

I. 방향족성 화합물의 화학 1

1. 방향족성 고리의 안정도
2. 방향족성의 판단방법
3. 방향족성의 유무에 따른 차이점

1. 방향족성 고리의 안정도

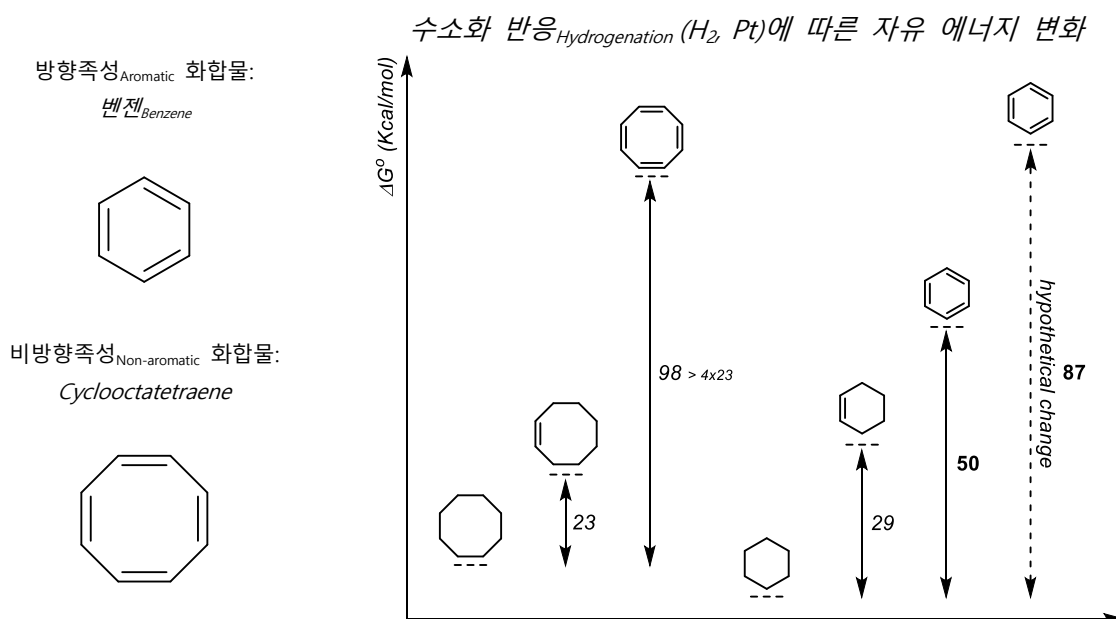
(1) 들어가며

종래 독특한 향이 나는 화합물들을 총칭하던 표현인 방향족성(Aromaticity)은 근래에 들어서는 완전히 다른 의미로 쓰이고 있다. 이는 향과는 아주 무관한 내용으로, 방향족성 화합물들에서 관찰되는 **추가적인 안정화**를 나타낸다. 지방족 화합물에서는 나타나지 않는 독특한 안정화는 방향족성의 반응양상을 완전히 색다르게 만든다. 어떤 경우에 방향족성이 나타나며, 그 효과는 무엇인지, 그리고 나아가서 유기화학 반응과 방향족성이 어떻게 이어지는 이해하는 것이 방향족성 화합물을 이해하는 핵심 고리라고 할 수 있다.

(2) 방향족성 고리의 안정도

1) 연소열로 살펴본 안정도: 추가적인 안정화

방향족성의 안정도는 H_2 첨가 시에 발생하는 열을 기준으로 측정할 수 있다. 아래의 두 화합물은 방향족성 화합물과 비방향족성 화합물의 대표적인 예시이다. 비방향족성 화합물의 경우에는 추가적인 안정화를 관찰할 수 없으나, 방향족성 화합물에서는 추가적인 안정화가 관찰된다.

