

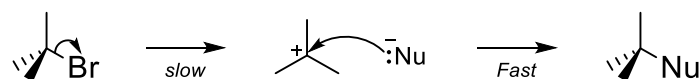
## II. 친핵성 치환반응 3 – S<sub>n</sub>1 반응

1. S<sub>n</sub>1 반응의 일반론
2. 반응속도에 영향을 미치는 요인
3. 전이반응과의 경쟁(다음 차시)
4. S<sub>n</sub>1 반응과 S<sub>n</sub>2 반응의 비교(다음 차시)

### 1. S<sub>n</sub>1 반응의 일반론

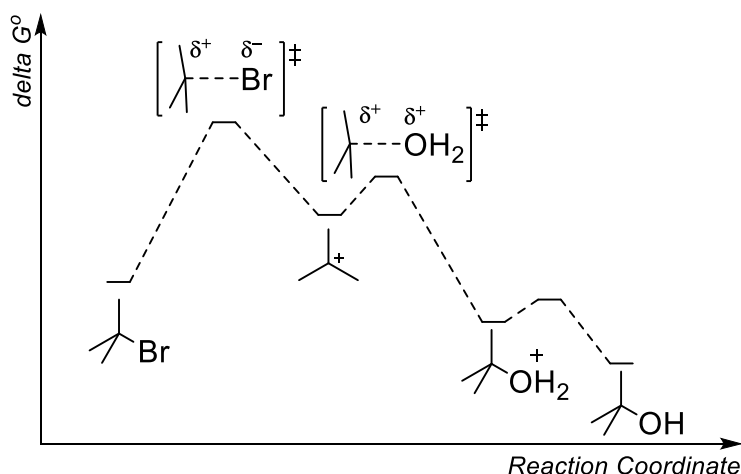
#### (1) 반응의 경향성 일반

S<sub>n</sub>2 방식으로 이탈기를 이탈시킬 수 없을 만큼 약한 친핵체는 전술한 바와 다른 방식으로 치환반응을 진행한다. 그 방식은 이탈기가 우선하여 떨어져 나온 후에 치환기가 첨가되는 반응이다. 이러한 양식으로 진행되는 반응을 S<sub>n</sub>1 반응이라고 한다. 통상적으로 i) 약한 친핵체<sup>1</sup>, ii) 좋은 이탈기, iii) 안정한 탄소양이온 및 iv) 양성자성 용매 조건에서 흔히 발견할 수 있다.



#### (2) 속도결정단계와 반응좌표 변화에 따른 자유에너지의 변화

기존에 견고히 존재하던 단일결합이 끊어져야 하는 첫 번째 단계에서는 열의 흡수가 필요하다. 반면에 두 번째 단계에서는 기존에 없던 새로운 단일결합이 형성되므로 이 단계에서는 열의 방출이 일어나게 된다. 3차 브로마이드(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr와 물이 반응하여 알코올이 만들어지는 S<sub>n</sub>1의 전체 에너지 다이어그램은 아래와 같다.



다이어그램에서도 알 수 있듯이 특히 첫 단계에서 많은 열의 흡수가 필요하므로, 이 단계가 항상

<sup>1</sup> S<sub>n</sub>1은 달리 용매화 반응Solvolysis이라고 불리기도 한다. 본래 반응에 참여하지 않는 용매가 반응에 참여할 수 있을 정도로 친핵성도의 영향이 크지 않다.

$S_N1$  반응의 속도결정단계<sup>2</sup>에 해당한다. 따라서 반응속도식은 아래와 같다.

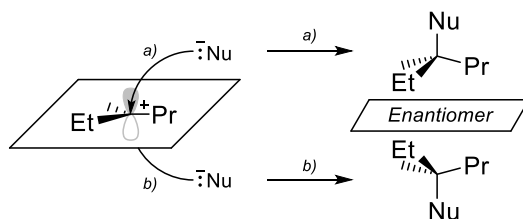
$$\text{Rate Equation}_{(S_N1)} = k[\text{Substrate}_{\text{기질}}]$$

즉,  $S_N1$ 의 반응속도는 친핵체의 친핵성이 얼마나 강하냐와 별개로 오로지 출발물질의 농도에 의하여 결정된다. 출발물질이 많으면 많을수록 이탈기와 결합이 끊어지는 빈도도 많아지며, 이탈기와의 결합이 끊어져야만 추가적인 반응이 가능한 까닭이다.

### (3) 입체화학적 특징

친핵성 치환반응의 반응 중간체<sub>Reaction Intermediate</sub>으로 나타나는 **탄소양이온**<sub>Carbocation</sub>의 입체구조는 다음과 같이 삼각평면 형태이다. 이는 탄소양이온이  $sp^2$ 이기 때문이며, 남은 **p-오비탈**은 삼각평면에 수직하게 위치한다. p 오비탈이 비어 있으므로 친핵체가 p 오비탈에 전자를 공여하며 반응이 완결된다.

