

I. 컨쥬게이션 화합물의 화학

1. Conjugated System과 Allylic System의 구조적 특성

2. Electrophilic Addition to Conjugated Diene

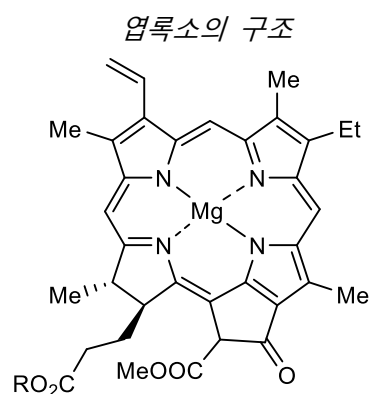
3. Diels-Alder reaction

1. Conjugated System과 Allylic System의 구조

(1) π 결합과 Conjugation: Conjugation된 화합물의 Conformation

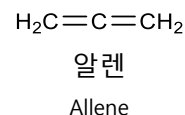
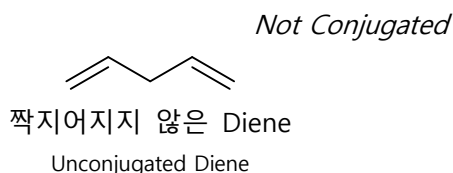
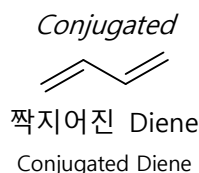
1) 자연계에서 빈번히 발견되는 Conjugation System

자연계의 많은 화합물들은 짝지어진 Conjugated 다중결합을 가진다. 특히 짝지음 Conjugation을 빼놓고는 색을 가진 유기물들의 구조에 대하여 논할 수 없다. 가령 빛을 흡수하여 광합성을 일으키는 엽록소의 구조식을 살펴보면 유기화학자들이 짝지어졌다고 말하는 다중결합을 매우 많이 발견할 수 있다.

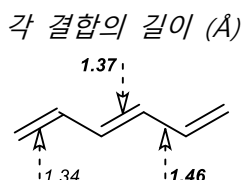
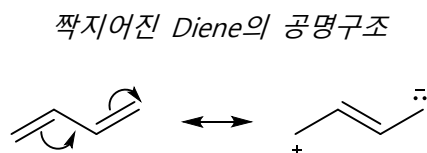


2) 짝지음 Conjugation의 정의

그렇다면 짝지음의 정확한 정의는 무엇일까? 가장 간단한 정의는 '두 개의 π 결합이 하나의 단일결합에 의해서 연결된 것'이다. 따라서 다음의 두 경우는 짝지어진 상태라고 보지 않는다.




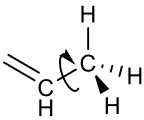

Conjugation이 중요한 까닭은 Conjugation된 화합물만이 π 결합에 위치한 공유전자쌍을 공명구조에 의해 공유할 수 있기 때문이다. 짝지어지지 않은 Diene이나 알렌에서는 아래와 같이 π 결합 간의 공명구조를 발견할 수 없다. 모든 공명구조의 평균이 실제 구조이므로 이와 같은 공명구조의 존재는 π 결합을 연결해주는 σ 결합이 부분적으로 이중결합의 성격을 갖는다는 점을 암시한다. 실제로 측정결과 통상의 단일결합에 비하여 짧은 것으로 드러났다.



통상의 결합길이(Å)	
σ 결합	1.54
π 결합	1.34

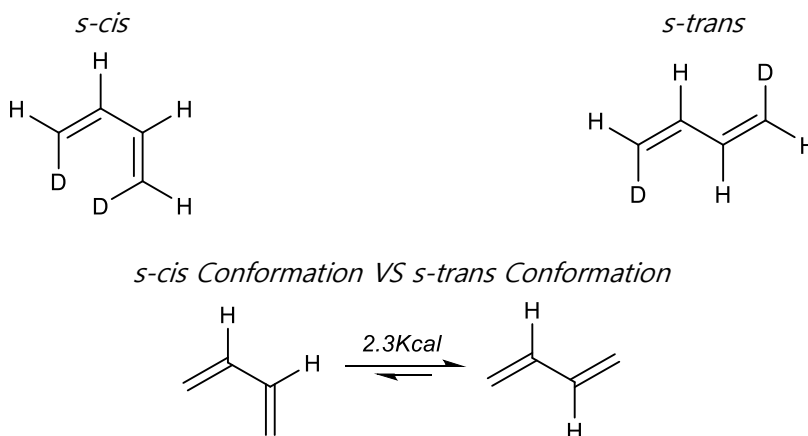
공명구조에 의하여 π 결합의 공유전자쌍이 비편재화된다는 것은 곧 짝지어진 화합물이 그렇지 않은 화합물에 의해서 더 안정하다는 것을 의미한다.

3) 짝지어진 Diene의 Conformation

	이중결합	단일결합	
결합의 회전			
회전 에너지 (in Kcal)	≈ 62 (Impossible)	≈ 0.7	≈ 7.2

이중결합의 회전에는 매우 큰 에너지의 출입이 요구된다. 이중결합의 회전이란 이중결합이 깨져야 하는 것을 의미하기 때문¹이다. 이는 Trans Isomer가 회전에 의해서 Cis Isomer가 될 수 없음을 의미한다. 반면 단일결합은 원통형으로 생겼으므로 매우 쉽게 회전할 수 있다. 가령 0.7Kcal의 열 출입이 필요한 회전은 상온에서 언제든지 일어나는 회전²이다. 상술한 바와 같이 **Conjugation을 구성하는 단일결합은 부분적으로 이중결합의 성격을 가진다. 따라서 단순한 단일결합에 비하여 회전에 더 큰 에너지의 출입이 요구된다.** 다만 단일결합의 성격이 여전히 더 크므로 상온에서도 충분히 회전이 가능하다. 회전에 의한 Conformation의 변화가 일어나는 것이다.

