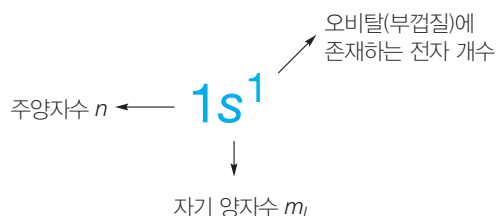
보충 1.3 오비탈

오비탈은 특정 전자들을 발견할 수 있는 확률로 그 의미를 받아들일 수 있다. 오비탈은 해당 에너지 준위에 있는 전자가 존재하는 삼차원 확률 공간이며, 일반적으로 전자가 발견될 확률이 95% 이상인 공간을 의미한다.

원자의 전자 배치

앞에서 소개한 4개의 양자수를 가지고 원자내의 특정 전자에게 고유한 라벨(labeling)을 부여할 수 있다. 즉, 각 전자들을 이 라벨로 구별할 수 있다. 수소 이외의 원자들에 대해서, 즉 2개 이상의 전자들을 가지는 원자들에 대해서는 그 전자들을 “전자 배치(electron configuration)”라는 규칙에 따라 각각의 전자에 고유한 라벨을 붙일 수 있다. 이 규칙은 한 원자 안에 전자들의 에너지와 거동을 일목요연하게 이해하게 해준다.

먼저 수소 원자내의 한 개의 전자에 대한 라벨을 붙여보자. 수소 원자는 한 개의 전자만이 존재하고 가장 낮은 에너지 상태(바닥 상태)에 있다. 주양자수는 1, 각운동량 양자수는 s 가 부여된다. 이 전자에 $1s^1$ 으로 라벨을 붙인다. 오른쪽 상단의 숫자는 이 원자 오비탈에 존재하는 전자의 개수이며 최대 2개까지 있을 수 있다.



다음으로 여러 개의 전자를 가지는 원자들에 대해서 전자를 배치하는 일반적인 규칙을 알아보자.

1. 주양자수와 이에 해당하는 부껍질들을 조합한 오비탈들을 에너지가 낮은 오비탈부터 높은 에너지순으로 나열한다. 가장 에너지가 낮은 오비탈부터 전자를 배치(배당)한다. 유의해야 할 점은 동일한 주양자수를 가지더라도 각운동량 양자수에 따라서 에너지 차이가 날 수 있다는 것이다. 즉, $2s$ 보다 $2p$ 가 더 에너지가 높다. 원자 오비탈들의 에너지 순서는 다음과 같다.

$$1s < 2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z < 3s < 3p_x = 3p_y = 3p_z < 3d_{x^2-y^2} = 3d_{z^2} = 3d_{xy} = 3d_{xz} = 3d_{yz} \dots$$

각각의 오비탈에 배치될 수 있는 전자의 수는 최대 2개이며, 동일 오비탈에 배치될 때는 서로 다른 전자 스핀 양자수를 가져야 한다(Pauli의 배타 법칙). (전자 스핀은 서로 반대이어야 한다. 표시는 \uparrow, \downarrow 혹은 $+1/2, -1/2$ 로 표시한다. 여기서 전자 스핀이란 전자가 임의의 축을 중심으로 회전하는 것을 나타내며 두 가지 방향에서 회전한다.)

2. 원자가 가진 전체 전자수를 확인하고, 에너지가 가장 낮은 원자 궤도부터 2개씩 배치한다.
3. 같은 에너지를 가지는 오비탈들에 전자를 배치할 때는 전자들의 평행 스핀(parallel spin, 전자의 스핀이 동일한 경우) 수가 가장 많아지도록 배치한다(Hund 법칙).

위의 전자 배치 규칙을 바탕으로 (유기 화학에서 가장 핵심 원자인) 탄소의 전자 배치를 나타내

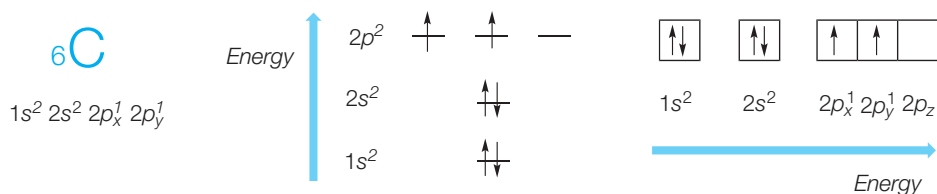
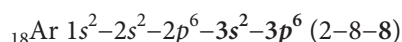
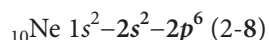


그림 1.3 탄소 원자의 전자 배치.

보자. 껍질 1 ($n = 1$)에는 수용될 수 있는 전자가 최대 2개이며 $1s^2$ 로 나타낸다. 껍질 2 ($n = 2$)에는 $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$ ($2p_z^0$)의 부껍질들이 있고, 배치되는 전자수가 원자 오비탈의 오른쪽 상단에 표시된다. 전자가 배치되지 않으면 그 원자 궤도를 기술하지 않는다. 탄소 원자(원자 번호 6)의 전자 배치는 그림 1.3과 같이 나타낼 수 있다.

탄소 원자의 전자 배치에서 한 가지 주목해야 할 점은 원자가 전자에 대한 것이다. 주양자수(n)가 가장 큰 원자 궤도에 존재하는 전자들을 의미한다. 이 전자는 핵으로부터 가장 멀리 있는 원자 오비탈에 배치되므로 최외각 전자라고도 부른다. 탄소의 경우에는 원자가 전자는 주양자수가 2인 $2s^2$, $2p^2$ 원자 오비탈에 배당된 4개의 전자이다. 이들 원자가 전자는 핵으로부터 가장 멀리 위치하고, 가장 높은 에너지 상태에 있다. 가장 중요한 점은 한 원자의 원자가 전자들이 다른 원자와 결합하는 데 핵심적인 역할을 한다는 것이다.