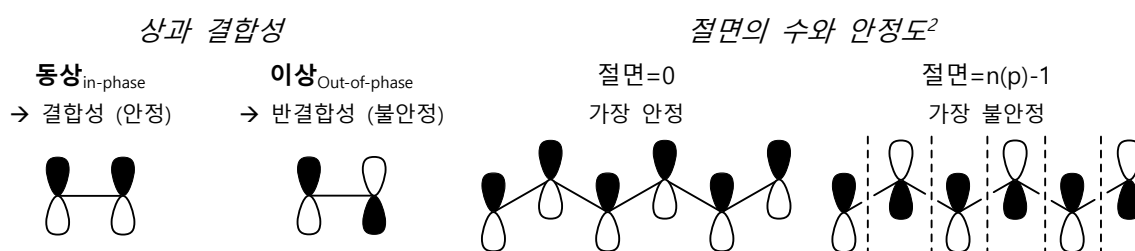


수소화 실험 결과, Cyclooctatetraene은 고리내 이중결합을 모두 수소화 시키기 위해서 고리 내 하나의 이중결합을 끊는데 필요한 에너지량의 네 배에 가까운 에너지가 필요한 것으로 나타났다.

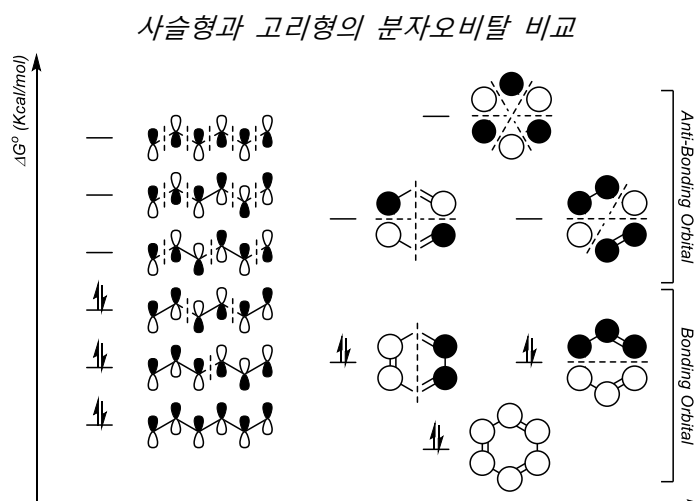
반면에 벤젠 고리는 단순히 세 배의 에너지가 필요한 것이 아니라 그것보다 대략 36Kcal 가량 더 안정한 것으로 나타났다.

2) 사슬형 구조와 비교: 분자 오비탈의 대칭성

분자 오비탈 Molecular orbital에 대한 분석을 통해서 방향족 고리가 특별히 추가적으로 안정한 이유를 설명할 수 있다. 주로 π 결합을 이루는 p-오비탈 간의 배열이 문제된다. 아래의 내용을 이해하기 위해서는 i) 인접한 오비탈의 상 Phase이 같아야 안정화(=결합)가 이루어진다는 점과 ii) 절면 Nodal Plane의 개수가 증가할수록 분자 오비탈이 불안정해지며, iii) 각각의 분자 오비탈에는 전자가 두 개씩 채워질 수 있다는 사실¹을 전제해야 한다.



아래는 사슬형 구조-Hexatriene-와 벤젠 고리의 분자 오비탈이다. 사슬형 구조에서는 절면의 수가 지속적으로 증가하는 반면에 고리형 구조에서는 절면의 수가 같은 분자 오비탈도 발견된다. 이 점이 결정적인 차이점이라고 할 수 있다. **절면의 수가 같으면 분자 오비탈의 에너지 준위도 같다.** 고리형 분자는 절면이 하나인 분자 오비탈을 모두 두 개 그릴 수 있으며, 두 오비탈 모두 같은 에너지 준위를 가진다. 반면 사슬형 분자에서는 동일한 에너지 준위를 분자 오비탈을 발견할 수 없다.



¹ 이를 파울리 배타 원리 Pauli's Exclusion Principle라고 한다.

² 사슬형 Hexatriene을 기준으로 표현하였다. π 전자 수는 모두 6이며, p 오비탈 또한 6개이다.

2. 방향족성의 판단방법

상술한 바와 같이 수소화에 따른 에너지의 변화량을 측정함으로써 방향족성의 유무에 대해서 실험적으로 쉽게 판단할 수 있다. 그러나 아쉽게도 형식적으로 방향족성의 유무를 판단하는 것은 실험적인 방법에 비하여 간단하지 않다. 가장 전통적인 방식으로 Huckel의 이론이 있다.