Conjugation된 Diene의 두 Conformation은 아래와 같다. s는 Single-Bond를 의미하며, Trans와 Cis는 치환기의 상대적인 위치를 말한다. **s-cis 형태는 s-trans 형태에 비하여 불안정한데, 이는 D로 표시된 자리에 의해서 추가적인 입체장애가 발생하기 때문이다. s-cis의 D는 서로 인접하여 반발하지만, s-trans의 D는 서로 아무런 상호작용도 하지 않는다.**



4) p 오비탈과 짝지음

짝지음을 좀 더 분석하기 위해서는 짝지음이 본질적으로 p 오비탈 사이에서 발생하는 현상임을 이해해야 한다. 서로 다른 π 결합을 이루는 p 오비탈들이 서로 i) 인접하여 ii) 나란히 위치하여

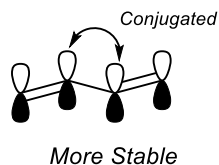
¹ 실제로 이중결합에 의해서 추가적으로 안정화되는 정도와 이중결합의 회전에 필요한 에너지는 같다.

² π 결합의 회전은 마치 미국식 핫도그의 절반만 회전시키는 것과 같은 이미지로 볼 수 있다. 미국식 핫도그의 절반만 회전시킨다면 핫도그 빵은 서로 수직하게 될 것이다. 처참하게 핫도그로서의 정체성을 상실하는 것이다. 반면 σ 결합의 회전은 한국식 핫도그를 회전시키는 이미지이다. 한국식 핫도그는 그 절반만 회전시켜도 여전히 핫도그로서의 정체성을 상실하지 않는다.

야 짝지음이 일어난다. 따라서 다음과 같은 Diene의 Conformation에서는 짝지음이 있다고 할 수 없다. 두 p 오비탈이 서로 수직하기 때문이다.

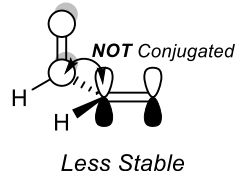
인접한 p 오비탈이 나란한 경우

짝지음 (O)



인접한 p 오비탈이 나란하진 않은 경우

짝지음 (X)

