

I. 알켄과 알카인의 화학 3

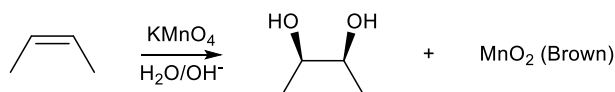
산화반응과 환원반응, 알카인의 반응

1. 알켄의 산화반응
2. 알켄의 환원반응
3. 알카인의 반응

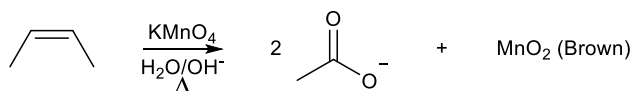
1. 알켄의 산화반응

(1) Vicinal diol의 합성_{1,2-diol}

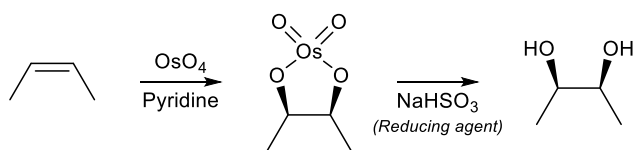
대표적인 산화제인 KMnO_4 를 사용하여 알켄을 산화시킬 수 있다. 적절한 조건을 유지하면 알켄은 Diol까지 산화된다. 대표적인 예시로 Baeyer test에 사용되는 방법이 있다. Baeyer test는 분자내에 다중결합이 존재하는지 확인하는 방식이다. 반응이 완결되면 용액의 색이 갈색으로 변화한다 (MnO_2).



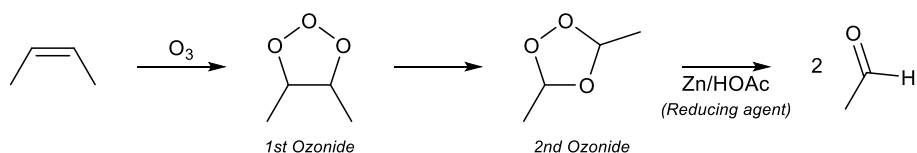
가열조건에서 KMnO_4 를 사용하면 Diol의 형성을 넘어서 추가적인 산화가 일어난다. 그 결과 다중결합이 산산히 해리된다. Diol의 형성이 목적이라면 KMnO_4 의 사용에는 항상 위험이 수반되는 셈이다.

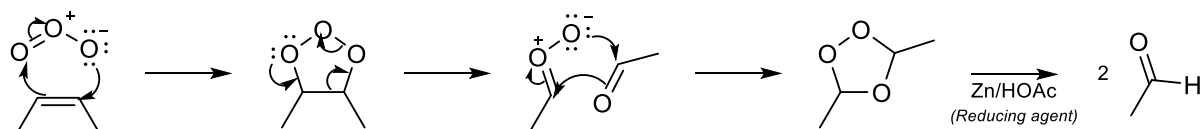


반면 OsO_4 (사산화 오스뮴_{Osmium Tetroxide})를 사용하면 Diol의 형성에서 반응을 멈출 수 있다. 다만 OsO_4 는 강한 독성을 가진 물질이며, 휘발성이 강하여 사용에 주의를 요한다.

(2) 카르보닐 기_{Carbonyl group}의 합성: 가오존 분해반응_{Ozonolysis}

알켄에서 곧바로 카르보닐 기를 도입하는 방법으로 가오존 분해반응이 있다. 알켄에 오존을 첨가한 뒤, 그 중간생성물을 환원시키면 결과적으로 카르보닐 기가 형성된다. 반응의 개요 및 상세한 메커니즘은 아래와 같다.

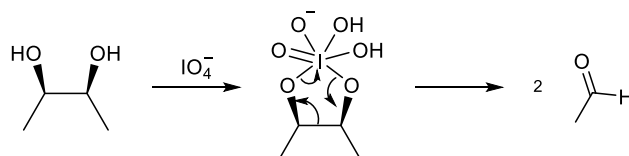




(3) Diol의 분해반응: IO_4^- 의 사용

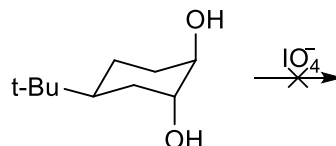
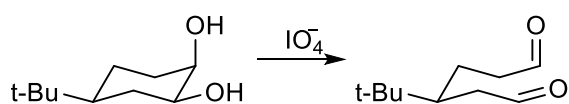
IO_4^- 를 사용하면 Diol을 카르보닐 기가 될 때까지 산화시킬 수 있다. 메커니즘은 가오존 분해반응과 유사한 면이 있다. 입체적으로 5각고리의 형성이 가능한 Syn-Diol만이 유의미하게 분해된다.