헬륨(He)과 네온(Ne)은 0족(영족, 주기율표상의 8A족) 원소들이며 화학적으로 대단히 안정하다. 이런 이유로 이 족에 속하는 원소들을 비활성 기체라고도 부른다. 이들 원소의 전자 배치를 살펴보면 원자가 전자 껍질(valence electronic shell) 혹은 최외각 전자 껍질(outermost shell)이 전자들로 완전히 채워져 있으며, 그 전자의 수는 헬륨의 경우 2개, 나머지 원소들은 8개이다. 이 영족 원소들의 특별한 안정성은 바로 이 점과 매우 밀접한 관련이 있다.



주기율표상의 많은 주족 원소들이 전자들을 방출하거나 습득함으로써 영족 원소들의 전자 배치와 같아지려는 경향을 팔전자 규칙(8 electrons rule)이라 한다. 원소들은 각자가 가지고 있는 원자가 전자들을 내놓거나, 다른 원자나 물질로부터 전자들을 받아들여 영족 원소들의 전자 배치를 하고자 하는 경향을 나타낸다. 그림 1.4에서 유기 화합물을 구성하는 비금속 원소 중 흔히 나타나는 원소들에 대한 전자 배치와 원자가 전자들을 확인하기 바란다.

수소 원자는 또 다른 수소 원자와 원자가 전자를 공유하여 결합을 형성함으로써 수소 분자(H_2)를 형성하거나, 전자 1개를 받아들여서 수소 음이온(hydride H^-)으로 전환될 수 있다. 두 경우 모두 수소 원자는 최종 2개의 전자를 소유하게 되어 헬륨의 전자 배치를 따르게 된다. 수소 원자의 또 다른 흥미로운 점은 결합해 있던 원자로부터 수소가 떨어져 나올 때 공유되었던 전자를 놓고 이탈함으로써 양성자만 존재하는 물질(H^+)로 전환될 수 있다는 것이다. [그래서 이름을 양성자(proton)라 부른다.] 생성된 양성자는 1쌍의 전자쌍을 제공해주는 원자나 분자에 공유 결합할 수 있다. 이 양성자가 우리가 알고 있는 대표적인 산(acid)의 실체이다.

2주기의 금속 원소들은 전자를 잃고 네온의 전자 배치를 하며, 비금속 원소들은 전자를 얻어 공

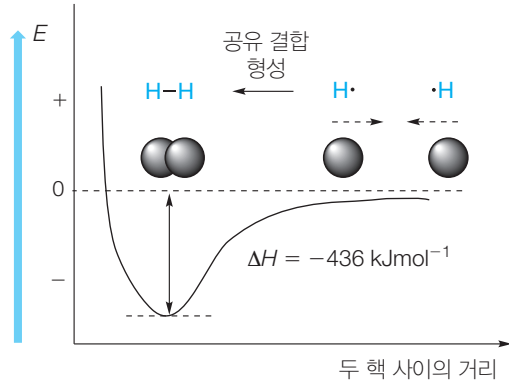


그림 1.5 수소 원자들의 공유 결합 형성 과정.

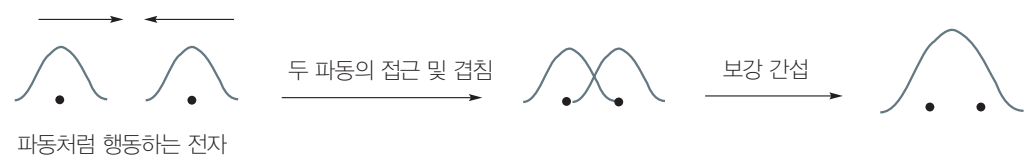
침으로 공유 결합을 설명할 수 있다. 두 가지 이론이 흔히 사용된다. 하나는 원자가 결합 이론(valence bond theory, VB)이고, 다른 하나는 분자 오비탈 이론(molecular orbital, MO)이다. 이 두 가지 이론은 유기 화학 반응들을 설명할 때 유용하게 활용되고 있다.

원자가 결합 이론

원자가 결합 이론(valence bond theory)은 전자가 파동처럼 행동한다는 이론을 전제로 한다. 두 개의 파동이 상호작용할 때를 생각해 보자. 서로에게 접근하는 두 개의 파동은 두 가지 간섭 중 하나를 일으킨다. 그림 1.6에서 나타낸 것처럼 두 개의 파동이 겹쳐질 때 보강 간섭(constructive interference) 혹은 상쇄 간섭(destructive interference)이 일어난다. 마찬가지로 두 개의 원자 오비탈이 겹쳐질 때 보강 간섭 혹은 상쇄 간섭 중 하나의 간섭이 일어난다. 보강 간섭이 일어날 때는 진폭이 커진 파동이 형성되고, 반면에 상쇄 간섭에서는 두 개의 파동이 서로를 상쇄하여 마디가 생성된 파동이 생긴다.

원자가 결합 이론에서는 원자 오비탈이 보강 간섭으로 겹쳐져 공유 결합이 형성된다고 설명

(a) 보강 간섭 과정



(b) 상쇄 간섭 과정

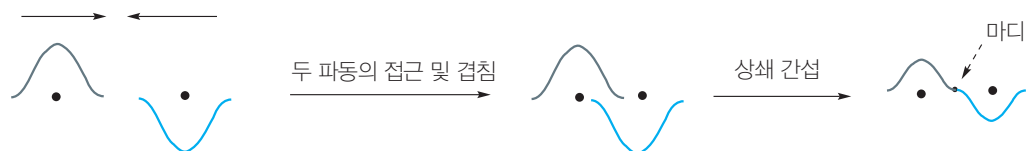


그림 1.6 파동의 보강 간섭으로 공유 결합이 형성된다. 원자가 결합에서는 전자가 파동처럼 행동한다는 것을 전제로 한다.

