

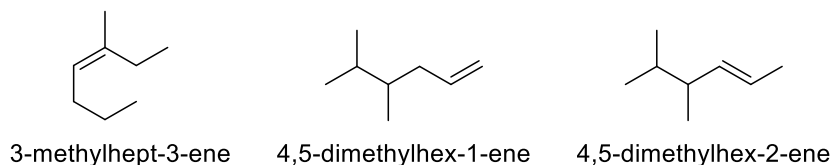
II. 알켄^{Alkene}과 알카인^{Alkyne}의 화학 1

1. 알켄과 알카인의 명명법
2. 알켄의 물리적 성질
3. 알켄의 기타 제법들
4. 친전자성 첨가반응^{Electrophilic Addition} 1

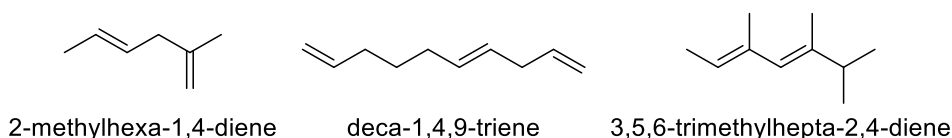
1. 알켄과 알카인의 명명법

(1) 주사슬의 특정 및 번호부여

알켄에 비하여 우선순위가 높은 치환기가 없는 경우에는 이중결합을 모두 포함하는 사슬을 주사슬로 선정한다. 주사슬의 번호는 원칙적으로 알켄의 숫자가 작아지는 방향으로 부여한다. 본래 Alk-**ane**으로 끝나던 Alk-**ene**으로 바꿔준다. 알켄의 위치 특정이 필요한 경우에는 Ene 앞에 숫자를 붙여준다.

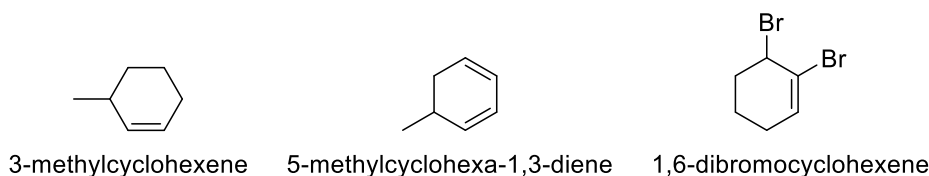


이중결합이 두 개 이상인 경우에는 알켄의 앞부분을 나타내는 숫자가 최대한 작아질 수 있도록 숫자를 배정한다. 메틸기의 숫자가 작아지는지 여부는 판단의 기준이 아니다.



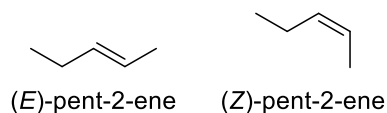
(2) 고리형 알켄의 경우

고리형 알켄도 마찬가지로 알켄에 작은 숫자가 배정될 수 있도록 한다. 다만, 알켄의 동일 치환기가 여럿 치환된 경우에는 치환기의 숫자가 최대한 작아질 수 있게끔 한다.

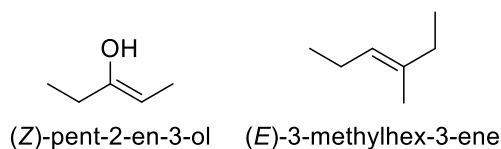


(3) 입체화학의 표시

치환기가 이중결합을 기준으로 같은 방향에 있으며 Cis(혹은 Z) 반대 방향에 있으면 Trans(혹은 E) 알켄으로 명명한다. Cis isomer와 Trans isomer는 서로 부분입체이성질체 관계에 있다.



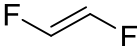
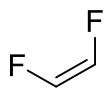
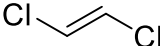
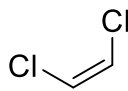
만일 이중결합에 치환기가 여러 개 치환되어 있다면, (R)-(S) 배위를 판단하던 것과 동일한 방식을 사용하여 우선순위를 부여하고, 우선순위가 높은 치환기가 이중결합을 기준으로 같은 방향에 있다면 (Z)-알켄 반대 방향에 있다면 (E)-알켄이라고 명명한다. 페이지 | 2