(1) Huckel's 이론

i) 평면구조에 ii) 완전히 짝지어져 있는 iii) $(4n+2)\pi$ 전자를 가진 단-iv) 고리 시스템이며, 특별히 안정하다면, 그러한 시스템을 방향족이라고 한다.
 이론 (Planar, fully conjugated, monocyclic systems with $(4n+2)\pi$ electrons have a closed shell of electrons all in bonding orbitals and are exceptionally stable. Such systems are said to be aromatic.)

1) 고리일 것

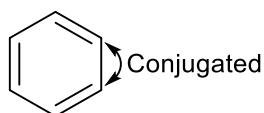
방향족성이 나타나기 위해서는 반드시 고리여야 한다. 사슬형 구조에서는 방향족성이 발견되지 않는다. 대표적인 예시가 Hexatriene과 Benzene고리이다. 두 화합물은 전자수와 이중결합 수 모두 동일하지만 후자만이 방향족성을 띤다. 고리이기 때문이다. 단고리(Monocyclics)가 아닌 경우에도 방향족성을 띌 수 있다는 사실이 밝혀졌다.

2) 완전히 짝지어져 있을 것

고리 위의 모든 p 오비탈이 연결되어 있어야만 방향족성이 나타난다. 만일 π 전자끼리 이어져 있지 않다면 이는 사슬구조와 다르다고 보기 힘드므로 방향족성 또한 기대하기 힘들다. 아래의 두 화합물은 π 전자수가 동일하게 6이나, 하나의 화합물에서는 방향족성을 관찰할 수 없다.

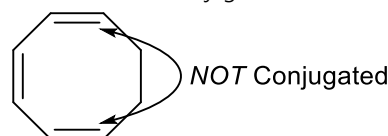
모두 짝지어진 경우

All Conjugated



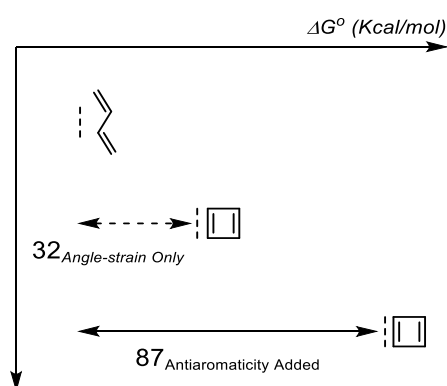
부분적으로 짝지어지지 않은 경우

Not Conjugated



3) $(4n+2)\pi$ 전자를 가질 것

고리형 화합물로서 모든 p 오비탈이 짝지어져 있다고 하더라도, π 전자수가 $4n+2$ (즉, 2, 6, 10.....)를 만족하지 않으면 방향족성이 나타나지 않는다. 실제로는 더 나아가서 π 전자수가 $4n$ 을 만족할 경우에는 심지어 예측보다 더 불안정해진다. 때문에 $4n-\pi$ 전자수를 만족하는 고리형 화합물을 방향족성에 대비하는 의미로 반방향족성(Anti-aromaticity)을 띤다고 한다. 대표적인 예시로 cyclobutadiene이 있다.

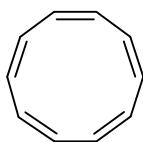


4) 평면구조일 것

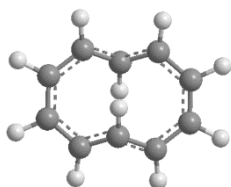
[10]annulene은 π 전자수가 10인 고리형 화합물로 모든 p 오비탈이 짝지어져 있다. 따라서 위의

세 조건만을 고려했을 때 당연히 방향족성을 띠게 될 것이라고 예측할 수 있다. 그러나 수소화 결과 실제로는 방향족성도, 반방향족성도 보이지 않는다. 그 근거는 평면구조의 유무에서 찾을 수 있다. 고리형 화합물이 평면을 만족하지 못한다면 p 오비탈들이 효율적으로 겹쳐지지 않으며³ 그 결과 전자 비편재화를 통한 안정화 또한 크게 기대할 수 없게 된다. **[10]Annulene의 Cis-Trans 이성질체 모두 평면을 만족하지 못한다.**