한다. 결합의 결과로써 두 원자는 전자들(혹은 전자 밀도)을 공유하게 된다. 이때, 두 원자핵 사이에 전자 밀도가 가장 높다.

시그마 결합과 파이 결합

결합이 이루어질 때는 오비탈들은 이들의 겹침이 최대도록 많이 일어날 수 있도록 겹쳐진다. 오비탈 겹침은 두 가지 형태로 일어난다. 첫 번째는 원자핵과 원자핵을 연결하는 선을 축으로 하여 정면(head-on)으로 겹침이 일어나는 경우로서 **시그마 결합(σ -bond)**이라 한다. 두 개의 s 오비탈 간의 겹침, $s-p$, $p-p$ 의 정면 겹침이 이에 해당한다. 두 번째는 측면끼리 겹쳐져서 생성되는 **파이 결합(π -bond)**인데, 두 개의 p 오비탈이 측면에서 겹침이 일어나는 경우이다. π -결합 형성에 대해서는 나중에 혼성 오비탈을 설명할 때 좀 더 자세히 기술할 예정이다.

그림 1.7에서 오비탈 겹침의 몇 가지 예를 확인해 보자. 수소 분자($\text{H}-\text{H}$)에서는 수소의 $1s$ 원자 오비탈끼리 σ -결합하고, 그리고 플루오린화 수소($\text{H}-\text{F}$)에서는 수소의 $1s$ 원자 오비탈과 플루오린의 원자의 $2p$ 오비탈이 σ -결합해 최대의 겹침을 이루는 것을 볼 수 있다. 플루오린 기체(불소, F_2)에서는 두 개의 $2p_x$ 오비탈들이 σ -결합함으로써 보다 많은 겹침이 일어나고 결과적으로 더욱 강한 결합을 형성된다. 두 개의 $2p_x$ 오비탈들이 π -결합을 하는 경우와 비교하기 바란다.

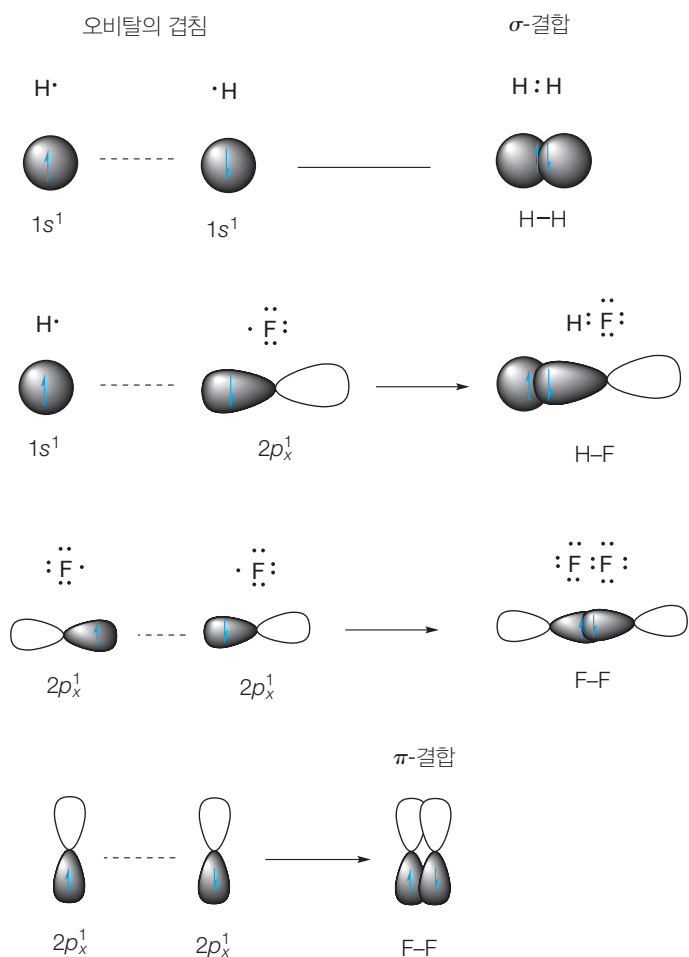


그림 1.7 σ -결합, π -결합의 형성.

분자 오비탈 이론

분자 오비탈 이론[molecular orbital (MO) theory]은 결합 과정을 설명하는 또 다른 이론으로서 원자가 결합 이론으로 설명이 어려운 경우에 자주 언급된다. 이 이론에 따르면, 원자 오비탈(atomic orbital, AO)들을 수학적으로 조합하면 새로운 분자 오비탈(molecular orbital, MO)이 형성된다. [원자 오비탈들의 선형 조합법(the linear combination of AO, LCAO)이라 불리는 수학적 기법을 이용한다.] 이때 조합하는 원자 오비탈의 수만큼 분자 오비탈이 형성된다. 분자 오비탈도 역시 전자들을 수용하는 공간이다. 두 가지 결합 이론에서 큰 차이점이 존재한다. 원자 오비탈이 개개의 원자에 속해 있는 공간 영역이라면, 분자 오비탈은 분자 전체에 걸쳐 형성되는 공간 영역이다. 따라서 분자는 여러 개의 전자 구름(electron cloud, 분자 오비탈)들이 모두 함께 모여 이루는 단일한 실체라고 생각한다.