2. 알켄의 물리적 성질

(1) 알켄의 끓는점과 녹는점

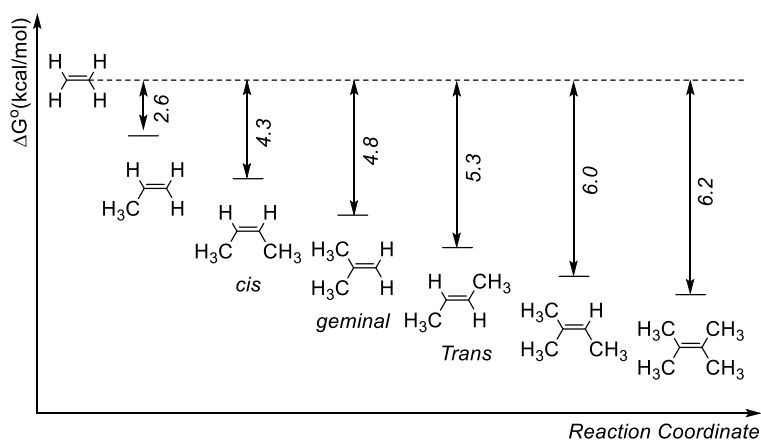
일반원칙은 알케인과 같다. 사슬이 길어지면 길어질수록, 표면적이 넓으면 넓을수록 끓는점과 녹는점이 증가하게 된다. 그 외에 추가로, 알켄의 끓는점은 Cis 알켄이 trans 알켄에 비하여 미세하게나마 더 높다는 점이 특별하다. 이는 Cis 알켄의 극성이 더 크기 때문이다.

화합물의 구조식				
끓는점	-42°C	-20°C	48°C	60°C
녹는점	-	-	-49°C	-81°C

반면에 녹는점은 결정격자의 조밀함을 추가로 고려할 필요가 있으며, Trans 알켄이 더 조밀하게 쌓일 수 있는 구조이므로 더 높은 녹는점을 가진다.

(2) 알켄의 상대적인 안정도 (완전 연소열 비교)

이중결합에 치환기가 늘어나면 늘어날수록 알켄의 안정도가 증가하게 된다. 이는 전술한 바와 같이 전자가 비편재화 되기 때문이다.¹



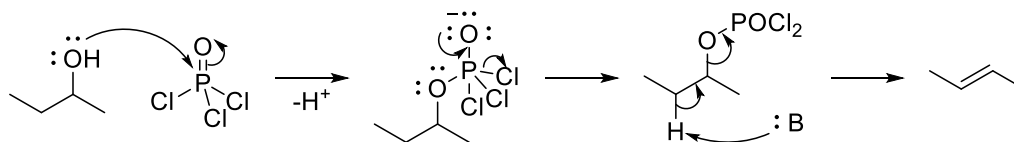
¹ 오비탈의 겹침 측면에서 보았을 때는 이중결합의 π_{CC} 결합과 σ_{CH} 결합 사이의 상호작용에 의한 전자의 비편재화가 나타난다.

3. 알켄의 기타 제법들

(1) POCl₃를 활용한 탈수반응: **Anti-Elimination, Zaisev Product**

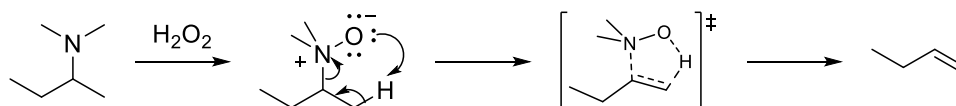
염기조건에서 POCl₃를 첨가하면, 알코올을 알켄으로 변환할 수 있다. E2 제거반응이 핵심적이다. 이 때 염기는 통상적으로 Pyridine을 사용하며, PO₂Cl₂은 좋은 이탈기 중 하나이다.

페이지 | 3



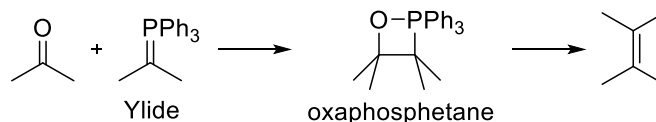
(2) Cope 제거반응: **Syn-Elimination, Hofmann Product**

삼치환 아민에 과산화수소(Hydrogen Peroxide(H₂O₂))를 처리하고 가열하면 알켄을 얻을 수 있다. 이 경우 일반적으로 Hofmann product가 주생성물이다. 전술한 제거 반응들이 Anti-제거반응에 속하는 반면 본 반응은 Syn-제거반응의 대표적인 예시이다. 자세한 이유^{입체화학} 등에 대해서는 후술하기로 한다.



(3) Wittig 반응: **Syn-Elimination**

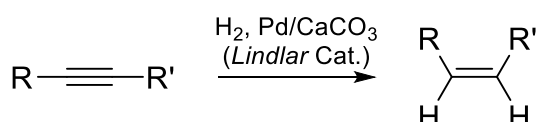
카르보닐(Carbonyl) 기와 Phosphorus Ylide를 활용하여 알켄을 만드는 반응이다. 이중결합을 도입하는데 흔하게 사용된다. 매우 강한 π_{PO} 결합($\approx 140\text{kcal/mol}$)이 형성된다는 점이 전체 반응을 이끄는 원동력(Driving Force)이다.