다만 친핵체의 첨가 시 첨가방향이 문제될 수 있다. 이는 탄소양이온의 윗면과 아랫면에서 각각 친핵체가 접근할 시에 전이상태의 안정도 차이가 발생하지 않기 때문이다. 전반적인 반응전개를 그림으로 나타내면 아래와 같다.



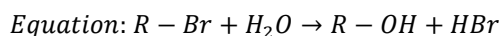
거울상이성질체가 만들어지는 각 반응의 전이상태가 대등하여 각 거울상이성질체는 1 대1의 비율로 만들어진다. 이는 후면공격에 의하여 특정 입체화학이 강제되는  $S_N2$  반응과는 달리  $S_N1$  반응 에서는 라세미화가 일어난다는 것을 의미한다.

## 2. 반응속도에 영향을 미치는 요인

### (1) 기질의 안정도

#### 1) 출발물질의 차수와 반응속도

$S_N1$  반응에 있어서 기질의 차수가 커지면 커질수록 반응속도가 증가하게 된다. 가령 알킬 브로마이드의 상대적인 반응속도는 아래와 같다.



Methyl Bromide  
< 1

Primary Bromide  
1

Secondary Bromide  
 $1.2 \times 10$

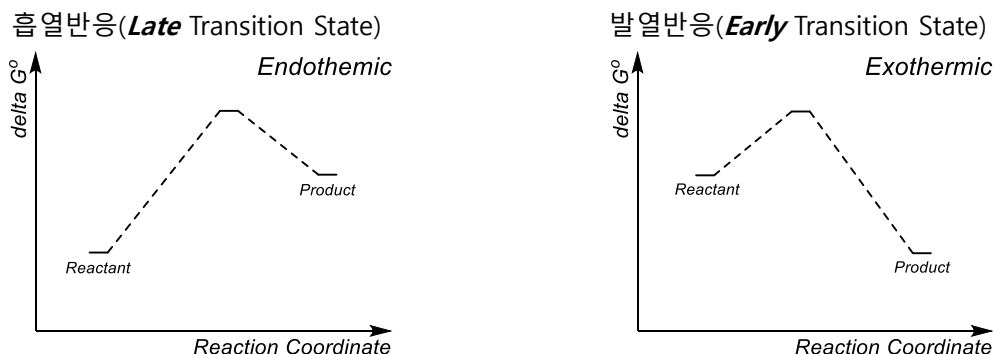
Tertiary Bromide  
 $1.2 \times 10^6$

<sup>2</sup> 각각 별개인 반응에 있어서 반응속도는 속도결정단계의  $\Delta G^\ddagger$ 의 값을 기준으로 판단한다. 이와는 별개로 한 반응을 구성하는 여러 단계 중 어느 단계가 속도결정단계인지 여부는 각 전이상태의  $\Delta G^\circ$  값을 기준으로 판단한다.

반응속도가 빠르다는 것은 전이상태가 안정하다는 것이므로 3° Bromide일 때의 전이상태가 가장 안정하다는 추론이 가능하다. 전이상태에 대한 체계적인 분석을 위해서는 하나의 가정이 필요하다. 이는 에너지 준위가 유사할수록 입체구조 또한 유사하다는 가정<sup>3</sup>이다.

## 2) 하몬드 가설 Hammond Postulate

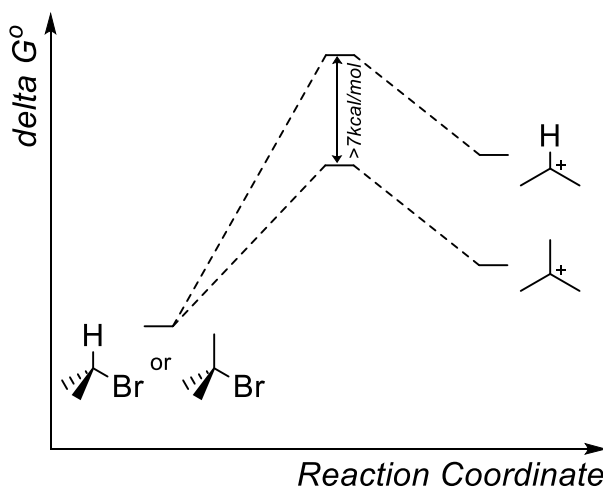
반응물과 생성물의 상대적인 에너지 준위( $\Delta G^\circ$ )를 비교하면 전체 반응 과정에서 열이 방출되는지 열이 흡수되는지 여부를 알 수 있다. 반응물이 더 안정한 경우에는 열의 흡수 Endothermic가 생성물이 더 안정한 경우에는 열의 방출 Exothermic이 수반된다. 에너지 다이어그램으로 표현하면 다음과 같다.