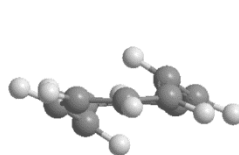
[10]annulene의 구조식

cyclodeca-1,3,5,7,9-pentaene
[10]annulene

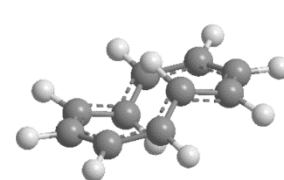
위에서 본 모습



옆에서 본 모습



사선에서 본 모습



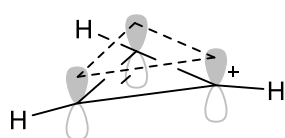
(2) 방향족성의 예시

요약하자면, 방향족성의 유무를 논리적으로 판단하기 위해서는 상술한 네 가지 기준을 모두 검토하여야 한다. 정확히는 네 가지 기준만 검토하면 된다. 아래는 네 가지 기준을 만족하는 사례와 만족하지 못하는 사례 중 대표적인 화합물들을 제시한 것이다.

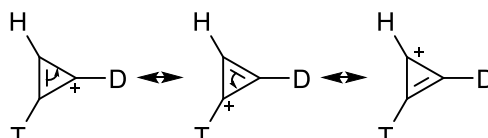
1) 2π electrons system: Cyclopropenyl cation

전하를 띤 화합물의 경우에는 그렇지 않은 화합물에 비하여 불안정하다는 선입견이 있기 십상이다. 화합물이 만일 양전하나 음전하를 가진다면 방향족성은 띠지 못하게 되는 것일까? 정답은 아니다! 전하의 유무는 상술한 기준에 제시되어 있지 않다. 이와 같은 상황을 보여주는 가장 간단한 화합물이 바로 Cyclopropenyl cation이다.

Cyclopropenyl cation의 오비탈



공명구조



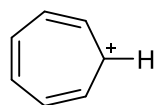
Huckel's rule의 만족여부

- i) 삼각고리이다.
- ii) p 오비탈 세 개가 짝지어져 있다.
- iii) 2π 전자를 가진다.
- iv) 삼각평면구조이다.

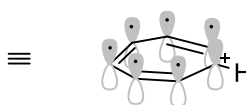
2) 6π electrons system

6π 전자를 만족하는 방향족성 고리는 가지수가 더 많은 편이다. 상술한 Cyclopropenyl cation과 유사한 사례로 Cyclopentadienyl anion, Cycloheptatrienyl cation이 있다. 두 화합물 모두 전하를 명시적으로 가지고 있음에도 매우 안정한 축에 속하는데, 이는 방향족성 때문이다.

Cycloheptatrienyl cation



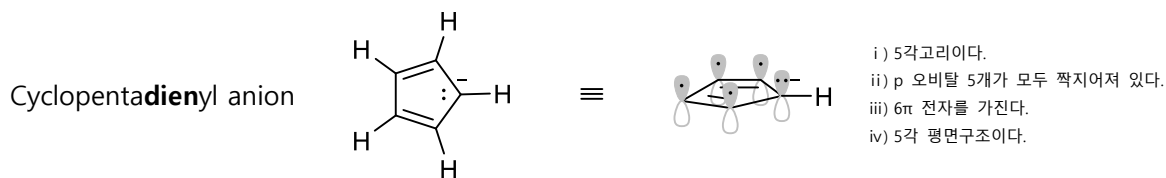
분자 오비탈



Huckel's rule의 만족여부

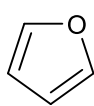
- i) 7각고리이다.
- ii) p 오비탈 7개가 모두 짝지어져 있다.
- iii) 6π 전자를 가진다.
- iv) 7각 평면구조이다.

³ Bredt's rule에서 나타나듯이, p 오비탈들은 서로 나란할 때에 최대를 전자를 공유할 수 있다. 달리 얘기하자면, p 오비탈이 나란하지 않으면 전자의 공유를 통한 전자의 비편재화 효율도 떨어지게 된다.