두 개의 수소 원자들이 결합해 수소 분자(H_2)를 형성하는 과정을 분자 오비탈 이론으로 살펴보자(그림 1.8). (전자 한 개를 수용하고 있는) 수소 원자의 1s 오비탈들은 겹쳐져서(수학적으로 조합되어) 두 개의 분자 오비탈(molecular orbital, MO)을 형성한다. 이 중 하나는 원자 오비탈들이 보강 간섭을 통해서 형성되며 원래의 원자 오비탈보다 낮은 에너지 상태이다. 이를 결합성 분자 오비탈(bonding MO)이라 한다. 다른 하나는 상쇄 간섭을 통해서 형성되는 높은 에너지 상태의 비결합성 분자 오비탈(antibonding MO)이며, 한 개의 마디를 가진다. 분자의 모든 전자들은 낮은 에너지의 상태의 MO에서부터 높은 에너지 상태의 MO로 순차적으로 채워지며, 각 MO에는 서로 다른 전자 스핀을 가지는 두 개의 전자가 수용된다. 수소 분자의 전자들은 에너지가 낮은 결합성 MO에 수용되고 에너지가 높은 비결합성 MO는 비어 있게 된다. 원자들이 결합이라는 과정을 통해서(에너지적 측면에서) 안정성을 얻게 된다는 점을 결합 이론에서 다시 한번 확인할 수 있다.

위에서 설명한 결합은 모두 단일 결합, 즉 결합하는 원자들이 한 쌍의 전자쌍을 공유하는 경우이다. 이번에는 조금 더 복잡한 분자인 에틸렌 분자(ethylene; $CH_2=CH_2$)에서 탄소와 탄소의 결합을 원자가 결합 이론과 분자 오비탈 이론으로 비교하여 살펴보자(그림 1.9). 에틸렌의 2개의 탄소들은 두 쌍의 전자쌍을 공유하는 이중 결합을 형성한다.

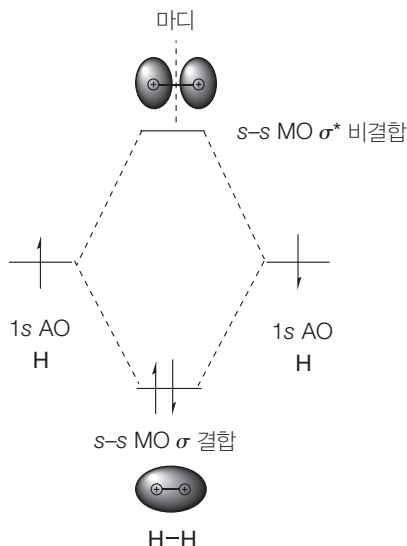


그림 1.8 분자 오비탈 이론으로 수소 분자의 결합 형성을 설명한다. AO는 원자 오비탈을 나타낸다.

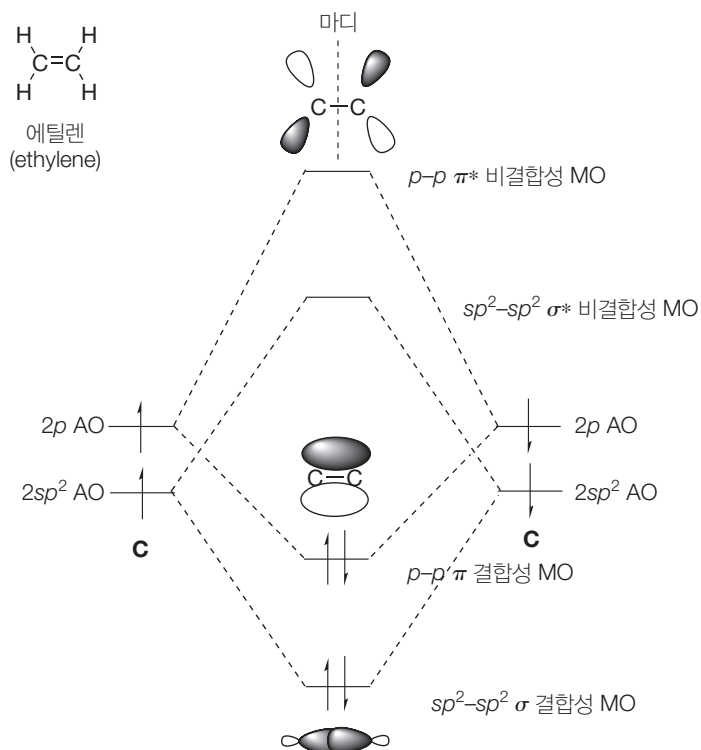


그림 1.9 분자 오비탈 이론으로 에틸렌 분자의 이중 결합을 설명한다. $2sp^2$ 가 $2p$ 보다 낮은 에너지 상태임에 주의하라.

- 원자가 결합 이론에서는 이중 결합을 σ -결합과 π -결합의 서로 다른 두 개의 결합으로 설명한다. σ -결합은 각 원자로부터의 $2sp^2$ 혼성 오비탈끼리의 겹침, π -결합은 $2p$ 오비탈의 겹침으로 인해 형성된다. (혼성 오비탈에 대해서는 이후 따로 자세히 설명한다.)
- 분자 오비탈 이론에서는 혼성 궤도인 $2sp^2$ 와 혼성에 참여하지 않고 남아 있는 $2p$ 가 분자 오비탈을 형성한다. 아래 그림에서 생성되는 MO들을 나타내었다. 두 개의 $2sp^2$ 혼성 오비탈들은 결합성, 비결합성 MO를 형성하고, 혼성에 참여하지 않은 두 개의 p 오비탈이 역시 두 개의 MO를 형성한다. 에틸렌 분자의 전자들은 짝을 지어 결합성 MO에 수용되어 결과적으로 이중 결합을 형성한다.
- 이때 주목할 점은 $2p$ 오비탈의 에너지 상태가 $2sp^2$ 보다 더 높은 에너지 상태이므로 π -결합 MO가 σ -결합 MO보다 에너지 상태가 높다는 것이다. 즉 이중 결합을 구성하는 두 개의 결합 중에서, π -결합이 에너지 관점에서 더 불안정함을 의미한다. 따라서 이중 결합에서는 π -결합에서 화학적 변화가 먼저 일어나는 현상을 설명할 수 있다.

