

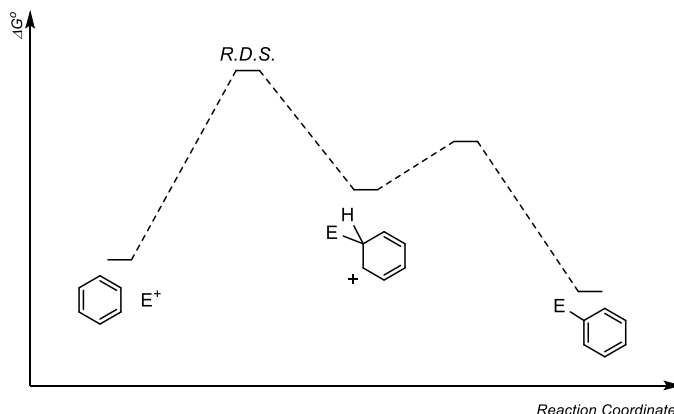
## II. 방향족성 화합물의 화학 4-(1)

1. 반응의 핵심 메커니즘
2. Sulfonation
3. Nitration
4. Friedel-Craft Alkylation
5. Friedel-Craft Acylation

### 1. 반응의 핵심 메커니즘

#### (1) Arenium ion의 형성과 속도결정단계

친전자성 방향족 치환반응은 크게 두 단계로 이루어진 반응이다. 전술한 바와 같이 이는 i) 첨가 단계(방향족성 상실단계)와 ii) 양성자 제거단계(방향족성 회복단계)이다. 생성물과 반응물의 상대적인 안정도는 반응에 따라서 상이할 수 있으나, 반응 중간체(Arenium ion)이 출발물질에 비하여 상대적으로 불안정할 것임은 자명하다. 출발물질은 방향족성을 띠는 반면 반응중간체는 방향족성을 가지지 않기 때문이다. 때문에 친전자체와의 반응에 있어서 아래와 같은 Diagram을 일반적으로 그릴 수 있다.



#### (2) 각 반응의 요약

친전자체(Electrophile)의 특성이 다 다르므로 E.A.S.의 세부 양상은 다를 수 밖에 없으나, 상술한 바와 같은 특징은 모두 공유하고 있으므로 각 Reagent에 따른 반응의 진행을 간단히 요약할 수 있다. 친전자체의 반응자리에 관한 논의는 11.1에서 다룬 내용들을 토대로 추측한다.

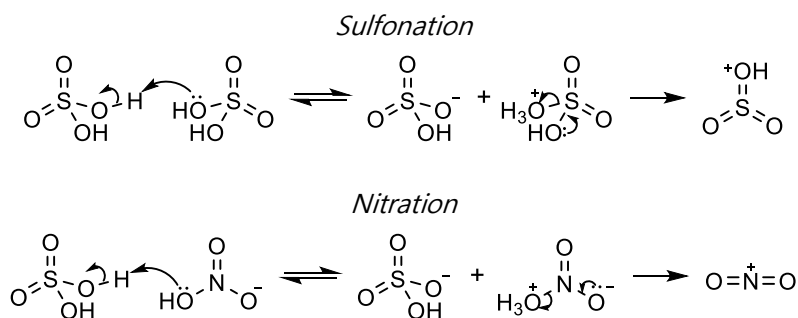
반응의 명칭	반응물	친전자체	생성물
Halogenation	$X_2$ , $FeX_3$ or $AlX_3$	$X-X^+-FeX_3$	
Sulfonation	$H_2SO_4$ or $SO_3$	$O=S(=O)=O$ or $O=S(=O)OH^+$	
Nitration	$HNO_3$ , $H_2SO_4$ or $NO_2$	$O=N^+=O$	
Friedel-Craft Alkylation	$R-X$ , Lewis Acid( $AlCl_3$ )	$R^+$ Carbocation	
Friedel-Craft Acylation	$ROCl$ + Lewis Acid( $AlCl_3$ )	$-C\equiv O^+ \longleftrightarrow ^+C=O$ Acylium ion	

## 2. Sulfonation과 Nitration

### (1) 친전자체의 활성화 단계

Sulfonation과 Nitration은 꼭 닮은 반응이다. 전체 단계가 매우 유사하므로 함께 다루도록 한다. 첫 단계는 친전자체의 활성화 단계이다. 친전자체의 활성화를 위해서 강산을 첨가해준다. 일반적으로 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )를 촉매로 넣어준다. 각 반응의 개요는 아래와 같다.