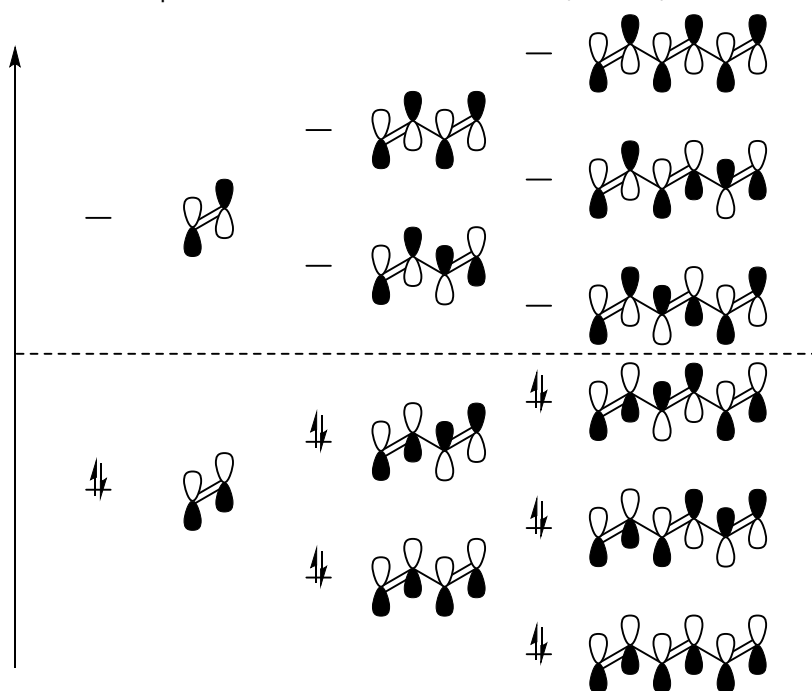


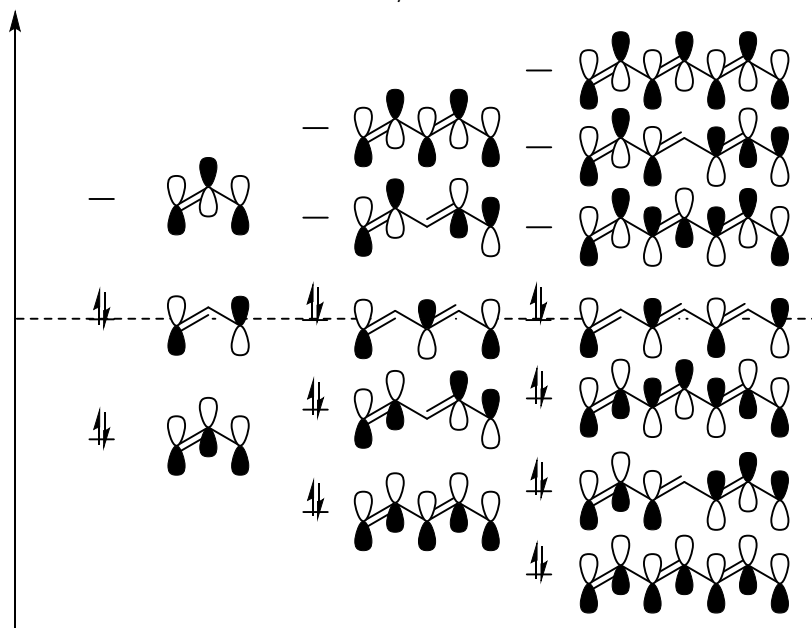
(2) Conjugated π System과 p 오비탈

상술한 논의는 p 오비탈들의 배열을 통하여 Conjugation을 표현할 수 있음을 전제한다. 유기화학자들은 더 나아가서 π 결합의 수가 매우 많은 경우에도 p 오비탈의 배열을 통하여 Conjugation을 설명한다. 다만 p 오비탈을 단순히 나란하게 놓는 것만으로는 정말로 무슨 일이 벌어지고 있는지 설명할 수는 없다. p 오비탈의 배향이 정확히 동일한 경우에는 결합 성격을 가지며, 거꾸고 p 오비탈의 배향이 정확히 반대(180° 차이)이면 반결합의 성격을 가지기 때문이다. 복수 개의 p 오비탈의 배열은 각각 결합성인지 반결합성인지에 따라서 여러가지 조합으로 나타난다.

아래의 분자 오비탈들을 구축하는 데에는 크게 두 가지 원칙을 사용한다. i) p 오비탈의 배향이 뒤집히게 되는 곳을 표시하는 **Nodal Plane**은 0개에서 시작하여 하나씩 증가한다. ii) Nodal Plane의 위치는 p 오비탈들이 최대한 대칭적일 수 있도록 결정한다.

p 오비탈의 수가 짝수개인 경우 ($n=2,4,6$)



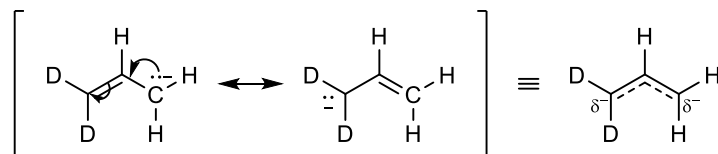
*p 오비탈의 수가 홀수개인 경우 ($n=3,5,7$)**Anionic Compound임을 가정*

(3) Allylic System: Resonance Stabilization

p 오비탈이 모두 세 개 짝지어진 System을 Allylic System이라고 칭한다. 크게 음전하, 양전하, 라디칼 상태의 Allylic System으로 나뉘며, Conjugation의 특성 상 모두 추가적인 안정화를 발견할 수 있다.

1) Allylic Anion: 산-염기 반응

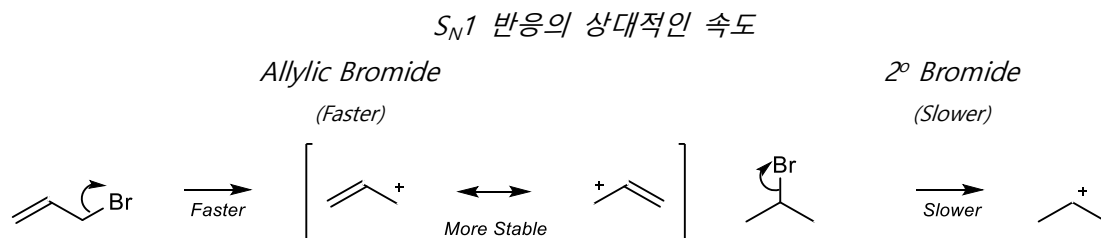
Allylic 자리의 양성자는 통상의 sp^3 수소보다 더 낮은 pK_a 값(≈ 44)을 가진다. 이는 산-염기 반응에 의해서 만들어지는 짝염기가 공명에 의해서 안정화되기 때문이다. 환원하자면 음전하가 위치하게 될 p 오비탈이 인접한 π 결합과 짝지어질 수 있기 때문이다.

Allylic Anion의 공명안정화2) Allylic Cation: S_N1 반응

Allylic Cation은 Allylic 자리에 위치한 이탈기가 이탈하면서 만들어지게 된다. 이탈기는 전자 한 쌍을 가지고 떠나가므로³ 이탈기가 떠나간 탄소는 양전하를 띠게 된다. 만일 아래와 같이 Allylic 자리에 이탈기가 결합되어 있다면, 이 이탈기는 (다른 조건이 동일하다는 가정하에) 2차 자리에서

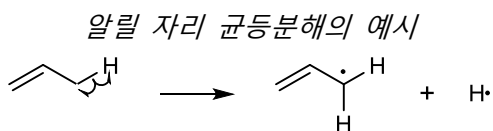
³ 이러한 결합해리 반응을 이론적으로 Heterolytic Cleavage라고 칭한다. 반대로 전자를 하나씩 나누면서 결합이 끊어지는 경우를 Homolytic Cleavage라고 한다. 후자는 주로 전기음성도의 차이가 없는 원소들 간의 결합이 해리될 때 많이 관찰되며 Radical 반응 중요한 측면이다.

보다 더 빠르게 S_N1 반응을 진행한다.



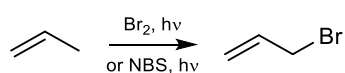
3) Allylic Radical: 균등분해와 **Allylic Bromination**

공명에 의한 안정화 효과는 비단 비공유전자쌍^{Anion}이나, 비어 있는 오비탈^{Cation} 뿐만 단전자의 경우에서도 확인할 수 있다. 단전자는 균등분해^{Homolytic Cleavage}시 관찰되는데, 균등분해가 용이할수록 결합해리에너지^{Bonding Dissociation Energy} 값이 작아진다. 즉 Allylic 자리의 단일결합의 결합해리에너지 ($\approx 90 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$) 값이 통상의 σ C-C 결합의 결합해리에너지($\approx 100 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$) 값보다 더 낮다.

