

I. 알켄과 알칸인의 화학 2

친전자성 첨가반응 - Hydroxyl group의 위치선택적 도입

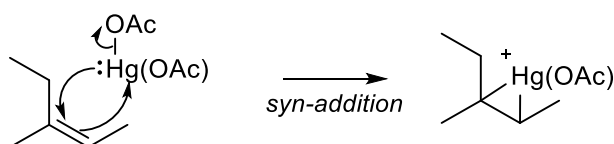
1. Hydroxyl group의 위치선택적 도입
2. Cyclobromonium Ion의 형성 및 반응

페이지 | 1

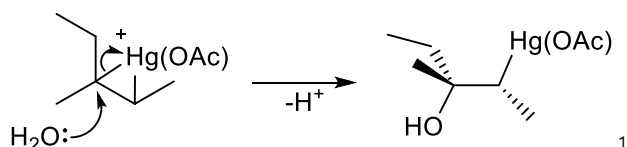
1. 옥시수은화-탈수은화반응 Oxymercuration-Demercuration: Markovnikov Product

(1) 반응 메커니즘 일반

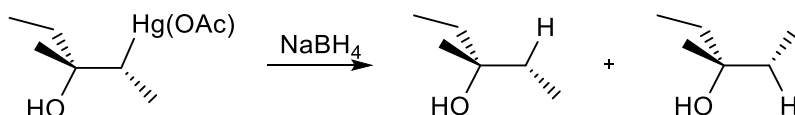
옥시수은화 반응의 시작은 알켄에 HX를 첨가하는 반응과 유사하다. 알켄이 가진 풍부한 전자가 수은에 공여되면서 반응이 시작된다. HX의 첨가반응과 다른 점은 수은도 전자가 풍부하여 탄소양이온이 형성될 수도 없이 삼각고리가 곧장 형성된다는 점이다. 즉 옥시수은화 반응에서 알켄이 전자를 공유하는 것과 수은이 전자를 공여하는 일이 동시에 진행된다. 달리 얘기하자면 삼각고리 형성은 동시에 일어나는 반응 Concerted reaction 이다.



이후 물이 삼각고리에 첨가되면서 고리가 깨지게 된다. 물 첨가 반응의 자세한 위치선택성에 대해서는 후술한다..



옥시수은화 반응이 충분히 완료된 이후에 NaBH_4 (약한 환원제)를 첨가해주면 $\text{Hg}(\text{OAc})$ 가 이탈하고 그 자리를 -H 가 차지하게 된다. 다만 이 반응은 입체선택성이 좋지 않은 반응으로 알려져 있다.

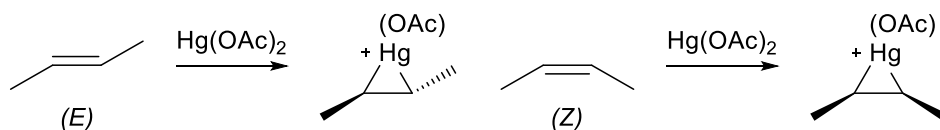


(2) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 의 입체특이적 첨가반응: Syn-Addition

상술한 바와 같이 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 는 알켄과 반응하여 동일면(Syn-Addition)에서 한번에 고리를 형성한다. 이는 아래와 같이 출발물질의 입체화학이 그대로 보존되어야 함을 의미한다. 이는 탄소양이온 중간

¹ 표시된 화합물의 거울상 이성질체도 동량으로 얻을 수 있다(Racemate). $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 의 첨가반응시 알켄의 윗면과 아랫면을 구별할 수 없기 때문이다.

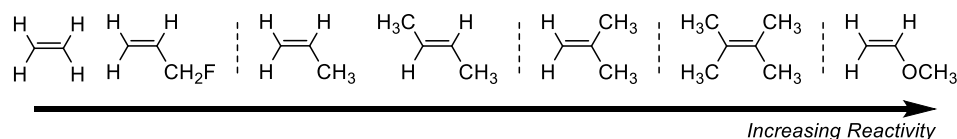
체가 형성되는 반응에서는 관찰되지 않는 특성 중 하나이다.



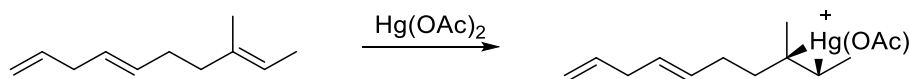
반응중간체로 탄소양이온이 형성되지 않으므로, H_3O^+ 를 사용할 시에 가장 큰 문제점인 전이반응을 미연에 방지할 수 있다.