1.2 전자 오비탈의 혼성화

앞에서 살펴본 바와 같이 원자간 공유 결합은 원자가 전자(쌍)를 공유함으로써 이루어진다. 원자가 결합 이론에 의하면 한 개의 원자가 전자를 수용하고 있는 원자의 오비탈과 다른 원자의 오비탈이 겹쳐져 새로운 전자 수용 공간을 형성하고, 이 공간에 2개의 전자들(1개의 전자쌍)이 수용된다. 이 전자들과 두 원자들의 원자핵 사이에 최적의 인력이 작용함으로써 결합이 이루어진다.

한 원자가 형성할 수 있는 공유 결합의 수는 영족 원소들의 전자 배치를 이루는 데 필요한 원자

가 전자수로 결정될 수 있다. 유기 화합물을 구성하는 주요 원소들에 대한 공유 결합 수를 결정하는 한 가지 간단한 방법을 다음에서 소개한다. 수소 원자는 $1s^1$ 이며 1개의 전자를 공유하여 결합을 형성하면 헬륨(He, $1s^2$)의 전자 배치를 한다. 탄소의 원자가 전자 배치는 $2s^2 2p^2$ 로서 4개의 원자가 전자를 가지며, 해당하는 네온(Ne, $1s^2 2s^2 2p^6$)의 전자 배치를 하기 위해서는 4개의 전자를 공유해서 4개의 공유 결합이 가능해진다. 같은 이유로 질소 원자의 원자가 전자의 전자 배치는 $2s^2 2p^3$ 이며 3개의 원자가 전자를 공유해서 3개의 공유 결합을 형성하고, 산소 원자의 경우 $2s^2 2p^4$ 이며 2개의 원자가 전자를 공유해서 2개의 공유 결합을 형성한다. 할로젠 원소의 경우는 $2s^2 2p^5$ 이며 1개의 전자를 공유하여 1개의 공유 결합을 형성한다. 단, 공유 결합에 참여하지 않은 전자들은 고립 전자쌍으로 남아 있음을 기억하자.

	H—	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -N: \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -O- \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :X- \\ \cdot\cdot \end{array}$
원자가 전자 배치	$1s^2$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$
공유 결합 수	1	4	3	2	1
	H—H	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-O-H \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-N: \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ H-O-H \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :X-H \\ \cdot\cdot \end{array}$
수소 분자		메테인	암모니아	물	할로젠산

혼성 오비탈 개념의 도입 - sp^3 혼성 오비탈

유기 화합물을 구성하는 가장 중요한 원소는 탄소이므로 이 원소가 어떻게 공유 결합을 형성하는지 보다 자세히 알아보자. 앞에서 살펴본 바와 같이 탄소는 4개의 원자가 전자를 가지며($2s^2 2p^2$), 따라서 4개의 공유 결합을 할 수 있다. 유기 화합물 중 그 구조가 가장 간단한 유기 화합물인 메테인(methane, CH_4)을 살펴보자. 메테인은 4개의 C—H 단일 결합을 가진다. 먼저 실험을 통해 밝혀진 메테인의 실제 구조를 그림에서 확인해 보자(그림 1.10). 가장 주목해야 할 점은 4개의 C—H 결합들이 결합 길이(109 pm), 결합 세기(439 kJ/mol), 결합각(H—C—H, 109.5°) 등의 구조적 특성이 모두 같다는 것이다. 또한 메테인은 탄소 원자(중심 원자)를 중심에 두고 4개의 결합들이 정사면체의 꼭짓점을 향해 배향된 삼차원 구조를 가진다. [이 삼차원 구조는 원자가 껍질 전자쌍 반발 이론(valence shell electron pair repulsion)에 근거한다.]

메테인의 결합과 삼차원적 구조를 설명하기 위해 원자가 결합 이론을 적용해보자. 중심 원자인 탄소의 원자가 전자의 전자 배치($2s^2 2p^2$)를 먼저 확인하자. $2s$ 오비탈과 $2p$ 오비탈이 존재하며 수소

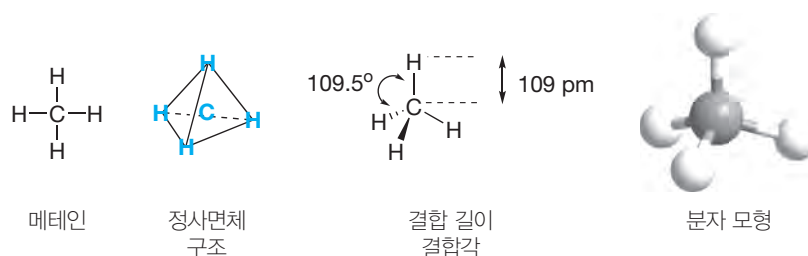


그림 1.10 메테인의 구조 특성.

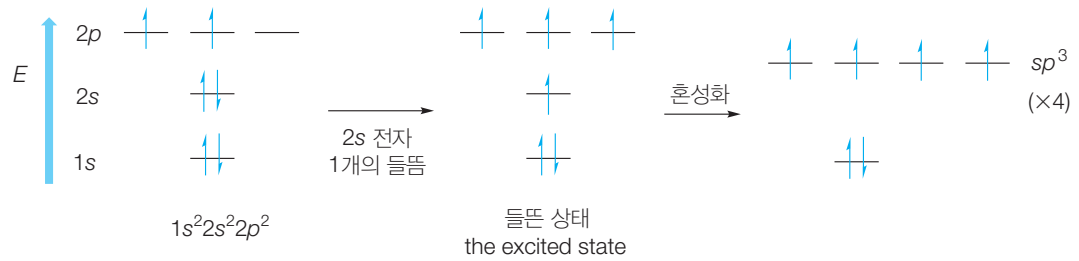


그림 1.11 탄소 원자의 sp^3 혼성화 과정.