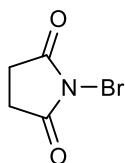


이와 같이 Allylic 자리 Radical이 보이는 특유의 안정함을 활용한 반응이 있다. 바로 Allylic Bromination이다. 통상적으로 빛이나 열을 이용하여 균등분해를 촉진시켜 **Allylic 자리에 Bromine 이 치환된 결과**를 얻을 수 있다⁴. 이 반응은 균등분해를 활용한 반응으로서 어떤 결합이 가장 약한 결합인지 정확히 아는 것이 메커니즘을 이해하는 단초이다. **약한 결합일수록 균등분해가 빠르게 일어난다.**

Allylic Bromination의 요약

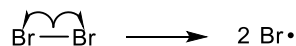


NBS의 구조
N-Bromosuccinimide

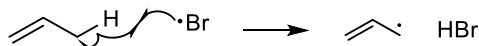


Allylic Bromination의 Mechanism

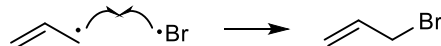
개시^{Initiation} 단계
(Radical이 최초 형성되는 단계)



전파^{Propagation} 단계
(Radical이 서로 변환되는 단계)



종결^{Termination} 단계
(Radical끼리 결합하여 반응이 멈추는 단계)



⁴ π 결합에 Br_2 를 첨가하는 반응과 혼동하여서는 안 된다. 이 경우에는 용액에 절대로 빛을 조사하지 않는다. 한편, 일반적으로 첨가반응이 Br_2 의 농도에 더 의존적인 것으로 알려져 있다. 따라서 Allylic 자리에 Br을 치환하는 경우에는 Br_2 농도를 적게 유지하는 편이다.

2. Electrophilic Addition to Conjugated Diene

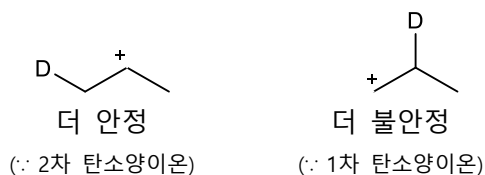
(1) Electrophilic Addition: 안정한 탄소 양이온은?

Alkene에 강산을 첨가하는 경우 진행되는 반응에 대하여 지난시간 다룬 바 있다. 첨가반응이라 불리는 이 반응은 두 단계로 구성되며, 특히 첫번째 단계에서의 반응자리 선택성이 중요한 논점이었다. 알켄의 π 결합을 이루는 전자쌍이 양성자(H^+)와 새로운 σ 결합을 이루게 되는데, 특정 자리에서 σ C-H 결합이 더 빈번하게 형성된다는 점이 특이했다. H^+ 는 주로 더 안정한 탄소 양이온이 형성될 수 있는 자리로 첨가되었다. Markovnikov's rule

Markovnikov's rule의 예시

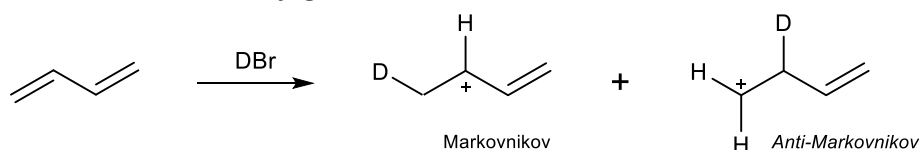


탄소 양이온의 안정도



Hammond 가설에 힘입어 반응 중간체의 안정도를 토대로 최종 생성물에 대한 선택성을 설명하는 Markovnikov's rule은 알켄에서의 반응자리 선택성을 성공적으로 설명한다. 산-첨가 자리에 대한 Markovnikov의 해석은 π 결합이 짝지어진 경우에도 일부 유효하다. 아래의 상황을 살펴보자.

Conjugated Diene의 양성자 첨가반응

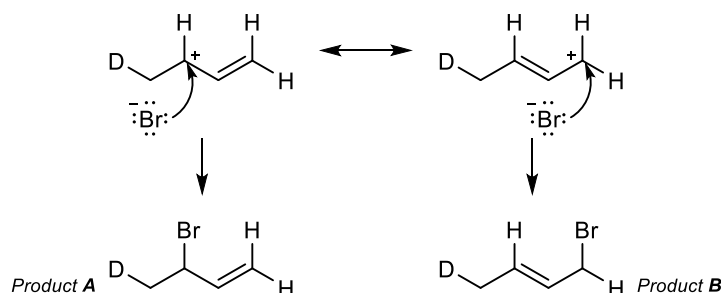


말단에 중수소가 첨가된 반응 중간체가 말단에 탄소 양이온이 형성된 반응 중간체에 비하여 더 안정하다. 이는 i) 전자의 탄소 양이온의 차수가 더 높으며 (Markovnikov) 또한 ii) π 결합에 의한 추가적인 공명안정화도 가능하기 때문이다. 따라서 Markovnikov Product인 탄소 양이온이 형성되는 반응이 더 빠르다.

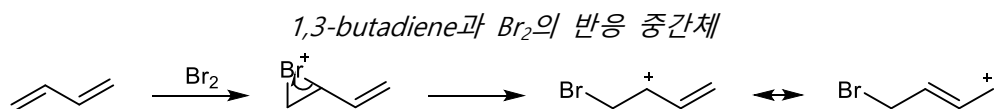
(2) 1,3-butadiene의 반응: HX , X_2 첨가반응

다만, Markovnikov의 설명은 Br^- 의 첨가단계에 이르러서 막히게 된다. 가령 반응 중간체에 bromide가 첨가될 수 있는 자리는 아래와 같이 모두 두 자리이다. 최종 생성물은 모두 두 종류이다. 공명안정화에 의하여 전자가 분산된 결과이다.