(3) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 첨가의 반응자리 선택성

상기 메커니즘에서 전체 반응속도를 결정짓는 Electron-pushing은 바로 알켄에서 시작하여 수에 도달하는 pushing이다. 알켄이 얼마나 전자를 잘 공여하는지에 따라서 전체 반응의 속도가 결정된다. 따라서 복수의 알켄이 동시에 존재하여 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 의 첨가자리가 문제되는 경우에는 알켄에 얼마나 전자가 풍부한지를 기준으로 상대적인 반응속도를 결정할 수 있다. 일반적으로 다치환 알케일수록 반응성이 더 좋다².



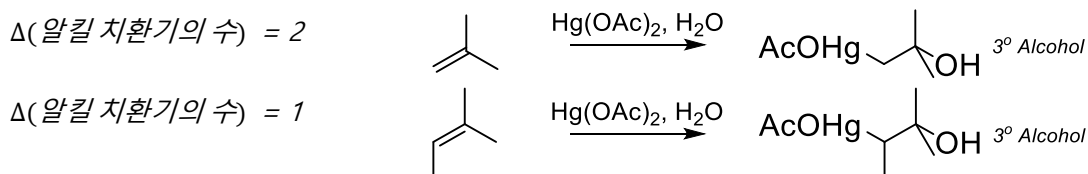
그런 즉, 아래와 같은 화합물의 경우에는 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 의 첨가 반응에 있어서 반응자리 선택성을 확
인할 수 있다. 공명구조를 통하여 알켄이 활성화될 수 있는 경우에는 그렇지 아니한 경우에 비하
여 월등히 반응성이 좋다³.



(4) H₂O의 반응자리 선택성: *Coulombic interaction*

옥시수은화 반응의 두 번째 단계인 H_2O 첨가 단계에서도 위치 선택성이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 특히 알킬기가 하나라도 더 치환된 자리에 선택적으로 첨가되는 경향성을 보인다. 즉, Markovnikov product가 주생성물이 되는 것이다.

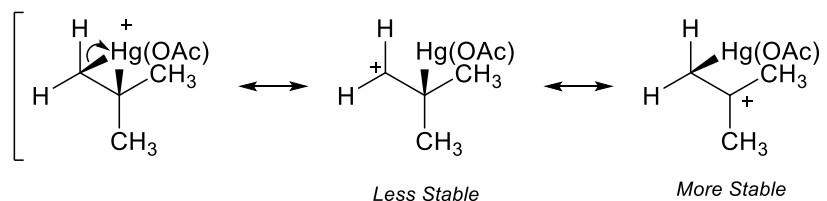
반응자리 선택성의 예시



2 가령 메틸기가 치환된 경우에는 메틸기의 전자가 이중결합으로 비편재된다. 따라서 이중결합만을 본다면 전자밀도가 증가한 결과가 되며, 이는 이중결합의 반응성 증가로 이어진다. 여기서 주의해야 할 점은, 분자 전체의 전자는 비편재되므로 분자의 열적 안정도 자체는 증가한다는 점이다. 즉, 반응성은 알켄에 전자가 얼마나 편재된 지가 판단기준이고, 안정도는 분자 전체의 전자가 얼마나 비편재된 지가 판단 기준이다.

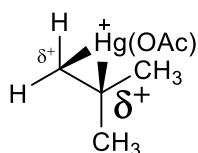
³ 상대적인 반응속도가 4치환 알켄의 10^6 배 빠르다.

H₂O의 첨가자리를 결정함에 있어서 전제로 수은 양이온(Mercurinium Ion)의 구조를 고려할 필요가 있다. 수은은 자신이 가진 (+) 전하를 분산하고자 하는데, 그 방식은 마치 공명구조를 통한 분산과 유사하다. 물론 단일결합이 깨지는 구조이므로 엄밀한 의미의 공명구조는 아니다.

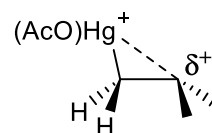


상술한 세 구조를 보면 마치 수은이 가진 양전하를 인접한 탄소들이 나누어 분산하는 것처럼 보인다. 그리고 실제로 고리-수은양이온의 양전하는 고리를 구성하는 탄소들에 분산된다. 또한 (마치 공명구조처럼) 더 안정한 구조일수록 실제 구조에 대한 기여도가 큰데, **상기 여러 구조 중 메틸기가 다치환된 탄소에 양이온이 위치하는 것이 메틸기가 덜치환된 탄소에 양이온이 위치하는 것에 비하여 상대적으로 안정한 형태이다.** 따라서 수은양이온의 전하 배치는 거칠게 표현하면 아래와 같다.

