

## II. 알켄과 알칸인의 화학 2

### 친전자성 첨가반응 – 삼각고리 형성반응 및 산화반응

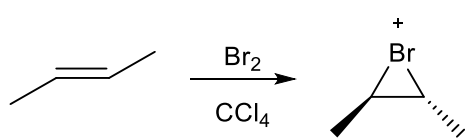
1. Halogen의 첨가반응
2. 에폭시화 반응<sub>Epoxydation</sub>
3. 카벤<sub>Carbene</sub>과 카베노이드<sub>Carbenoid</sub>의 반응

#### 1. Halogen의 첨가반응

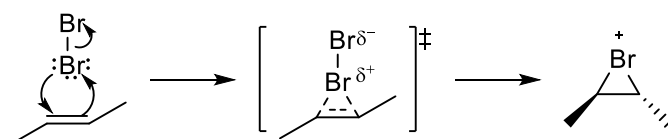
##### (1) 첨가반응 메커니즘 일반

Halogen( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ )의 첨가반응은 본질적으로 수은첨가반응과 맥락이 같다. 알켄에서 시작된 Electron-pushing이 알켄으로까지 돌아와 우선적으로 삼각고리가 형성된다. 수은의 첨가반응과 마찬가지로 협동 반응<sub>Concerted reaction</sub>이며, 동일면 첨가<sub>Syn-Addition</sub>의 결과 출발물질의 입체화학이 고리 형성 단계에서 유지된다. 통상적으로 이 반응에는 무극성 유기 용매를 사용하는데, 이는 무극성인 Halogen을 잘 녹이기 위함이다. 아래는 범용적으로 사용되는  $\text{Br}_2$ 의 첨가반응의 첫 단계이다.

##### Cyclobromonium 형성 단계의 개요

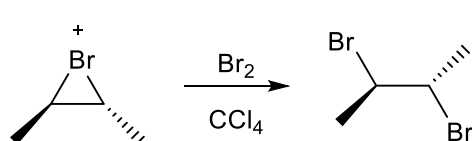


##### Cyclobromonium 형성 단계의 메커니즘

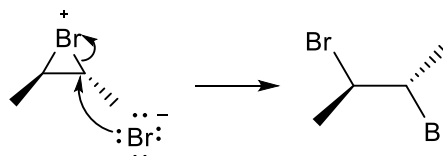


Cyclobromonium Ion은 반응계를 부유하게 된  $\text{Br}^-$  Bromide와 곧장 추가 반응을 진행하게 된다. 방식은 아래와 같다. 옥시수은화 반응에서도 관찰된 바와 같이 삼각고리가 깨지는 반응으로서 후면공격이 요구된다. 후면공격의 결과 배위 반전<sub>Inversion of Configuration</sub>이 수반된다. 옥시수은화 반응과 마찬가지로 Anti-Addition의 예시에 해당<sup>1</sup>한다.

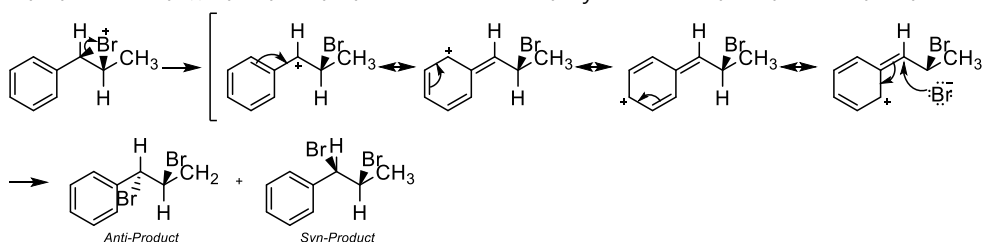
##### 고리 열림 단계의 개요



##### 고리 열림 단계의 메커니즘

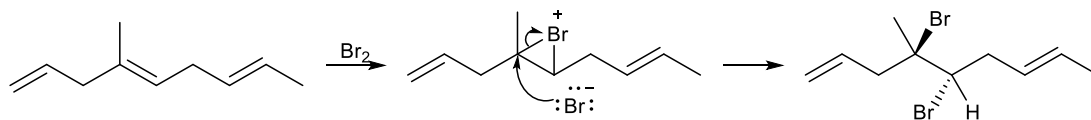


<sup>1</sup> 옥시수은화 반응과 마찬가지로 공명을 통한 양전하의 비편재가 가능한 경우에는 고리가 완전히 열리게 된다는 점을 주의할 필요가 있다. 이 경우에는 Anti-Product와 Syn-Product가 모두 만들어진다.