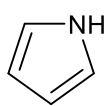


6 π 전자를 만족하는 방향족성 화합물로 Heterocyclic 화합물들을 생각할 수 있다. Heterocyclic 화합물이란 고리를 구성하는 탄소 중 일부가 Heteroatom으로 치환된 화합물들의 이름이다. Pyran, Furan 등이 바로 헤테로고리 화합물의 예시이다. 헤테로 화합물도 상술한 네 가지 조건만 만족한다면 방향족성을 띠게 된다.

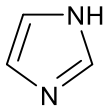
Aromatic Heterocyclic Compound의 예시



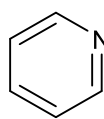
furan



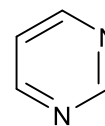
pyrrole



imidazole



pyridine



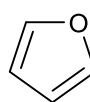
pyrimidine

화합물의 이름

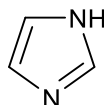
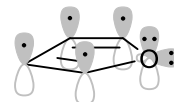
Furan

Imidazole

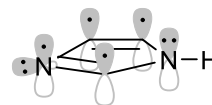
분자 오비탈



≡



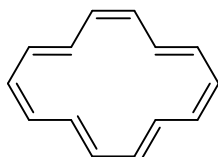
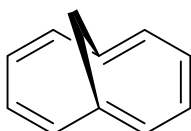
≡



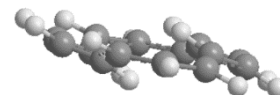
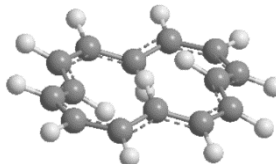
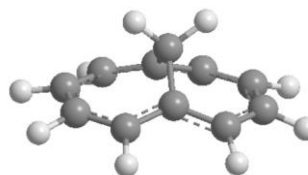
3) 큰 고리 시스템

[10]annulene은 본래 모든 조건을 다 갖추었으나, 오로지 평면을 만족하지 못하여 방향족성이 나타나지 않았다. 때문에 새로운 결합을 형성하여 평면구조가 가능하게끔 강제할 수 있다면 방향족성이 나타날 것이라는 예측이 가능하다. 그리고 실제로 아래와 같은 구조에서 [10]annulene은 방향족성을 보인다! [10]annulene보다 더 큰 [14]annulene은 일반적으로 방향족성을 보인다고 알려져 있다. [10]annulene에 비하여 입체장애가 작아 방향족성이 나타날 수 있을 만큼 '비교적' 평면 구조를 유지한다.

화합물의 구조식

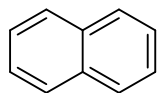


3D 입체구조

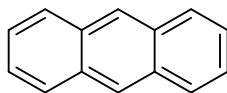


그 외에 단고리는 아님에도 Huckel's rule을 만족하는 경우에도 방향족성이 나타날 수 있다. 대표적인 사례가 바로 Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene 등의 화합물들이다. 모두 $(4n+2)\pi$ 전자를 가진다.

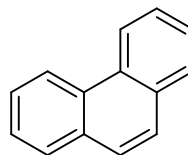
Naphthalene



Anthracene

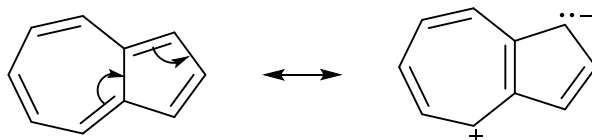


Phenanthrene



가장 독특한 사례의 방향족성 화합물로 Azulene이 있다. Azulene의 구조는 아래와 같은데, Azulene이 방향족성을 가짐으로서 나타나는 일을 파악하기 위해서는 공명구조를 고려해야한다. 특히 공명구조와 관련하여, **참고로 여러 공명구조들 중에서 방향족성을 보이는 공명구조가 있다면 바로 그 공명구조의 기여도가 가장 크다고 보아도 무방하다**. 자세한 내용에 관해서는 후술하기로 한다.

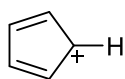
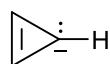
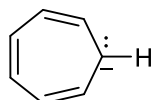
Azulene의 공명구조



4) 반방향족성 *Antiaromatic* 고리

아래는 모두 반방향족성 화합물들의 예시이다. 각각의 화합물들을 살펴봄에 있어서 특히 π 전자의 숫자에 주의할 필요가 있다. 다른 조건을 모두 만족하나 오로지 전자수만 $4n$ 인 화합물들이 반방향족성을 보이게 된다.