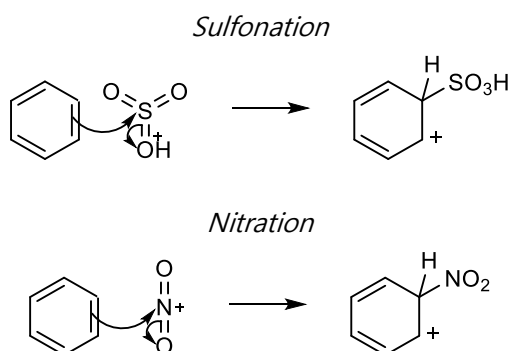
#### 친전자체 활성화 단계



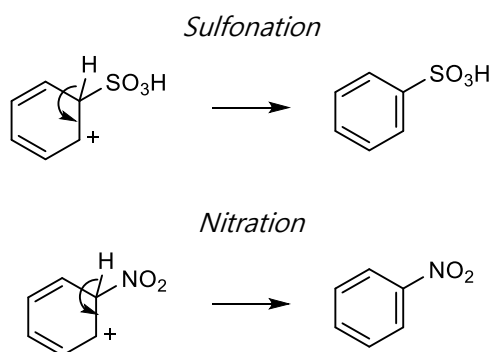
### (2) 친전자체의 첨가단계와 양성자의 제거단계

친전자체의 첨가단계와 양성자의 제거단계 양상도 유사하다. 벤젠의  $\pi$  전자가 각각 N과 S를 공격하며 방향족성이 상실된다.  $\text{NO}_2$ 는 선형분자로 N은  $sp$ -혼성이다. Allene과 유사한 분자오비탈 구조를 가진다.

#### 방향족성의 상실단계 (첨가단계)



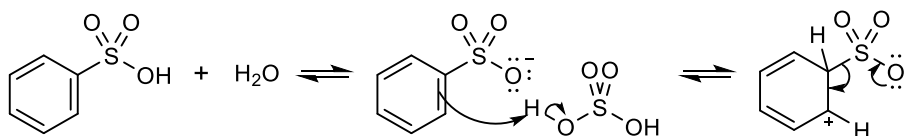
#### 방향족성의 회복단계 (제거단계)



### (3) Sulfonation의 활용: 평형을 이용한 **Blocking Reagent**

Sulfonation 반응의 역반응은 묽은  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 과량의  $\text{H}_2\text{O}$  조건에서 일어난다. 역반응의 메커니즘은 Sulfonation과 매우 유사하며, 두 반응은 사실 화학적 평형관계에 있다.

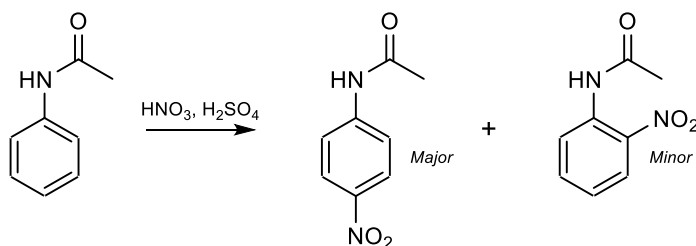
## Sulfonyl group의 제거반응 메커니즘



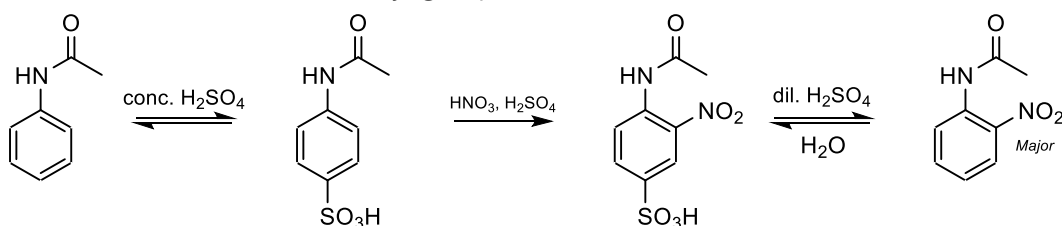
르 샤틀리에의 원리에 따라 반응조건을 달리 함으로써 Sulfonyl group의 도입, 제거가 가능한 한편, 입체적으로는 매우 Bulky하므로 Sulfonyl group은 아래와 같은 목적으로 사용된다.

일반적으로 치환기가 큰 경우에는 Ortho-자리에 대한 반응자리 선택성이 좋지 않다. 입체장애가 발생하기 때문이다. 이 때 Para-자리에 미리 치환되어 Para-자리에 대한 치환반응을 방지하는 데 Sulfonyl group이 흔히 쓰인다. 이러한 목적에 사용되는 group을 **Blocking group**이라고 한다.

## Sulfonyl group 부재 시 반응양상



## Sulfonyl group 도입 시 반응양상

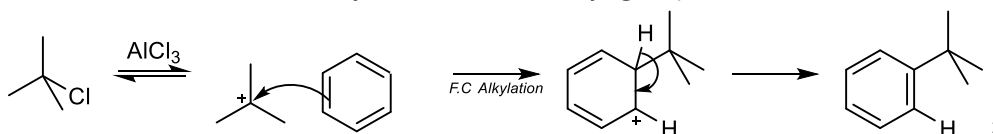


## 3. Friedel-Craft Alkylation

## (1) 반응의 개요

벤젠고리에 Alkyl group을 도입하는 방식의 예시로 아래와 같은 Friedel-Craft Alkylation을 들 수 있다. Lewis Acid로 보통  $\text{AlCl}_3$ 를 많이 사용하며, 반응과정에서 통상 안정한 탄소양이온이 형성된다.