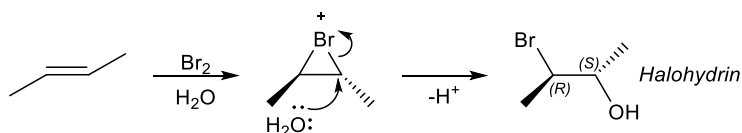
(2) 고리 열림 단계의 반응자리<sup>2</sup> 결정: *Coulombic Interaction*

알켄이 아래와 같이 비대칭적으로 생긴 경우에는 어느 탄소자리에 할라이드가 첨가되는지와 관련하여 선택성이 나타나게 된다. 옥시수은화 반응에 있어서 물이 첨가되는 단계와 마찬가지로 부분 양전하가 큰 탄소자리에서 반응이 진행된다. 아래는 반응자리 선택성을 나타내는 반응의 예시이다.

(3) H<sub>2</sub>O나 ROH 용매를 사용하는 경우: 할로 하이드린<sup>Halohydrin</sup>의 형성

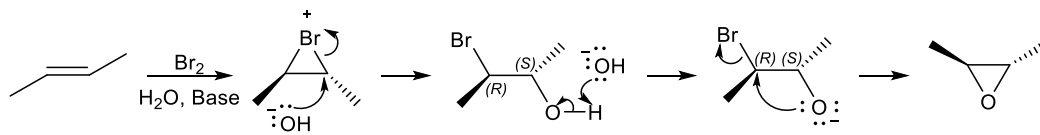
## 1) 산조건에서의 반응

만일 할로젠의 첨가 반응시에 유기용매가 아닌 물이나 알코올을 사용한다면 반응경로가 달라지게 된다. 과량의 물이 직접 고리에 첨가되는 반응이 진행되는데, 이 결과 만들어지는 화합물을 할로 하이드린이라고 칭한다.



## 2) 염기조건에서의 반응: Epoxide의 형성

할로 하이드린의 형성은 염기조건에서도 가능하다. 도리어 고리 열림 단계의 반응속도는 산조건에서 보다 염기조건에서 더 빠르다. 염기 조건에서는 물이 아닌 하이드록사이드(OH<sup>-</sup>)가 반응에 참여한다. 그러나 할로 하이드린을 만드는 것 자체가 목적인 경우에는 염기 조건에서 반응을 진행하는 것을 지양할 필요가 있는데, 이는 추가적인 분자내 반응이 가능하기 때문이다.

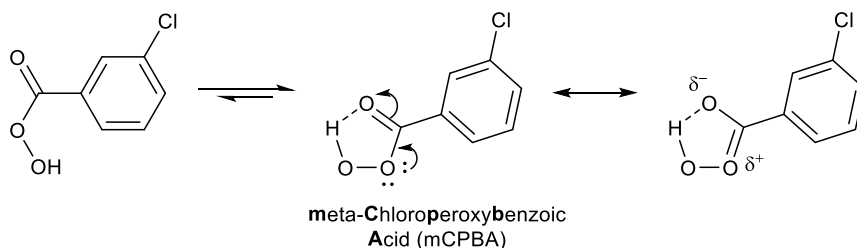
2. 에폭시화 반응<sup>Epoxidation</sup>

## (1) 반응의 메커니즘 일반

에폭시화 반응은 다중결합에 에폭사이드가 형성되는 반응을 칭한다. 에폭사이드는 산소가 포함된 삼각고리로 자연계에서 흔히 발견되는 작용기 중에 하나이며, 탄소 간의 결합 합성에 있어서 매우 중요한 역할을 수행한다. 에폭사이드는 흔히 다중결합에 과산<sup>Peroxyacid</sup>을 첨가하여 얻을 수 있다. 가장 범용적으로 사용되는 과산으로는 mCPBA가 있으며 그 구조는 아래와 같다.