전이상태의 안정도가 얼마나 되는지 전이상태인 화합물을 분리하여 분석할 수 없으므로 전이상태의 안정도는 미루어 짐작하는 수밖에 없다. 특히 **하몬드의 가설**에 따르면 반응물과 생성물의 안정도를 통하여 전이상태의 안정도를 추측할 수 있으며, 특히 흡열반응인 경우에는 생성물의 안정도와 전이상태의 안정도가 양의 상관관계를 가진다.

## 3) S<sub>N</sub>1 반응에서의 판단기준: 탄소양이온의 안정도

특히 S<sub>N</sub>1 반응의 속도결정단계는 첫 번째 단계이며, 이 단계의 반응물은 기질이며 생성물은 탄소양이온이다. 첫 단계는 상술한 바와 같이 반드시 열의 흡수가 수반되어야 하므로 이 단계의 전이상태가 얼마나 안정한지 여부는 하몬드 가설에 따라서 생성물인 탄소양이온의 안정도를 토대로 미루어 짐작할 수 있다. 중간체인 탄소양이온이 안정할수록 전이상태도 안정하다.



<sup>3</sup> 하몬드 가설의 의의이다.

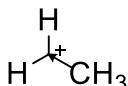
#### 4) 탄소양이온이 안정한 이유<sup>4</sup>

탄소양이온이 안정한 이유는 유발효과에서 찾을 수 있다. Methyl 기의 혼성정도는  $sp^3$ 인 반면에 탄소양이온의 혼성정도는  $sp^2$ 이다. 이는 탄소양이온의 s-character가 Methyl 기에 비하여 더 크다는 것을 말하며, 또한 탄소양이온이 전자를 더 잘 안정화 시킨다는 것을 의미한다. 달리 얘기하자면, 탄소양이온의 전기음성도가 Methyl 기에 비하여 더 크다. 따라서 탄소양이온은 Methyl 기로부터 전자를 얻어 안정화 되며, Methyl 기가 많이 연결되어 있으면 있을수록 그 정도는 더 크다. 반면 수소의 경우 s orbital만 존재하여 이와 같은 전자의 비편재화를 기대하기 어렵다.

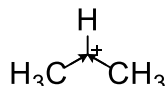
Methyl Cation(**Least**)



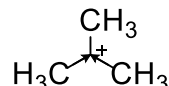
1° Carbocation



2° Carbocation



3° Carbocation(**Most**)



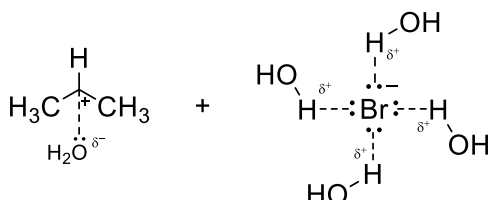
#### (2) 이탈기 능력

약한 염기일수록 좋은 이탈기이다. 염기도가 낮을수록 (-) 전하를 잘 안정화 시킬 수 있다는 것을 의미하기 때문이다. 달리 말하면 새로운 전자쌍을 포함한 채 이탈하여도 이탈기가 크게 불안정해지 않는다고 볼 수 있다. 이 관점 또한 중간체의 안정도로부터 미루어 전이상태의 안정도를 추측하는 방식과 궤를 같이한다.

#### (3) 용매조건: 양성자성 용매

양이온을 특히 잘 안정화 시키는 비양성자성 용매와는 달리 **양성자성 용매는 음이온과 양이온 모두 효과적으로 안정화** 시킨다. 가령 물에 의한 탄소양이온과 이탈기의 안정화는 아래와 같이 표현될 수 있다.

양성자성 용매에 의한 안정화



특히 유전상수(Dielectric Constant)가 큰 용매<sup>5</sup>일수록  $S_N1$  반응이 빠르게 일어난다. 양전하가 잘 안정화되기 때문이다. 가령 가장 유전상수가 큰 용매인 물의 비율을 높이면 높일수록  $S_N1$  속도가 아래와 같이 더 빨라진다.

	$3^\circ \text{ Halide} + \text{ROH} \rightarrow 3^\circ \text{ Alcohol(or Ether)} + \text{HX}$			
용매의 종류	EtOH	EtOH(60)/ <b>H<sub>2</sub>O(40)</b>	EtOH(20)/ <b>H<sub>2</sub>O(80)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
상대적인 반응속도	1	$1 \times 10^2$	$1.5 \times 10^4$	$1 \times 10^5$

<sup>4</sup> 실제 가장 중요한 이유는 분자내 오비탈  $\sigma_{\text{CH}}$ 와 vacant p orbital 간의 상호작용에 의한 안정화이다.

<sup>5</sup> 유전상수는 전하를 분산시키는 능력을 의미한다. 유전상수가 큰 용매일수록 탄소양이온이나 이탈기가 가진 전하를 효과적으로 분산시켜 양전하와 음전하 사이의 상호작용이 일어나는 것을 방해한다. 대표적인 유전상수 값은 다음과 같다. **물(80)** > 포름산(59) > DMSO(49) > MeOH(33) > Acetone(21) > 아세트산(6)