원자의 4개 $1s$ 와 공유 결합을 할 수 있다. 이 경우에 2가지 종류의 겹침, 즉 $2s-1s$ 와 $2p-1s$ 의 겹침에 의한 2가지 서로 다른 성격의 공유 결합을 생각할 수 있다. 그러나 바로 앞에서 살펴본 바와 같이 메테인의 실제 구조는 이 원자가 결합 이론으로는 설명되지 않는다. 이와 같은 불일치를 극복하기 위해 오비탈의 혼성 개념(hybridization)이 도입되었다. (1931년 Linus Pauling이 이 개념을 제안하였다.) 기본적인 생각은 “메테인의 탄소처럼 다른 원자와 결합하고 있는 탄소는 그 전자 배치가 결합하지 않은 탄소 원자의 전자 배치와 다를 수 있다”는 것이다. 그림 1.11에서 혼성이 일어나는 과정을 살펴보자. 먼저 2s의 전자 1개가 들떠서 비어 있는 2p로 이동한다. 이어서 2s 오비탈 1개와 3개의 2p 오비탈이 혼성되어 동일한 성질과 모양을 가지는 4개의 혼성 오비탈(hybrid orbital) sp^3 를 생성한다. (혼성의 실제 의미는 원자 오비탈들을 수학적 절차에 의해 적절히 조정하여 실제 구조에 적합한 오비탈을 만드는 것이다.)

이 혼성 궤도의 모양은 그림 1.12에서 보이듯이 비대칭적인 두 개의 엽(lobe)으로 이루어져 있다. 한쪽이 다른 쪽에 비해 더 큰 모양을 하고 있다. 더 큰 쪽의 lobe는 p 오비탈보다 더 커서 좀 더 효과적인 겹침을 이룰 수 있다.

이 혼성 오비탈의 도입으로 (원자가 결합 이론으로는 설명할 수 없었던) 메테인 분자에서 보이는 4개의 C-H 결합의 동등성과 정사면체 구조를 설명할 수 있게 되었다.

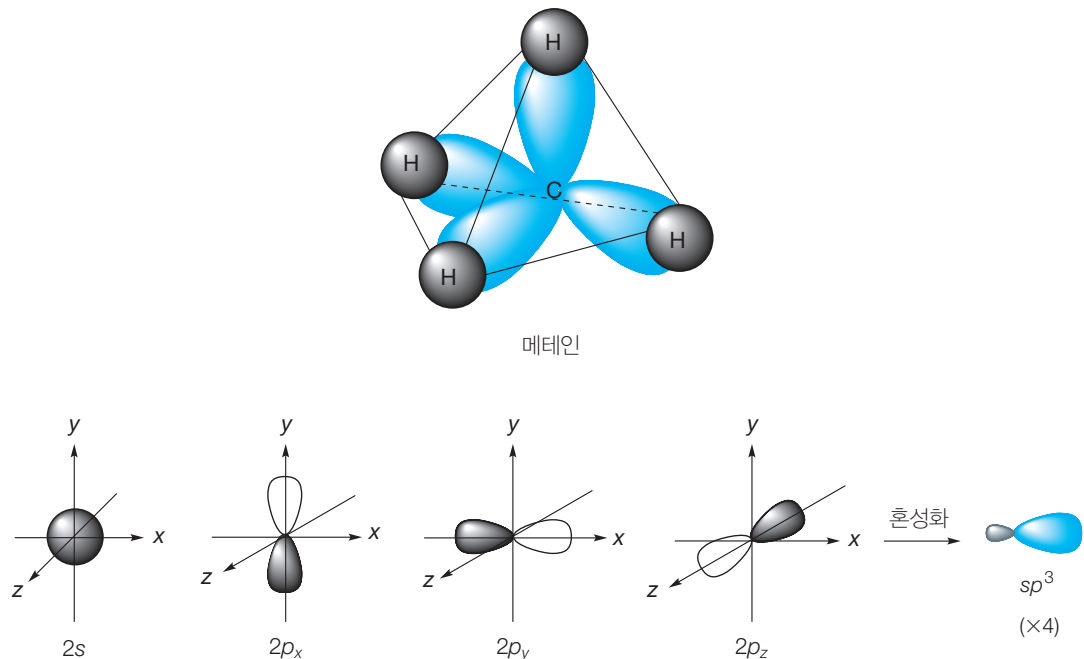


그림 1.12 탄소 원자의 sp^3 혼성 오비탈.

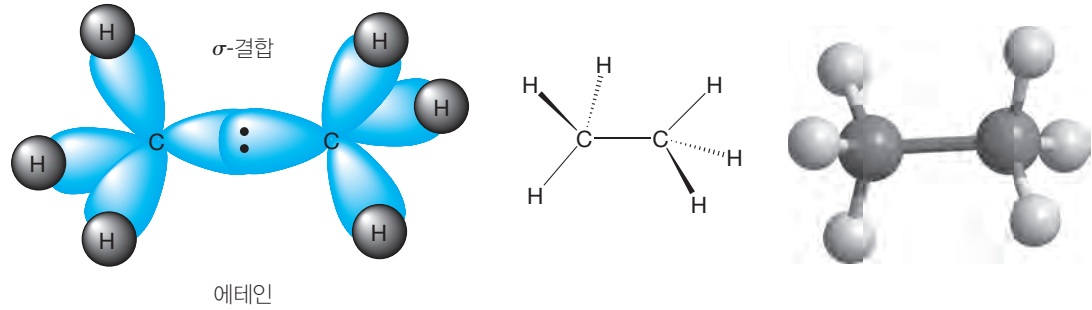


그림 1.13 에테인 분자 구조. 혼성 오비탈의 겹침으로 탄소-탄소 단일 결합을 설명한다.