<sup>2</sup> 여러 알켄이 존재하는 경우에는 옥시수은화 반응과 마찬가지로 가장 전자가 풍부한 알켄에서 할로젠의 첨가반응이 우선하여 진행된다.

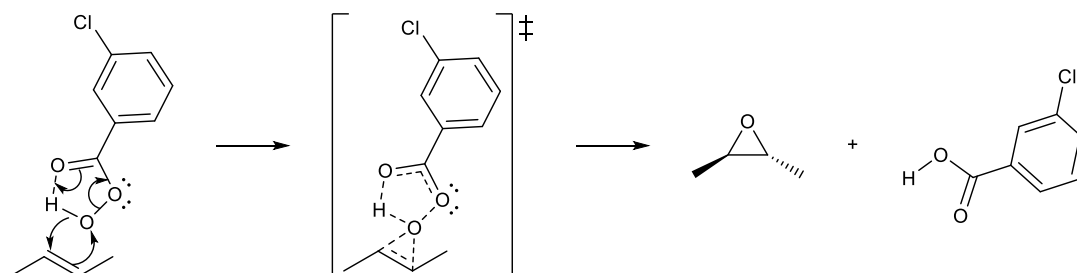
### 1) mCPBA의 구조, 특성



mCPBA는 특히 분자내 수소결합이 가능하다는 점이 특징적이다. 과산의 수소와 카르보닐 기의 산소 사이에 5각고리 분자내 수소결합이 형성된다. 이 수소결합에 의해서 mCPBA는 부분적으로 카르복시산(Carboxy acid)을 닮게 된다.

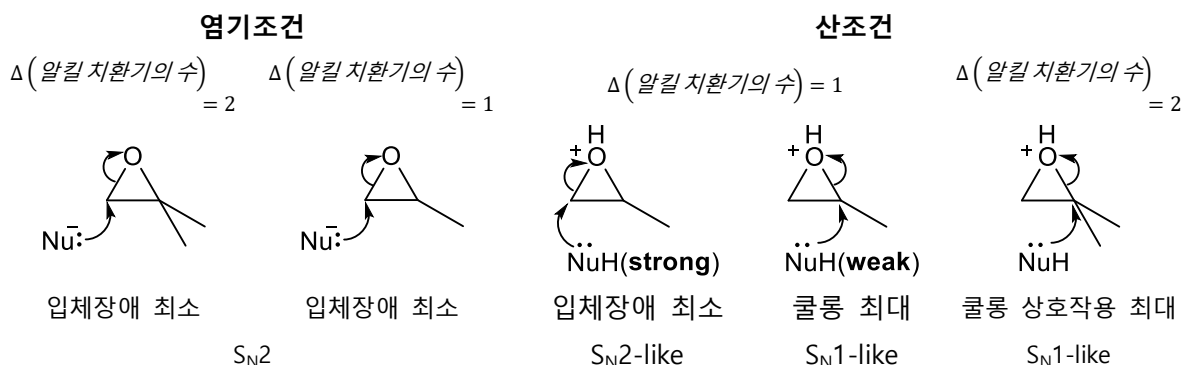
### 2) 첨가반응의 메커니즘

첨가반응의 메커니즘 상 나타나는 Electron-Pushing은 다소 복잡해 보이나, 그 본질은 동일하다. 옥시수산화 반응과 할로젠의 첨가 반응에서 그러했듯이 알켄이 얼마나 전자를 잘 공여할 수 있는지에 의해서 반응 자리가 결정되며, 삼각고리가 형성된다는 점에서 전자쌍이 동시에(Concerted) 한 평면(Syn-addition)에서 오고 간다.



### (2) Epoxide의 반응자리 결정: Coulombic Interaction V.S. Steric Hindrance

에폭사이드가 대칭적으로 생긴 경우에는 친핵체의 반응자리가 문제되지 않으나, 비대칭적으로 생긴 경우에는 논의가 조금 복잡하다.