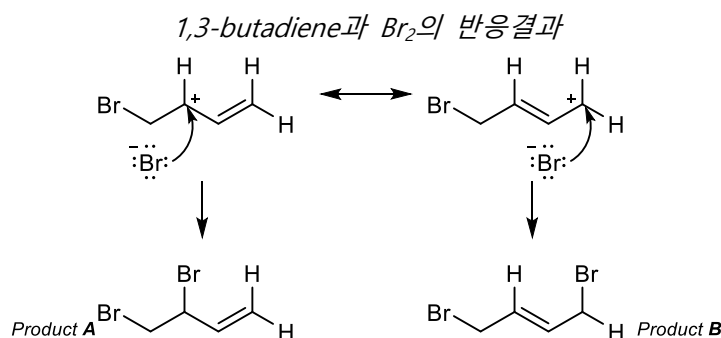
1,3-butadiene과 DBr 의 반응결과



같은 맥락의 논의 사항이 Br_2 의 첨가반응에서도 나타난다. 여느 알켄이 그러하듯 짝지어진 알켄도 Br_2 와 반응하여 반응중간체로 Cyclobromonium ion이 형성된다. 짝지어지지 않은 알켄과 다른 점은, 인접한 π 결합에 의하여 이 Cyclobromonium ion이 곧바로 붕괴된다는 점이다. (+) 전하는 마찬가지로 공명구조에 의하여 분산된다. Bromide가 추가로 첨가될 수 있는 자리가 둘이 된 셈이다.



따라서 HX 의 경우와 마찬가지로 두 가지 생성물을 얻게된다.



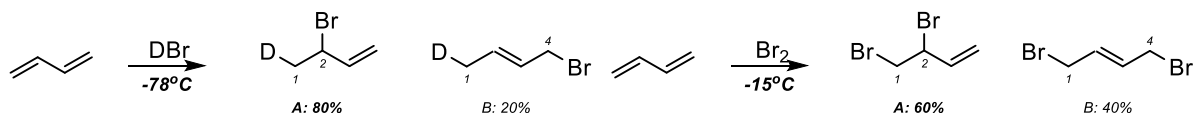
(3) 생성물 Kinetic Product과 열역학적 생성물 Thermodynamic Product

1) Product A와 Product B의 정체

실험정보를 살펴보면 1,3-butadiene의 DBr 또는 Br_2 를 첨가하여 얻어진 두 생성물 (**A**, **B**)의 정체가 무엇인지 파악할 수 있다. **A**와 **B**는 각기 다른 조건에서 선택성을 보인다.

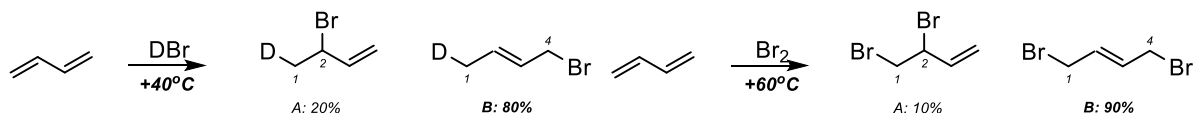
A 선택적 반응 (1,2 첨가반응)

= 저온조건 → 속도론적 생성물



B 선택적 반응 (1,4 첨가반응)

= 고온조건 → 열역학적 생성물



2) 열역학적 생성물의 판단

고온조건에서의 생성물은 열적으로 안정한 생성물이므로 **열역학적 생성물인지 여부는 다중결합의 치환정도를 기준으로 하여 판단한다.** 즉, 1,2 첨가 시 1치환 알켄이 만들어지는 것과 달리 1,4 첨가 시에는 2치환 알켄이 만들어진다. 2치환 알켄이 1치환 알켄에 비하여 열적으로 더 안정하므로

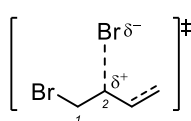
반응조건이 명시되지 않은 경우에도 열역학적 생성물임을 추론⁵할 수 있다.

3) 속도론적 생성물의 판단

속도론적 생성물이란 '전이상태가 상대적으로 안정하여 더 빠르게 형성되는 생성물'을 의미한다. 이 경우에 어느 생성물이 속도론적 생성물인지 역으로 추론하는 일이 마냥 쉽지 않은 않다. 반응 중간체를 기준으로 전이상태를 추론하는 Hammond 가설이 작동하지 않기 때문이다! A와 B 형성 시 얻게 되는 **두 반응 중간체는 서로 공명구조의 관계에 있다**. 이는 두 구조를 구별할 수 없다는 것을 의미한다. 따라서 전이상태가 안정한지 판단하기 위해 특단의 대책을 강구해야 한다. 바로 전이상태 자체의 구조를 비교하는 것이다. 다행히 전이상태는 **부분적으로** 탄소 양이온을 닮은 것으로 여겨진다.

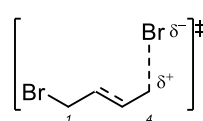
페이지 | 8

A의 전이상태



부분적으로 2차 탄소 양이온을 닮았음
→ 더 안정한 전이상태

B의 전이상태



부분적으로 1차 탄소 양이온을 닮았음
→ 더 불안정한 전이상태

⁵ 1.4 첨가물이 반드시 열역학적 생성물인 것은 아니다. 경우에 따라서는 1,2 첨가물이 열역학적 생성물일 수도 있다. 열역학적 생성물인지 여부는 일차적으로 알켄의 치환정도를 기준으로 판단한다.