수은 양이온의 전하 배치



수은 양이온의 실제 구조

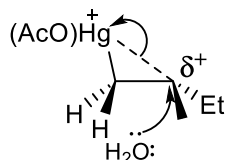


이 때, 수은과 탄소에 위치한 양전하는 서로 간 반발하여 결과적으로 수은-탄소의 단일결합이 부분적으로 끊어지게 만든다. 탄소에 위치한 양전하의 크기가 크면 클수록 단일결합이 끊어지는 정도도 커진다⁴. 이후 친핵체인 H₂O는 사실상 이미 결합 중 하나가 끊어지기 직전인 탄소를 공격하며 반응이 완료된다.

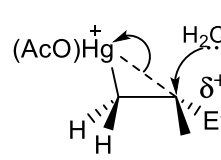
(5) H₂O의 입체특이적 첨가: Backside Attack

H₂O의 첨가단계는 조금 더 세세하게 살펴보았을 시에 입체특이적으로 진행된다. 이는 S_N2와 유사한 방식으로 반응이 진행되기 때문이다. 아직 탄소와 수은 사이의 결합이 완전히 끊어지기 전에 물이 첨가되는 것이므로 물은 반드시 아래와 같이 **후면공격을 진행하여야만 한다.**

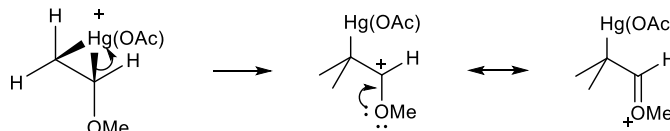
후면공격 (O)



전면공격 (X)



⁴ 따라서 심지어 아래와 같이 공명구조를 그릴 수 있는 경우에는 단일결합이 준비했다는 듯이 끊어진다. 이 경우에는 입체특이적인 H₂O의 첨가가 문제 되지 않는다. S_N1과 유사하게 반응을 진행하기 때문이다.

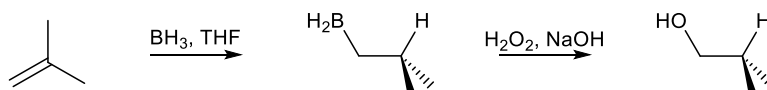


입체특이적인 반응의 결과, 우리는 특정 배위를 가지는 화합물만을 얻게 된다. 가령 상술한 화합물의 경우에는 H_2O 첨가 시 절대 배위가 (S)인 화합물만을 얻는다⁵.

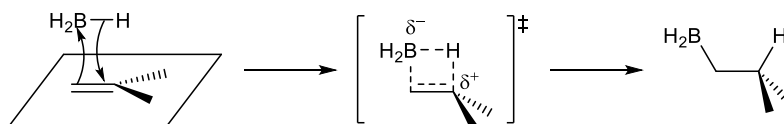
2. 수소화 붕소첨가-산화반응 Hydroboration-Oxidation: **Anti-Markovnikov Product**

(1) 반응 메커니즘 일반

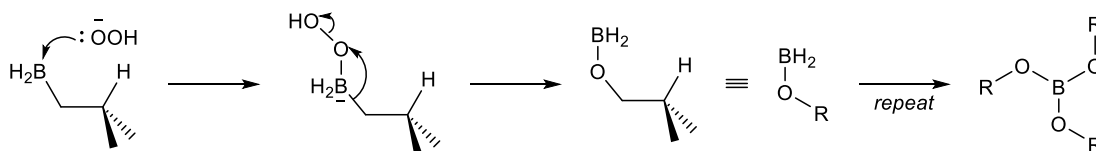
Lewis 산이라는 점에서 수은 Hg 과 붕소 B 는 매한가지이지만 붕소를 이용한 Hydroxyl group의 도입은 정반대의 반응자리 선택성을 보인다. 아래는 가장 간단한 형태의 반응 예시이다.



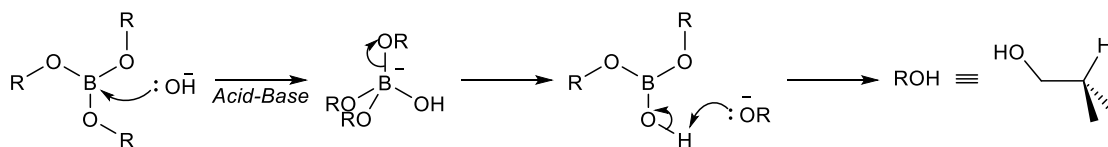
세부 메커니즘은 일반적으로 아래와 같이 진행된다. BH_3 의 첨가반응은 $Hg(OAc)_2$ 의 첨가반응과 마찬가지로 협동반응 Concerted Reaction의 일종이며, 협동반응의 결과 BH_2 와 H 가 동시에 동일면으로 첨가 Syn-addition된다⁶.



이 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 붕소와 산-염기반응을 진행한다. Lewis Acid인 붕소는 전자를 받아 (-) 전하를 띠게 되며, 추가로 분자내 전이반응이 일어난다. 이와 같은 반응이 일반적으로 3회 반복된다.