혼성 궤도 개념을 활용하면 탄소와 탄소의 공유 결합도 쉽게 나타낼 수 있다. **그림 1.13**에서 알케인(alkane)에 속한 분자 중 하나인 에테인(ethane)의 결합 구조를 sp^3 혼성 궤도로 나타내었다. 각 탄소는 4개의 sp^3 로 혼성 궤도를 형성하고, 이 중 한 개가 다른 탄소의 sp^3 혼성 오비탈과 겹쳐짐으로써 탄소-탄소 단일 결합이 형성한다. sp^3 혼성 오비탈 간의 겹침은 정면(head-on)으로 일어나기 때문에, 탄소 원자들 간의 결합은 시그마 결합(σ -bond)이다. 나머지 3개의 sp^3 혼성 오비탈들은 수소 원자들의 1s 오비탈과 겹쳐져서 C-H 결합을 형성한다.

sp^2, sp 혼성 오비탈: 파이 결합과 다중 결합

탄소 원자들이 형성하는 이중 결합 혹은 삼중 결합을 앞에서 소개한 탄소의 혼성 오비탈을 이용하여 설명할 수 있다. 이때 이중 결합은 2개의 결합(2쌍의 전자쌍을 공유)을 의미하고, 삼중 결합은 3개의 결합(3쌍의 전자쌍을 공유)을 의미한다.

이중 결합과 sp^2 혼성 오비탈

탄소와 탄소가 이중 결합(double bond)을 형성하는 유기 화합물 중 가장 간단한 구조의 화합물, 에틸렌(ethylene)은 평면 구조를 하고 있다.

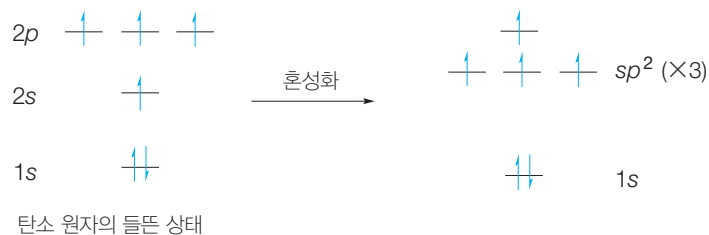
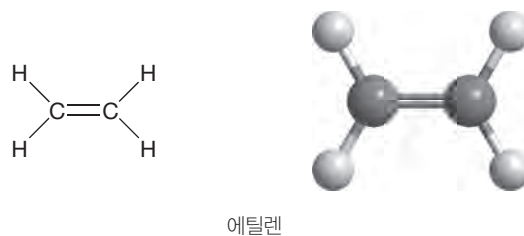


그림 1.14 탄소 원자의 sp^2 혼성화 과정.

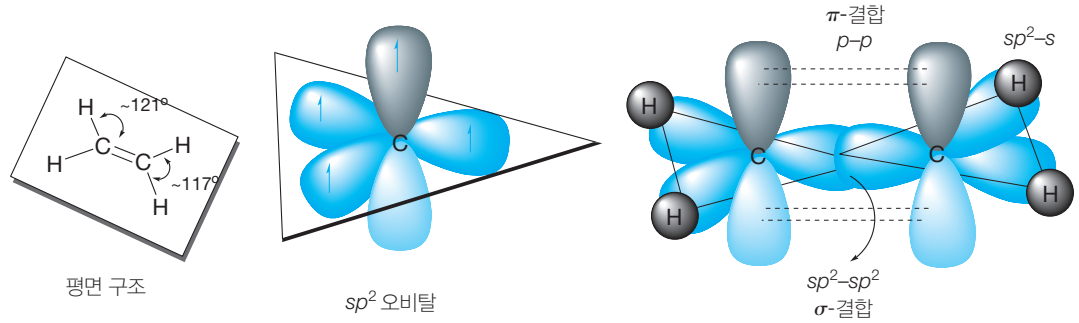


그림 1.15 혼성화를 통한 에틸렌 분자의 형성. sp^2 혼성 오비탈들 간의 겹침과 p 오비탈들 간의 겹침으로 탄소-탄소 이중 결합과 평면 구조를 설명한다.

에틸렌의 탄소-탄소 이중 결합과 평면 구조를 역시 혼성 오비탈을 활용하여 설명할 수 있다(그림 1.14). 에틸렌 분자에서 각각의 탄소 원자는 다른 탄소 1개와 수소 원자 2개와 결합을 하고 있다. 즉 탄소 원자는 다른 3개의 원자들과 결합하므로 3개의 혼성 궤도가 필요하다. sp^2 혼성 오비탈은 1개의 $2s$ 오비탈과 2개의 $2p$ 오비탈이 혼성하여 형성된다. 생성되는 sp^2 혼성 오비탈 수는 sp^3 혼성 오비탈처럼 혼성에 참여한 오비탈 수만큼 3개이며, 이들은 모든 면에서 동일하다.

이 3개의 혼성 궤도들은 서로 간에 전자 반발을 최소화하는 기하학적 구조인 평면 삼각 구조를 형성한다(그림 1.15). [원자가 껍질 전자쌍 반발 이론(valence shell electron pair repulsion)을 상기하라.] 혼성에 참여하지 않는 p 오비탈은 같은 이유로 삼각 평면에 수직으로 위치한다. 각 탄소로부터의 sp^2 혼성 궤도들은 서로 겹쳐져서 σ -결합 하나를 형성하고, 혼성에 참여하지 않는 p 오비탈들도 이웃-겹침(sideways overlap)을 하여 또 하나의 결합(π -결합)을 형성하므로 탄소와 탄소 간의 이중 결합이 형성된다. 각 탄소의 나머지 2개 sp^2 혼성 오비탈은 수소의 $1s$ 와 겹쳐져 2개의 C-H 단일 결합을 형성한다.