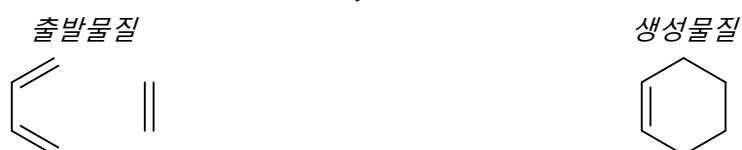
3. Diels-Alder reaction

(1) 새로운 유형의 반응

기존의 반응들은 대부분 친핵체와 친전자체가 명확했다. 친핵체는 (-) 전하를 띤 화합물이었으며, 반대로 친전자체는 (+) 전하를 띤 화합물들이 많았다. 친핵체와 친전자체 중 어느 하나가 전하를 띠고 있지 않다면 다른 하나의 화합물은 반드시 전하를 띠고 있다고 하여도 과언이 아니었다. 때문에 공유결합의 형성은 마치 전하와 전하의 상호작용으로 설명할 수 있다는 인상을 주었다. 그러나 이 방식은 아래의 반응 결과를 설명하는데 철저하게 실패하게 된다. Otto Diels와 Kurt Alder는 아래와 같이 Conjugated Diene과 Alkene 사이에 반응이 일어나는 것을 관찰하였다.

Diels-Alder reaction의 개요

[4+2]Cycloaddition

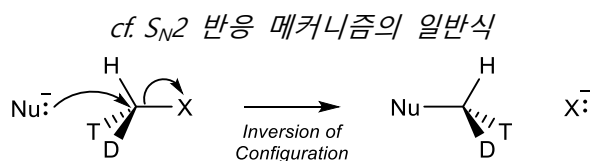


Diels-Alder reaction으로 불리는 이 반응에서는 놀랍게도 아무런 전하도 띠지 않는 두 출발물질이 서로 결합하여 고리를 형성한다. 기존의 상식을 뒤엎는 발견으로 Otto Diels와 Kurt Alder는 노벨상₁₉₅₀을 받게 된다.

(2) Diels-Alder reaction의 전이상태

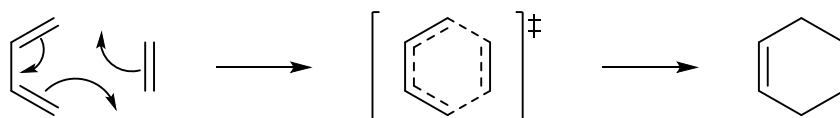
1) 고리형 전이상태 → 단일단계 반응

Diels-Alder reaction의 전이상태는 특징적이다. 기존의 반응들은 전자의 출발지점과 도착지점이 명확하게 분리되어 있었다. 가령 S_N2 반응만을 생각하여 보면, 친핵체의 어느 전자쌍을 전자의 출발지점으로 친전자체의 어느 결합을 도착지점으로 정확하게 특정할 수 있다. 또한 친핵체의 출발지점과 친전자체의 도착지점은 분리되어 있으므로 마치 전하가 이동한 것 같은 결과를 얻을 수 있었다.



Diels-Alder 반응에서는 이야기가 많이 달라진다. 반응에 참여하는 모든 π 전자쌍이 육각고리 위를 '빙 돈다'. 입체구조를 무시한 전이상태의 표현은 아래와 같다. 새로이 생기고 끊어지는 결합은 점선으로 표시되어 있다. 점선의 시점과 종점을 명확히 특정할 수 없음을 확인할 수 있다.

Diels-Alder reaction의 전이상태

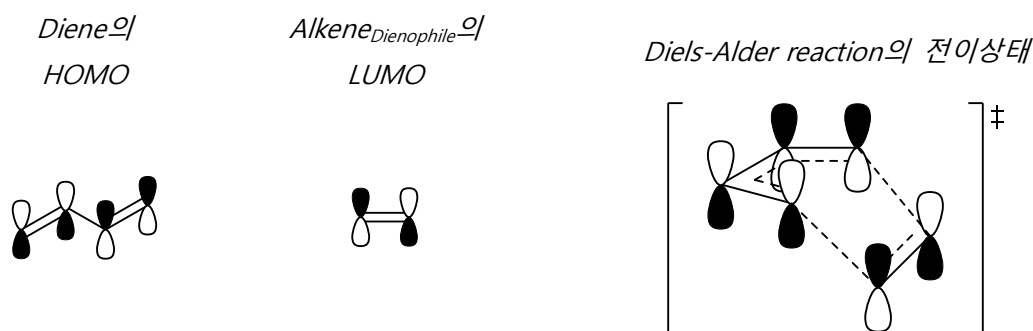


이는 총 6개의 π 전자가 모두 반응에 참여한다는 것을 의미한다. 한편, 고리가 형성되기까지 오로지 전이상태가 하나 밖에 나타나지 않는다는 점도 특별하다. 전이상태가 하나뿐이라는 점은 새로운 σ 결합과 π 결합이 만들어지고 기존의 π 결합이 끊어지는 과정이 동시에 일어난다는 것을 말한다. 정말 마법처럼 한순간에 고리가 **뿔** 만들어지는 것이다.

2) HOMO-LUMO 상호작용과 전이상태의 설명

실제로 전이상태에서 벌어지는 일을 묘사하는 것은 쉽지 않다. 이는 분자 오비탈에 대한 이해를 밑바탕으로 한다. 다만 분자 오비탈을 통한 설명만이 어째서 6개의 전자가 모두 반응에 참여하며 여러 개의 결합이 동시에 생겨나고 끊어지는가를 성공적으로 설명할 수 있다. 아래는 분자 오비탈을 통한 입체적인 전이상태 묘사이다.