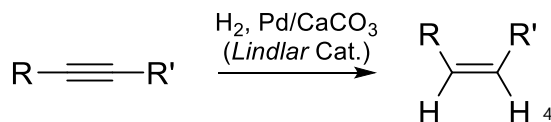
(4) 환원반응을 통한 알켄의 합성

알켄은 알카인에 비하여 이중결합의 수가 적으므로 알카인을 환원²하여 알켄을 얻을 수 있다. 대부분의 환원 반응 시에는 금속촉매가 사용되며, 크게 Cis-알켄이 만들어지는 반응과 Trans-알켄이 만들어지는 반응으로 나뉜다.

Cis-알켄의 합성(Syn-addition) 예시³



Trans-알켄의 합성(Anti-Addition) 예시



² 새로이 산소와 결합을 형성하면 산화, 반대로 새로이 수소와 결합을 형성하면 환원이라고 한다.

³ 일반적으로 Pd, Pt, Ni 등의 금속 촉매를 사용한다.

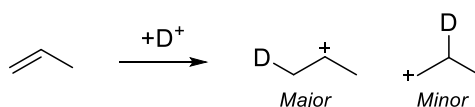
⁴ 달리 용해된 금속 환원법(Dissolving metal reduction)이라고 한다.

4. 친전자성 첨가반응 Electrophilic Addition 1

(1) 친전자성 첨가반응의 대원칙: 마르코프니코프 규칙 Markovnikov's rule

마르코프니코프 규칙은 알켄에 양성자가 첨가될 시, 더 안정한 탄소양이온이 형성되는 방향으로 첨가됨을 의미한다. 반응자리 선택성의 일례이다. 만일 아래와 같이 중수소 양이온을 첨가하면 더 안정한 2차 탄소양이온이 생성되는 경로가 주반응경로이다.

페이지 | 4

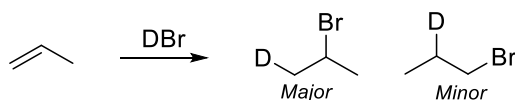


통상적으로 알켄에 산을 첨가하기 위해 강산이 사용되며 가열이 요구된다. 흡열반응이라는 전제 하에 Hammond 가설에 따라서 더 안정한 탄소양이온이 형성되는 반응이 더 빠르다는 추론이 가능하다. 더 나아가서 첨가 반응이 여러 단계에 걸쳐 일어날 때에는 산의 첨가 단계가 속도결정단계인 경우가 일반적이다.

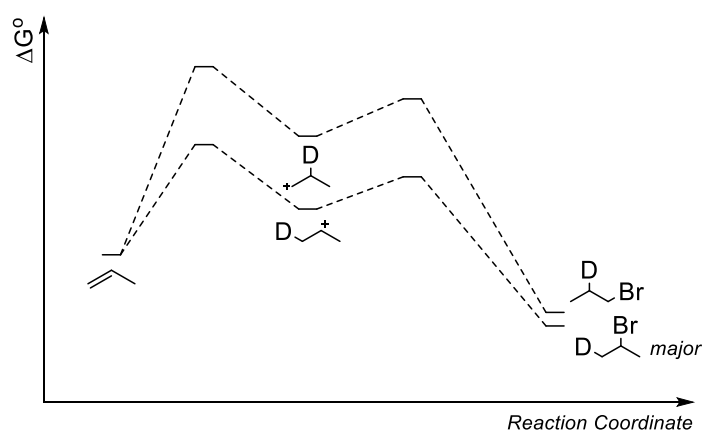
(2) HX의 첨가반응

1) HX 첨가반응의 개요

친전자성 첨가반응의 가장 대표적인 예시가 바로 HCl과 같은 Hydrogen Halide를 첨가하는 반응이다. 가령 알켄에 HBr을 처리하면 아래와 같은 반응이 진행된다. 이 반응을 이해하기 위해서는 전제로, i) HBr이 강산이라는 점과 ii) Br가 좋은 친핵체라는 점을 기억할 필요가 있다.

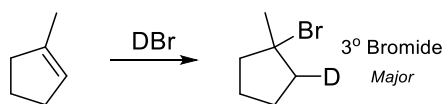


반응은 크게 두 단계로 나뉘며, 산이 첨가되는 첫 단계가 바로 속도결정단계이다. 에너지 다이어그램으로 표시하면 다음과 같다.