나머지 단계의 반응은 산-염기 반응의 반복에 해당한다. 메커니즘은 아래와 같다. 반응의 결과 상대적으로 **차수가 낮은 알코올**이 만들어진다. (**Anti-Markovnikov Product**)



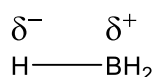
⁵ 다만 마찬가지로 $Hg(OAc)_2$ 이 반대면으로 첨가되는 경우에는 (R)-이성질체만을 얻을 것이라는 점에 주의할 필요가 있다. 결과적으로는 R과 S모두 얻게 되며, 이는 최종생성물이 특별한 이유가 없는 한 Racemate라는 것을 의미한다.

⁶ 이 경우에도 알켄의 윗면과 아랫면을 구별할 수 없으므로 라세미화가 일어난다.

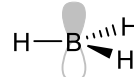
(2) Anti-Markovnikov 첨가가 일어나는 까닭

붕소의 특이한 점은 붕소가 수소보다 Electronegativity가 낮은 몇 안되는 원소중의 하나라는 점이다. 때문에 H-B 결합이 있을 때, (보편적인 경우와는 달리) H가 δ^- 를 띠고 B는 δ^+ 를 띤다. 게다가 독특하게도 B는 공유결합을 세 개 밖에 할 수 없으므로 비어 있는 p 오비탈이 하나 남는다. 이 비어 있는 p 오비탈의 존재로 인하여 BH_3 는 전자 받개 역할을 수행할 수 있으며, 실제로 좋은 Lewis 산이다.

부분 전하의 분포

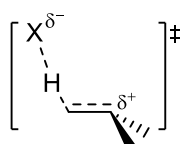


비어 있는 p 오비탈

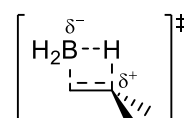


상기 특성을 종합하여 생각하였을 때, 통상의 HX 첨가반응과 달리 BH_3 첨가 시에는 H가 아니라 B가 전자를 받게 될 것임을 추측할 수 있다. 다음의 두 전이상태를 비교해보면, 결국 어떤 원자가 알켄으로부터 전자를 받을 것인지가 문제의 핵심임이라는 점이 드러난다.

HX의 첨가반응

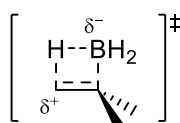


BH_3 의 첨가반응

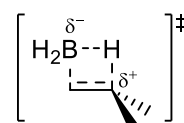


결론적으로, HX의 첨가반응에서도 나타나듯이 더 안정한 탄소 양이온을 만들 수 있는 반응이 선호된다. 아래의 두 경우를 비교해본다면, 어느 반응의 전이상태가 더 안정한지에 대해서 추측할 수 있다. **늘 그러하듯이 알킬기가 다치환된 탄소양이온을 닮을수록 더 안정하다!**

Markovnikov
(불안정한 전이상태)



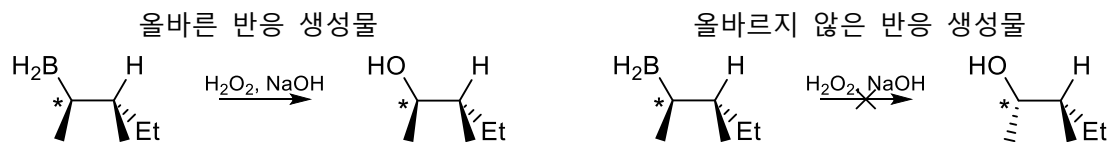
Anti-Markovnikov
(안정한 전이상태)



붕소가 치환된 자리에 최종적으로 Hydroxyl group이 치환될 것이므로 BH_3 사용시 차수가 낮은 알코올을 얻게 된다.

(3) Oxidation의 입체화학: 배위 유지 Retention of Configuration

산화단계의 입체화학에서 특히 중요한 점은 산화반응에 의하여 Hydroxyl group이 첨가되더라도 기질의 입체화학은 그대로 유지된다는 점이다. 아래의 반응개요에서 나타나는 바와 같이 * 표시된 자리에서 메틸기의 배향은 산화 단계를 거치더라도 변함이 없다. 이러한 상황을 배위가 유지된다고 한다.



배위가 유지되는 까닭은 산화단계의 메커니즘에서 찾을 수 있다. 특히 아래의 단계가 중요하다. 페이지 | 6

옥시수은화 반응의 경우에는 산소의 도입 시 물의 후면공격이 요구된다. 이와 달리 아래의 산화 반응에서는 기질에 산소를 도입하기 위하여 기질로의 후면공격이 요구되는 것은 아니다.