페이지 | 2



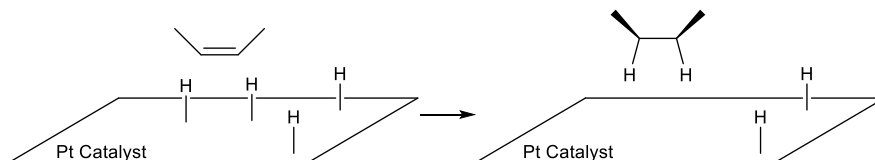
Syn-diol의 경우: 반응 O

Anti-diol의 경우: 반응 X



2. 알켄의 환원반응

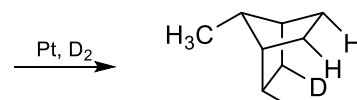
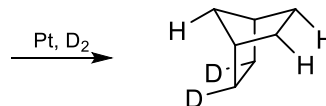
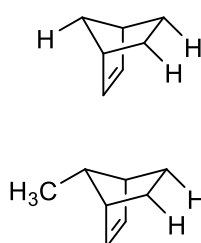
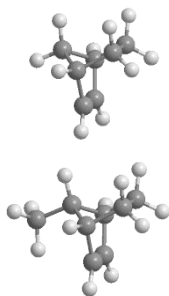
Pt, Pd, Ni등과 같은 금속 촉매¹와 H_2 를 함께 첨가하여 알켄Alkene을 알케인Alkane까지 환원시킬 수 있다. 알켄은 금속촉매의 표면에 붙어 있는 H와 새로이 결합을 형성하게 되며, 통상적으로 H는 Syn-Addition된다. 반응 예시는 아래와 같다.



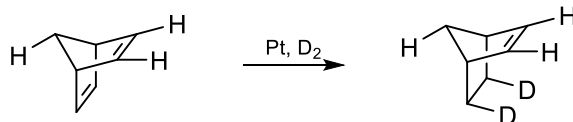
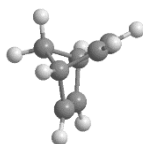
특히 알켄의 환원반응과 관련해서는 반응의 입체선택성이 문제된다. 촉매와의 접촉이 용이한 반응면일수록 환원반응이 더 빠르게 일어난다. 아래의 세 경우의 예시가 대표적이다.

출발물질의 입체구조

입체선택성의 예시

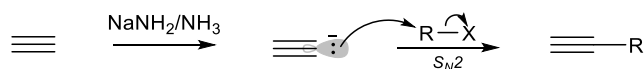


¹ 촉매와 기질의 상_{Phase}이 다른 경우로서 불균일 촉매_{Heterogeneous Catalyst}라고 부른다.



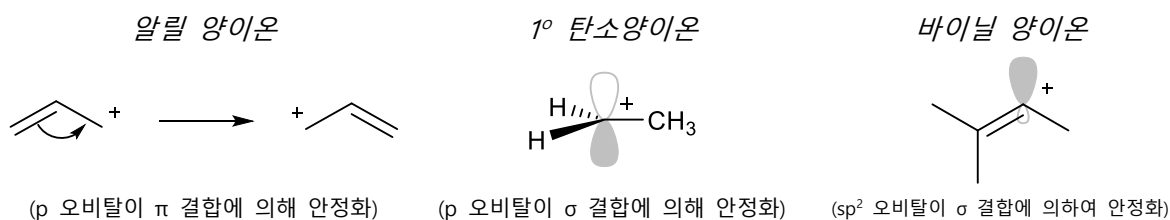
3. 알카인의 반응

(1) 알카인의 H는 비교적 pKa 값이 작은 편(≈ 25)이다. pKa가 낮은 까닭은 탄소의 s-성격이 50%에 달한다는 점에서 찾을 수 있다. 의미미하게 pKa 값이 작으므로 알케인이나 알켄과는 달리 알카인은 염기조건에서 친핵체로 사용되기도 한다. 아래의 예시를 살펴보자