친핵성 치환반응의 일종이라고 이해하였을 때, 염기조건에서는 이탈기가 워낙 좋지 않으므로 강한 친핵체 만이 반응을 진행할 수 있다. 이 강한 친핵체들은  $S_N2$  방식으로 치환되는데,  $S_N2$ 에서 반응자리를 결정하는 방식 또한 그대로 따른다. 즉, 입체장애가 적은 쪽으로 친핵체가 후면 공격

한다.

반면에 산조건에서는 친핵체의 (-) 전하가 상실되며, Epoxide에도 산이 첨가된다. 일종의 alkoxonium ion 상태가 되므로 염기조건에서 보다 이탈기의 능력이 훨씬 좋아진 상태이다. 따라서 반응은 전반적으로 S<sub>N</sub>1과 유사하게 진행된다. 부분양이온이 안정하면 안정할수록 반응이 더 빠르게 진행된다. 이는 염기 조건에서와는 달리 알킬기가 많이 치환된 자리일수록 친핵체에게 더 쉽게 공격당하는 것을 의미한다.

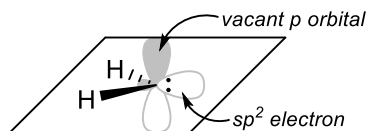
페이지 | 4

다만 알킬 치환기의 수가 하나밖에 차이 나지 않는 경우에는 부분양전하의 크기 차이가 충분하지 않고, 알킬 치환기에 의해서 유발되는 입체장애 차이도 크지 않으므로 친핵체의 성격까지 추가로 고려할 필요가 있다. S<sub>N</sub>2 반응을 잘 하는 친핵체(Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S 등등)은 입체장애의 영향을 더 크게 받아 알킬기가 조금 치환된 쪽에서 반응한다. 반대로 S<sub>N</sub>1 반응을 잘 하는 친핵체(ROH, H<sub>2</sub>O 등등)은 부분양전하의 안정도에 더 크게 영향 받아 알킬기가 많이 치환된 쪽에서 반응한다.

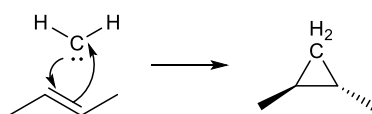
### 3. 카벤<sup>Carbene</sup>과 카베노이드<sup>Carbenoid</sup>의 반응

#### (1) 카벤<sup>Carbene</sup>의 형성 및 반응

카벤은 옥텟 규칙을 만족하지 못한 화합물로서 매우 반응성이 높다. 분자식이 주로 H<sub>2</sub>C 또는 X<sub>2</sub>C이며, 다중결합에 삼각고리를 도입하기 위하여 주로 사용된다. 카벤의 반응양상은 다른 첨가반응과 유사하나, 정확한 이해를 위해서는 카벤의 분자 오비탈을 살펴볼 필요가 있다. 카벤의 중심 탄소에는 비어 있는 오비탈과 공여될 수 있는 전자쌍이 함께 존재하는 꼴이다.

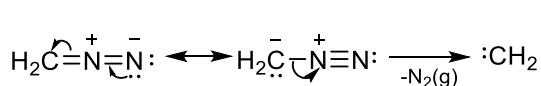


메커니즘은 아래와 같다. 이탈기가 없다는 점만 제외하면 본질적으로 전술한 고리형성 반응과 동일한 메커니즘이다.

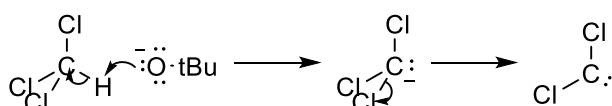


#### 대표적인 카벤의 준비 방식

다이아조메테인<sup>Diazomethane</sup>의 활용 (중성조건)



할로폼<sup>Haloform</sup>의 활용 (염기조건)



#### (2) Carbenoid의 형성 및 반응: Simmons-Smith reaction

마찬가지로 입체특이적(Syn-addition)인 협동 반응의 일종이다. 반응의 개요는 아래와 같다.