이 묘사는 두 가지 사실을 전제로 한다. i) 같은 Phase의 오비탈 오비탈에서 같은 색으로 묘사되는 부분이 겹쳐지면 결합이 형성될 수 있다. ii) HOMO와 LUMO 사이의 상호작용이 가장 크다⁶.



새로운 단일 결합이 형성되는 두 자리의 오비탈을 유심히 살펴보자. Diene과 Dienophile의 오비탈이 두 자리에서 모두 같은 Phase인 것을 확인할 수 있다. 이는 두 자리에서의 오비탈 겹침 모두 전이상태를 안정화 시킨다는 것을 의미한다. 달리 얘기하자면 결합을 형성하고 있다는 것이다. 상술한 사례에서는 두 자리의 우열을 가릴 수 없다. **두 자리에서 새로운 σ 결합들이 동시에 형성⁷ 된다.**

(3) Diene과 Dienophile

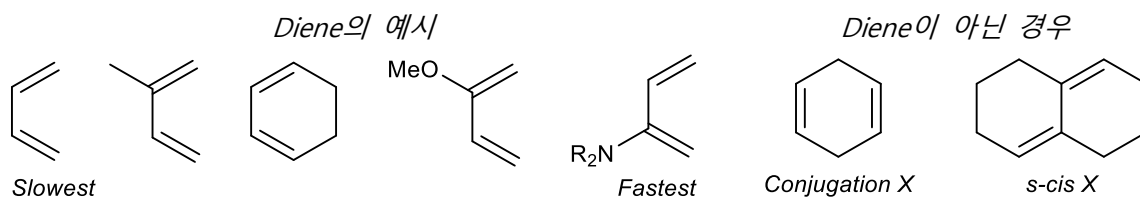
1) Diene의 HOMO \rightarrow E.D.G.

Diels-Alder reaction에서 전자를 제공하는 경향이 큰 화합물은 Conjugated Diene이다. 이 점은 Diene의 치환기를 달리하여 확인할 수 있다. Diels-Alder reaction의 반응속도는 Diene에 강한

⁶ Conjugated Diene과 Alkene의 여러 채워진 오비탈들 중에서 **Diene의 HOMO**가 가장 들떠있다. Diene의 HOMO는 Alkene의 HOMO보다 높은 에너지 준위를 가진다. 반대로 **AlkeneDienophile의 LUMO**는 여러 비워진 오비탈들 중에서 가장 안정한 에너지 준위를 가진다. 따라서 두 분자 오비탈 사이의 상호작용이 전체 상호작용을 통틀어 HOMO와 LUMO 사이의 상호작용이며, **공유결합이 형성되는 전이상태에서 가장 중요한 상호작용**이다.

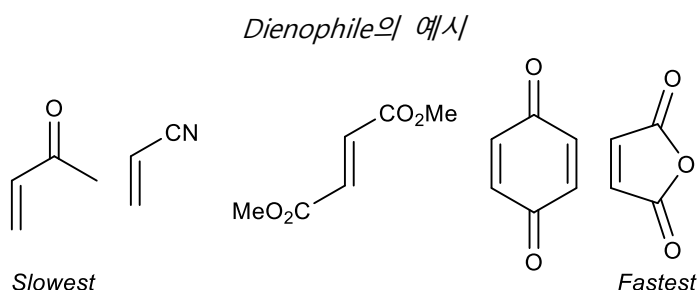
⁷ Diene의 양끝이 동시에 Alkene과 충돌해야만 두 결합이 동시에 형성된다. 때문에 s-trans 형태에서는 반응이 진행되지 않으며, 오로지 **s-cis인 경우에만 Diels-Alder reaction이 가능하다.**

E.D.G.가 치환될수록 더 빨라진다. **E.D.G.는 HOMO의 에너지를 올려준다.**



2) Dienophile의 LUMO → E.W.G.

Diene과 반대로 Dienophile은 주로 전자를 받는 역할을 수행한다. 때문에 강한 E.W.G.가 Dienophile에 치환될수록 Diels-Alder reaction의 반응속도가 더 빨라지게 된다. 아래는 대표적인 Dienophile의 예시들이다. **E.W.G.는 LUMO의 에너지를 낮춰준다.**

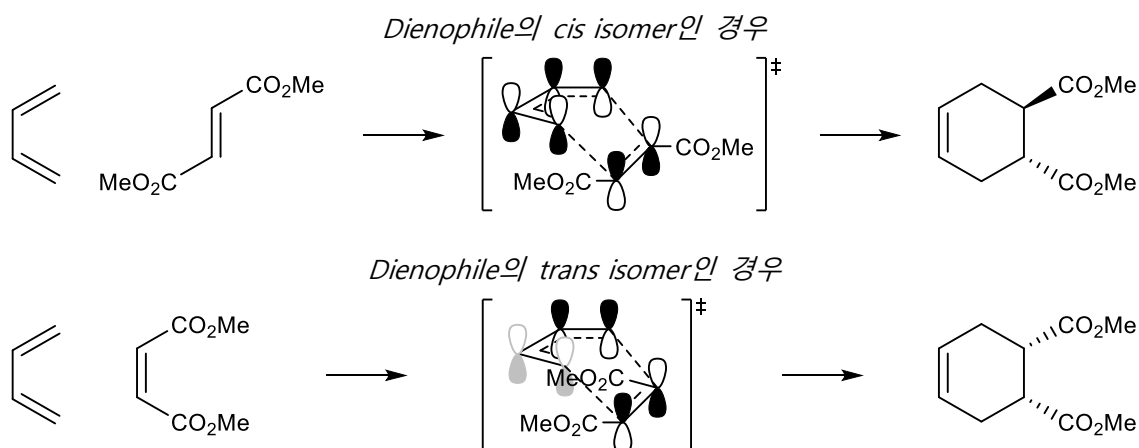


(4) Diels-Alder reaction의 입체화학

Diels-Alder reaction의 여러 입체적인 특성은 두 단일결합이 동시에 형성된다는 점에서 비롯된다. 이하에서는 Dienophile의 구조에 따라 나타나는 생성물의 경향성을 설명한다.