화합물의 구조식

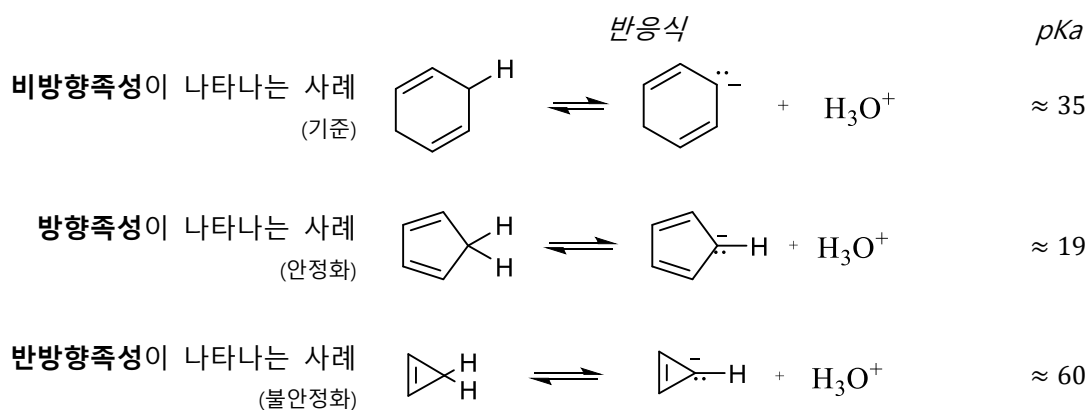
 π 전자 수 4π  4π  4π  8π

3. 방향족성의 유무에 따른 차이점⁴

(1) 방향족성이 pKa에 미치는 영향

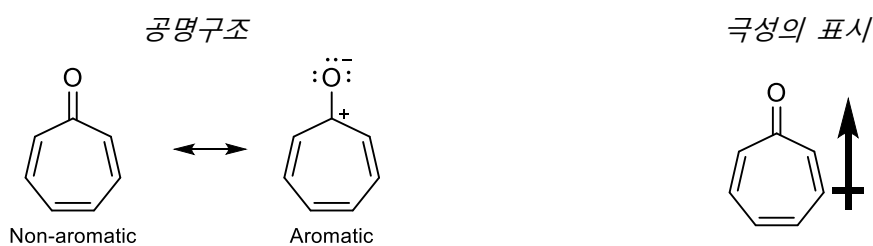
만일 양성자를 잃게 된 결과 나타나는 짝염기가 방향족성 혹은 반방향족성을 보인다면 어떻게 될까? 전술한 바와 같이 방향족성을 보인다는 것은 안정하다는 것을 의미한다. 짝염기가 안정하다는 것은 그 짝산이 강한 산이라는 말과 동치이다.

반대로 짝염기가 반방향족성을 보인다는 것은 짝염기가 불안정하다는 것을 의미한다. 불안정한 짝염기를 가진 산은 양성자를 쉽사리 내놓지 않는다. 즉, 약산이다. 아래는 실제 두 예시이다.

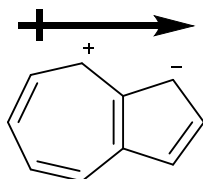


(2) 강한 극성이 나타나는 사례

전하가 분리되어야 방향족성이 나타나는 사례도 있다. 아래의 화합물의 두 공명구조 중 한 공명구조는 방향족성이 나타나지 않는 반면 다른 한 공명구조는 방향족성이 나타난다. 그 결과 방향족성을 띠는 공명구조의 기여도가 월등히 높으며, 분자 내에 강한 극성이 나타난다.



전술한 Azulene 또한 강한 극성이 나타나는 화합물의 대표적인 예시이다. (+) 전하는 7각 고리 부분에 전반적으로 분포되어 있으며, (-) 전하는 5각 고리 부분에만 한정되어 있다.



⁴ 방향족성의 매우 중요한 특징 중 하나는 1H-NMR 상에서 특징적인 Peak가 관찰된다는 점이다. 이에 대해서는 분광학에서 후술하기로 한다.