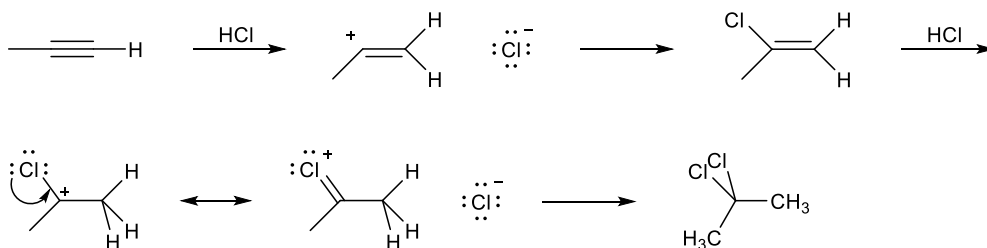


(2) 친전자성 첨가반응

알카인의 반응은 전반적으로 알켄과 유사하게 진행된다. 다만 반응중간체로 불안정한 Vinyl 양이온이 형성된다는 점에서 알켄에 비하여 반응성이 떨어진다. Vinyl 양이온은 다른 탄소양이온에 비하여 s-성격이 크므로 더 불안정하다.



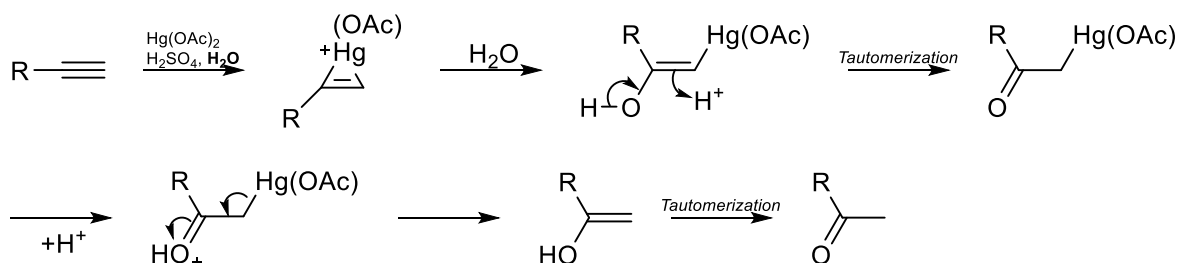
한편, 알카인에 HX 첨가 시 Germinal dihalo-생성물을 얻게 된다. 안정한 중간체의 형성이라는 대전제는 이 경우에도 동일하게 적용된다.



이 반응에 있어서 주의할 점으로는, i) 처음으로 HCl에 첨가 시에 더 안정한 탄소양이온(다치환 탄소 양이온)이 형성되며 ii) 추가로 HCl 첨가 시에 공명안정화에 의하여 탄소양이온이 안정화된다는 점 iii) 알카인보다 알켄의 반응성이 더 좋아 기질에 HCl이 1당량 첨가된 상태로 반응을 종결할 수 없다는 점이 있다. 더 안정한 탄소양이온이 형성되는 경로가 주반응경로라는 Markovnikov의 예측이 동일하게 적용되었다.

(3) 옥시수은화 반응

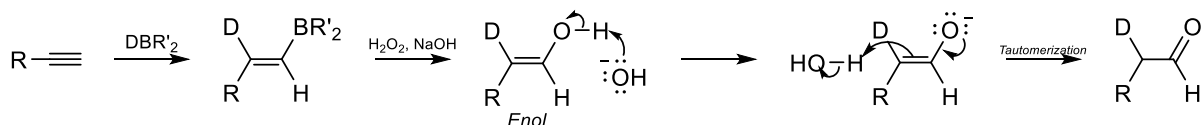
알카인도 알켄과 마찬가지로 수은과 반응하여 고리를 형성한다. 다만 추가적인 탈수은화는 필요하지 않다. **즉, 환원제를 넣어주지 않아도 된다.** 아래의 메커니즘은 토토머화를 다루고 있으므로 정확한 이해를 위해서는 카르보닐 기의 반응을 살펴볼 필요가 있다.