1) Dienophile의 입체특이적 반응 $cis \rightarrow cis / trans \rightarrow trans$

두 단일 결합이 동시에 형성된다는 점은 Dienophile의 두 치환기 사이의 상관관계가 반응이 진행 되더라도 변화하지 않는다는 것을 의미한다. 가령 아래의 두 사례를 생각해볼 수 있다⁸.

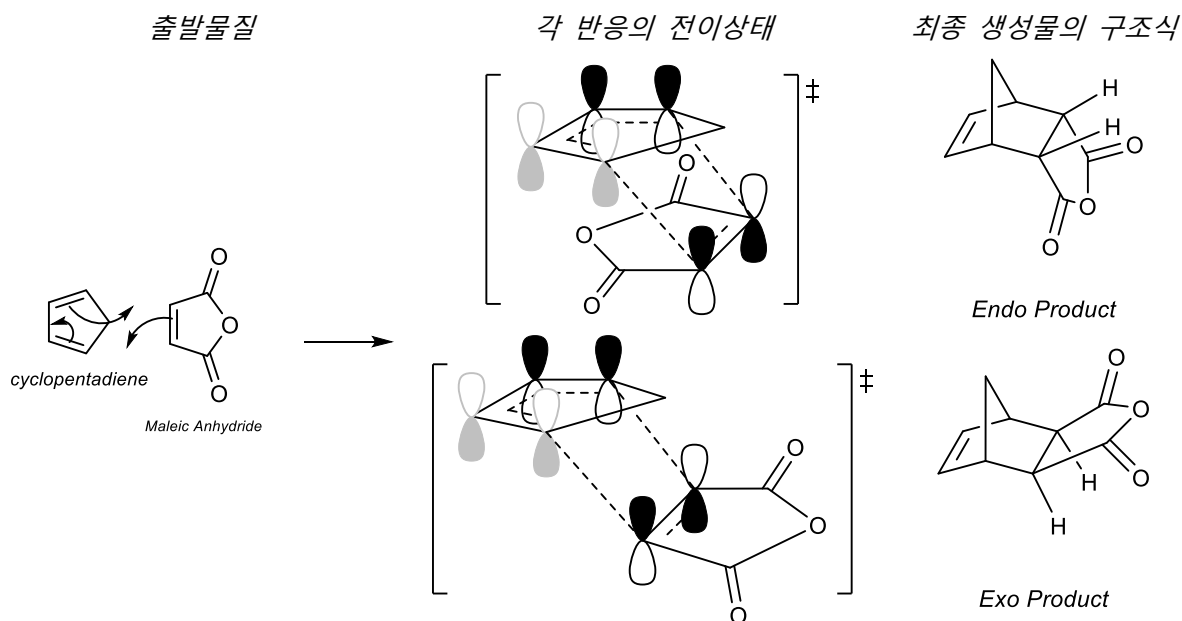


⁸ 다만 Dienophile이 Diene의 윗면으로 접근할지 아랫면으로 접근할지는 구별할 수 없으므로 (다른 입체중심이 없다는 전제하에) **거울상이성질체가 형성된다.**

2) Dienophile의 입체선택적 반응: **Endo** product 선호

전이상태가 안정한 화합물이 더 빠르게 형성된다는 점은 Diels-Alder reaction에서도 전제가 되는 대원칙이다. 안정한 전이상태가 무엇인지와 관련하여 Cyclopentadiene과 무수말레인산(Maleic Anhydride)을 활용한 Diels-Alder reaction의 결론을 살펴보자. 동일면에서 반응이 일어난다고 가정하였을 때 이 반응의 전이상태는 총 두가지이다. 각각 **Exo** Product와 **Endo** Product를 얻게 된다.

페이지 | 12



입체요인만을 고려했을 때는 Exo Product가 더 안정한 구조처럼 보인다. 덩치 큰 5각 고리와 이중 결합이 서로 가장 멀리 떨어져 있기 때문이다. 반대로 Endo Product는 마치 다중고리가 둥그렇게 말린 것처럼 보인다.

입체적으로 불리한 Endo Product



그러나 입체장애에도 불구하고 실제 전이상태가 더 안정한 쪽은 Endo Product가 만들어지는 쪽이다. 이는 입체장애와는 별개로 Endo Product가 얻어지는 전이상태에서 추가적인 안정화 요인을 발견할 수 있음을 의미한다. 다름 아니라 오비탈간의 상호작용이다. 정확히는 Secondary Interaction이라고 불리는 이 상호작용은 E.W.G.의 오비탈과 Diene 사이의 추가적인 상호작용을 나타낸다. 강력한 E.W.G.는 Dienophile의 전자만이 아니라 Diene의 전자까지도 비편재화시킨다! 결합을 새로이 형성하기에는 오비탈의 겹침이 충분하지 않지만, 전이상태의 에너지 준위를 변화시키기에는 충분한 크기의 상호작용이다. 입체장애에도 불구하고 더 빠르게 형성되는 셈이다. (즉 속도론적 생성물이다.) Secondary interaction을 입체적으로 묘사하면 아래와 같다.