삼중 결합과 sp 혼성 오비탈

탄소와 탄소 원자 간에 삼중 결합(triple bond)을 형성하는 가장 간단한 구조의 유기 화합물은 아세틸렌(acetylene)이다. 이 분자의 삼중 결합과 선형 구조를 탄소의 혼성 오비탈을 이용하여 설명할 수 있다.

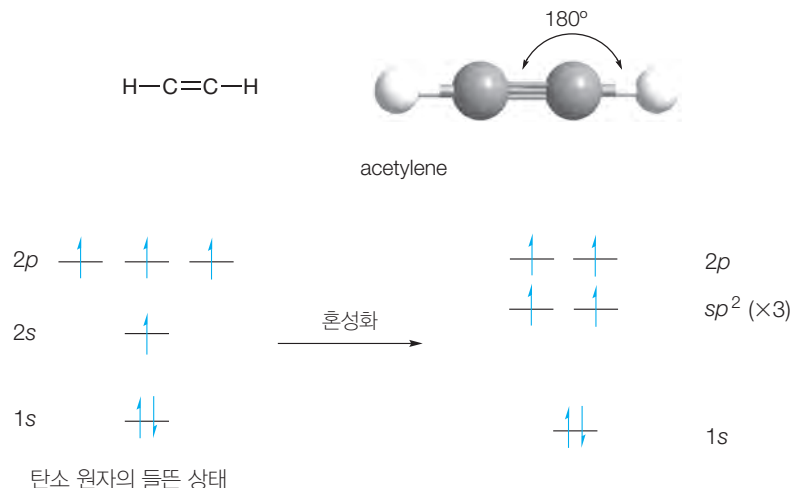


그림 1.16 탄소 원자의 sp 혼성화 과정.

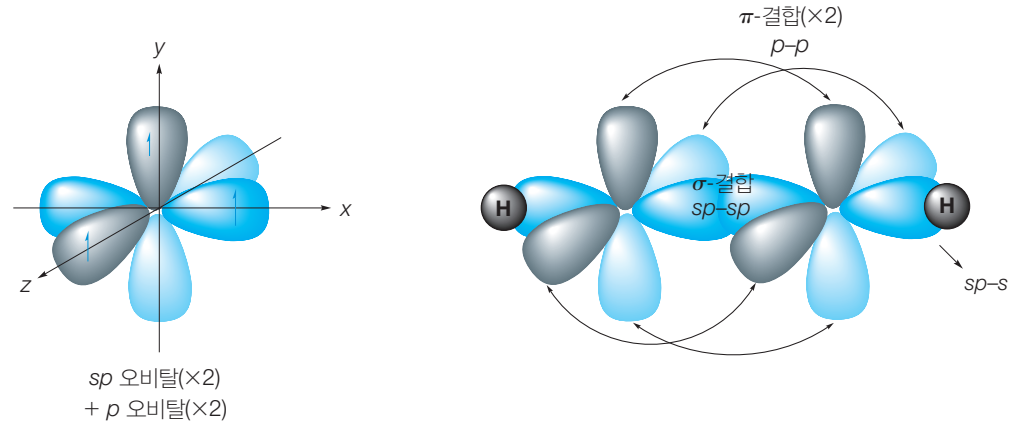


그림 1.17 혼성화를 통한 아세틸렌 분자의 형성. sp 혼성 오비탈들 간의 겹침과 2개의 p 오비탈들 간의 겹침으로 탄소-탄소 삼중 결합과 선형 구조를 설명한다.

sp 혼성 오비탈은 1개의 $2s$ 오비탈과 1개의 $2p$ 오비탈이 혼성하여 얻어진다(그림 1.16). 생성되는 sp 혼성 오비탈 수는 혼성에 참여한 오비탈 수만큼 2개이며, 이들은 동일한 모양과 성질을 가진다.

그림 1.17에서 보이듯이 sp 혼성 오비탈 2개는 일직선상에 위치하며 서로 180° 반대쪽으로 배향하여 선형 구조를 한다. 혼성에 참여하지 않은 2개의 p 오비탈들은 sp 혼성 오비탈과 수직으로 그리고 서로에게도 수직으로 위치한다. 각 탄소로부터의 sp 혼성 궤도들은 서로 겹쳐져서 σ -결합 하나를 형성하고 혼성에 참여하지 않는 2개의 p 오비탈들이 이웃-겹침(sideways overlap)을 하여 두 개의 결합(π -결합)을 만들어 최종 3개의 결합의 형성을 설명한다.

1.3 극성과 공유 결합 - 전기 음성도

공유 결합은 결합하는 두 원자의 원자핵들이 결합 전자쌍을 공유하는 결합 형태이다. 공유된 전자쌍은 원자핵 사이와 그 주변의 공간에 대부분 분포되어 있고, 두 개의 원자핵과의 정전기적 인력이 작용함으로써 화학 결합이 형성된다. 공유 결합하는 두 개의 원자 핵 사이에 존재하는 결합 전자쌍의 분포는 극성(polarity)과 같은 분자의 물리·화학적 성질에 큰 영향을 미치게 된다.

그림 1.18에서 공유 결합에서 결합 전자쌍의 분포는 결합하는 원자들에 따라서 달리 나타남을 나타내었다. 같은 원자가 결합한 경우, 예를 들어 H_2 , F_2 와 같은 분자의 경우, 결합 전자들은 같은 원자핵 사이(결합) 공간에서 균일하게 존재하여 두 원자핵 근처에서 머무는 시간이 같을 것이다. 즉, 결합 전자쌍의 전자 밀도(electron density)가 두 핵 사이에 대칭적으로 분포한다고 할 수 있다.



그림 1.18 공유 결합에서 두 핵 사이의 결합 전자쌍의 분포 모형도.