물의 첨가 위치를 결정하는 기준도 알켄에서의 반응과 동일하다. 다만 환원제가 없더라도 산 조건에서 수은의 제거가 용이하게 일어나는데 이와 같은 반응은 일종의 제거반응으로 이해할 수 있다. 반응결과 **케톤** Ketone이 만들어진다.

(4) 수소화 붕소 첨가 - 산화반응

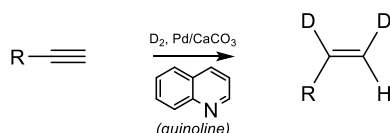
알카인도 알켄과 동일하게 수소화붕소 첨가반응을 진행한다. 알켄에서와 마찬가지로의 이유로 인하여 덜치환된 탄소 자리에 붕소가 첨가되며, 그 결과 Anti-Markovnikov 생성물을 얻을 수 있다. 수소화 붕소 첨가물에 과산화수소를 넣어주면 산화반응이 일어나며 결과적으로 알카인의 말단에 OH 기가 첨가된다. 말단에 형성된 En-ol은 토토머화를 겪으며 **알데하이드** Aldehyde가 된다.



(5) 알카인의 환원반응

1) Lindlar Catalyst: **삼중결합 → 이중결합, Syn-Addition**

일반적으로 알카인 Alkyne을 알케인 Alkane까지 환원시키는 다른 수소화 촉매들과는 달리³ Lindlar Catalyst는 선택적으로 알카인만을 알켄 Alkene까지 환원시킨다. 불균일 촉매의 일종인 Pd 촉매를 사용하므로 Syn-첨가라는 점은 동일하게 나타난다.

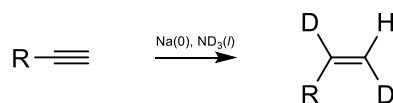


² 상당히 고난이도의 메커니즘 전개로서 사실상 첨가반응에서 나오는 단일 메커니즘 중 가장 어렵다고 할 수 있다.

³ 알켄의 반응성이 알카인 보다 더 좋아 중간에서 반응을 멈추기가 쉽지 않다.

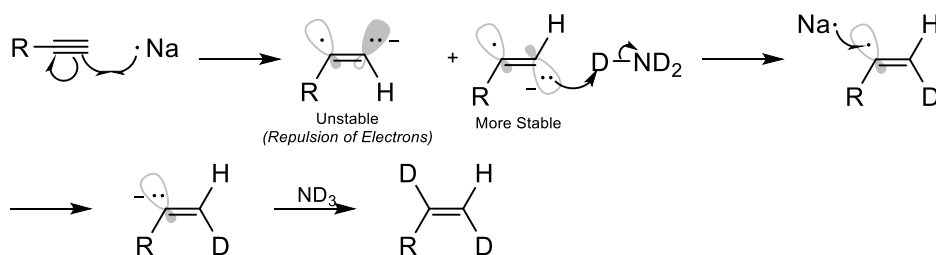
2) 용해된 금속 환원법 Dissolving metal reduction: **삼중결합 → 이중결합, Anti-Addition**

반응의 개요



페이지 | 5

반응의 세부 메커니즘



본 반응은 알칼리 금속이 옥텟 규칙을 만족하기 위하여 전자를 내놓으면서⁴ 시작한다. 전자를 받은 알카인은 Radical 음이온이 된다. 여러 라디칼 음이온 중에서 특히 라디칼과 음이온이 서로 Anti에 위치한 중간 생성물이 상대적으로 더 안정한데, 이는 전자 간의 반발이 최소화될 수 있기 때문⁵이다. 라디칼 음이온은 매우 반응성이 좋아 용매와 곧장 산-염기 반응을 진행한다. 두 번의 산염기 반응을 통하여 Anti-생성물이 **입체선택적**으로 얻어지게 된다.

⁴ 그러므로 알칼리 금속은 환원제로 사용된 셈이다.

⁵ 참고로, 다치환된 탄소에 양이온이 위치하는 것이 덜치환된 탄소에 양이온이 위치하는 것에 비하여 더 안정했던 것과 정반대로 다치환된 탄소에 음이온이 위치하는 것은 덜치환된 탄소에 음이온이 위치하는 것에 비하여 더 불안정하다.