## Friedel-Craft Alkylation을 통한 tButyl group의 도입반응



반응 메커니즘이 매우 단순하여 수율이 좋을 것이라고 예상되나, 아래와 같이 크게 두 가지 문제

<sup>1</sup> tButyl group은  $\text{H}^+$  과량조건에서 제거가 가능하다. 메커니즘은 Sulfonyl group의 제거반응과 유사하게 진행된다. 용매로 탄소양이온을 이탈시킬 수 있는 극성용매가 많이 사용된다.

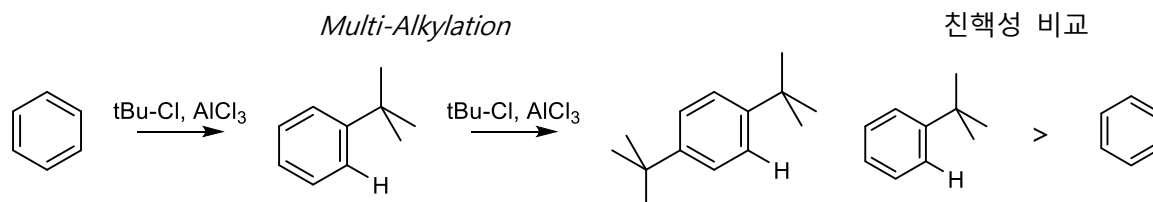
점이 존재하여 실제 수율은 나쁜 편이다.

## (2) F.C Alkylation의 두 문제점

### 1) Multi-Alkylation: 출발물질과 중간체의 반응성 비교

가령 tButyl group을 벤젠고리에 도입하려는 경우를 가정하여 보자. 만일 벤젠과 당량의 tButyl Chloride를 넣어준다면 반응은 아래와 같이 진행될 것이다.

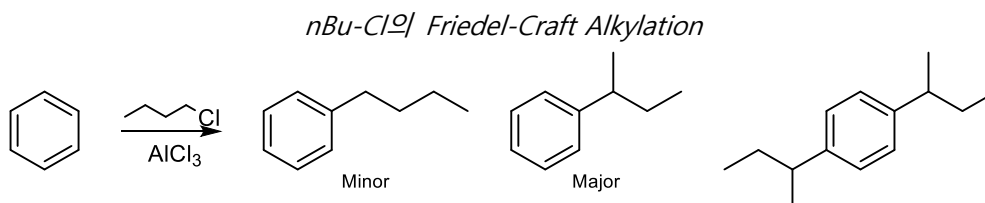
페이지 | 4



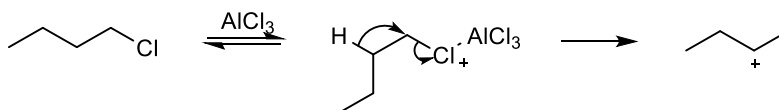
그 이유는 다른 아니라 Alkylation의 결과 얻게 된 생성물이 벤젠고리에 비하여 더 활성화되어 있기 때문이다. Alkyl group은 미약하게 벤젠고리를 활성화시키는 치환기이므로 반응의 출발물질에 비하여 반응의 중간생성물이 Friedel-Craft alkylation 반응을 더 잘 진행한다. 그 결과 Mono-Alkylation된 생성물을 얻고자 한 최초의 목적은 성취하기 어려워진다.

### 2) Rearrangement

tBuCl을 사용하는 경우는 그나마 양반이다. 만일 nBuCl와 같은 Alkyl group을 도입하고자 한다면 더 심각한 문제에 봉착하게 된다. 다른 아니라 탄소양이온의 형성에 수반되는 전이반응 문제이다. nBu-Cl를 사용하면 아래와 같은 반응결과를 만날 수 있다.



참고로 2차 탄소양이온이 만들어지는 전이반응의 메커니즘은 아래와 같다. 산-염기 반응이 우선하여 일어난다는 점은 여전히 변함없다.



상술한 Friedel-Craft Alkylation의 두 가지 문제점을 해결한 방식<sup>2</sup>이 바로 Friedel-Craft Acylation이다.

<sup>2</sup> i) 반응결과 형성되는 생성물이 출발물질에 비하여 반응성이 좋지 않아야 Multi-reaction 문제를 해결할 수 있다. 따라서 벤젠고리에 비활성화기를 도입할 필요가 있다. ii) 친전자체는 그 자체로 가장 안정한 양이온이어야 한다. 그래야 전이반응에 의한 반응자리의 이동을 방지할 수 있다.