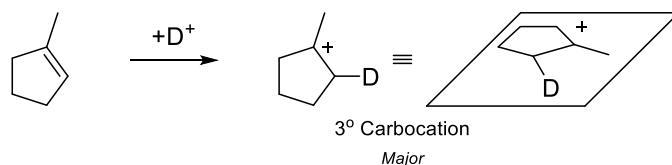


2) 위치선택성(O) 및 입체선택성(X)

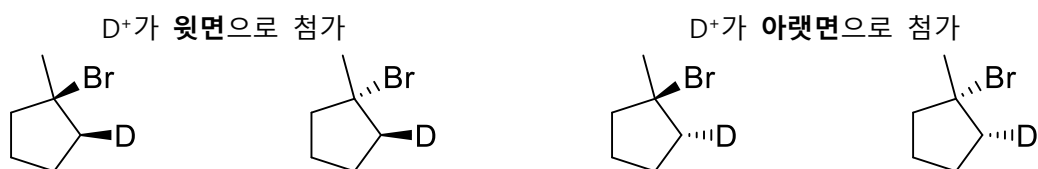
결국, 상술한 바에 따르면 알켄에 HX 첨가 시 마르코프니코프 규칙에 따라 다치환 할라이드가 주로 형성된다는 것이 하나의 결론이다. 이는 고리화합물의 경우에도 예외가 아니다.



그러나 HX 첨가 시 입체선택성은 이야기가 다르게 전개된다. 반응 중간체로 형성되는 탄소양이온은 위-아래면의 구분이 불가능한 입체구조를 가지며, 따라서 이후 Halide의 첨가반응은 선택성이 없이 진행된다. 즉, 부분입체이성질체 간의 선택성이 나타나지 않으므로 입체선택성이 없는 반응이다.

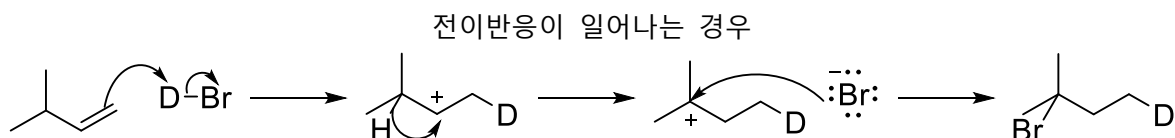


*D*Br 첨가시 얻을 수 있는 입체이성질체들

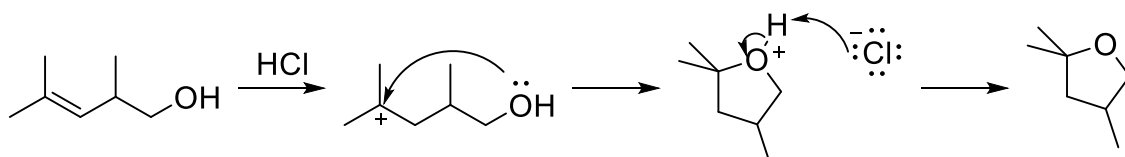


3) X의 첨가와 경쟁하는 반응들

첨가 반응 시에 특히 **탄소 양이온을 경유**하여야 한다는 점이 문제된다. S_N1 이나 $E1$ 반응에서와 마찬가지로 i) 원하지 않는 전이반응이 일어날 수 있으며, ii) 탄소양이온과 분자 내에 존재하는 친핵체가 먼저 반응하여 분자내 고리화 반응이 일어날 수 있다.



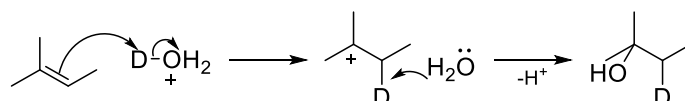
분자내 고리반응이 일어나는 경우



(3) 히드록시 기Hydroxyl group의 도입

1) 가장 쉬운 방식: H_3O^+ 의 첨가

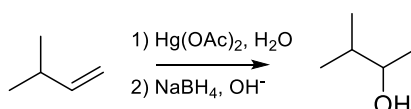
수소화 할라이드와 같은 방식으로 -OH 기를 기질에 첨가할 수 있다. 알켄에 H_3O^+ 를 넣어주는 것이 가장 기초적인 방식이다. 메커니즘은 아래와 같다.



이 반응의 예상되는 문제점도 HX의 첨가반응과 동일하다. 탄소양이온이 중간체로 만들어지므로 i) 전이반응과 ii) 분자내 반응이 일어날 수 있다. 특히 히드록시 기의 도입 측면에서 전이반응이 일어난다는 점이 큰 문제였으므로, 대안을 고민해볼 필요가 있었다.

2) 옥시수은화-탈수은화 반응 *Oxymercuration-Demercuration reaction: Markovnikov Product*

수은Hg를 활용하여 OH기를 도입하는 고전적인 방식이 있다. 이 반응은 수율이 좋으며 Markovnikov 생성물이 주생성물이다. 반응조건은 아래와 같다.



3) 수소화붕소첨가-산화반응 *Hydroboration-Oxidation reaction: Anti-Markovnikov Product*

옥시수은화-탈수은화 반응과는 정반대로 OH기를 차수가 낮은 탄소자리에 치환하는 방식이다. 즉, Anti-Markovnikov 생성물이 주생성물이다. 반응조건은 아래와 같다.

