

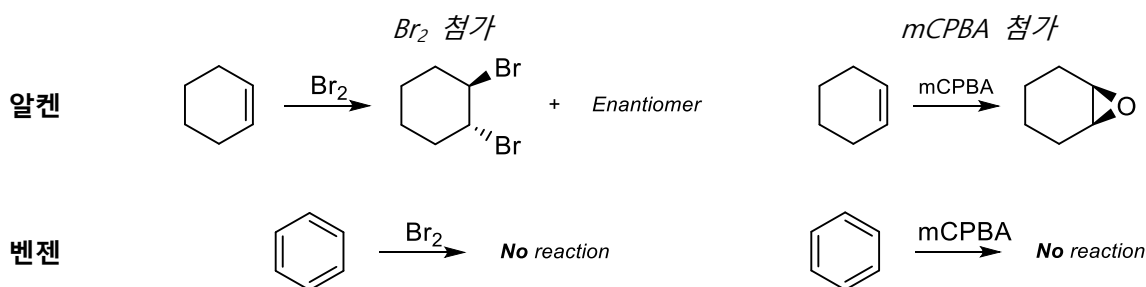
II. 방향족성 화합물의 화학 2

1. 친전자성 방향족 치환반응
2. 벤젠고리의 활성화: 반응자리 선택성
3. 벤젠고리의 반응

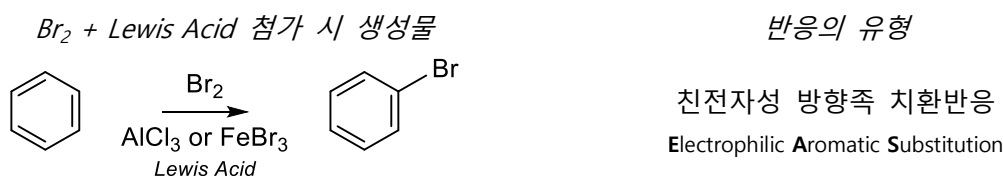
1. 친전자성 방향족 치환반응

(1) 알켄과의 차이점

방향족성을 가짐으로써 나타나는 가장 큰 차이점은 다른 아닌 화학반응 자체에서 찾을 수 있다. 방향족성의 안정성은 반응 양식에 있어서도 단순한 이중결합과는 아주 다른 반응이 진행되게 만든다. 비교를 명확히 하고자 Cyclohexene과 Benzene에 Br_2 내지는 Peroxyacid를 넣어주면 아래와 같은 차이점을 발견할 수 있다.



방향족성의 특별한 안정함에 방점을 두면, 동일한 반응조건임에도 벤젠의 전자는 알켄에 비하여 더 안정화되어 있어 알켄과 같이 친전자성 첨가반응을 하지 못한다는 점을 추론할 수 있다. 물론, 벤젠이 화학 반응에 참여하게 만드는 방법도 있다. 특히 Lewis Acid가 추가로 첨가된 조건에서 벤젠은 비로소 반응을 진행하게 된다. 그러나 이 때에도 친전자성 첨가반응과는 상이한 생성물을 얻게 된다.

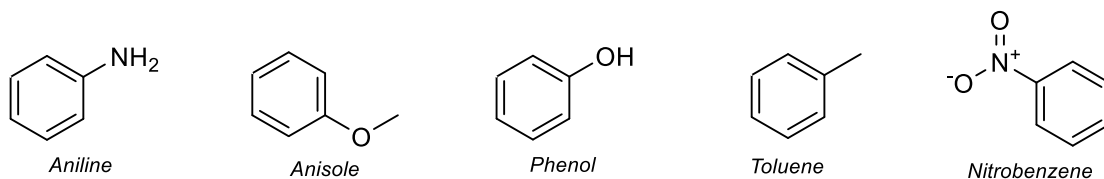


반응결과는 독특하게도 σ C-H 결합이 하나 끊어지고 마치 Br^- 이 치환반응을 진행한 것처럼 그 자리에 σ C-Br 결합이 새로이 생기게 된다. 친전자체인 Br_2 가 방향족성 고리와 반응하여 H를 치환한 것 같은 결과이므로 이러한 반응을 친전자성 방향족 치환반응(E.A.S.)이라고 칭한다.

(2) 명명법

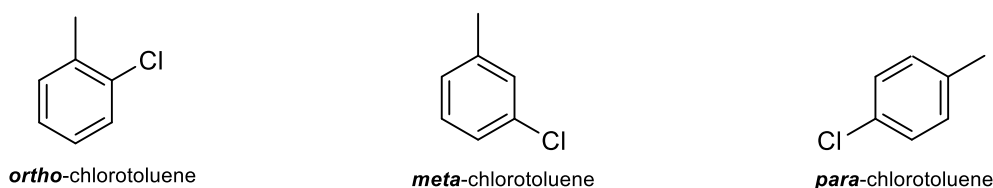
기본원칙은 알케인의 명명법과 같다. 추가로 벤젠고리의 명명에 있어서는 i) 관용명칭과 ii) 치환기의 위치 표시를 숙지해야 한다. 대표적인 관용명칭들은 아래와 같다.

대표적인 관용명칭들



치환기의 위치는 우선순위가 높은 치환기를 기준으로 하여 상대적인 위치가 어디인지를 기준으로 표시한다. 다만 숫자로 표시하는 경우보다 **ortho-, meta-, para-** 표시가 더 일반적이라는 점이 특별하다. 가령 Chlorotoluene의 구조 이성질체는 총 세 종류이다.

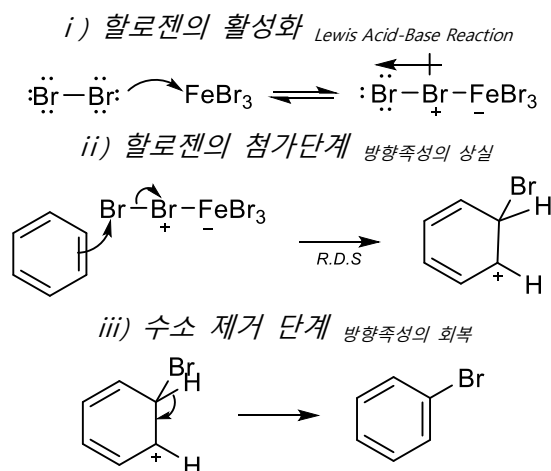
반응자리의 표시



(3) Halogenation

할로젠화 반응은 가장 간단한 E.A.S.이다. 통상적으로 Lewis Acid와 할로젠(X_2 , 할라이드가 아님)을 함께 넣어준다. Lewis Acid는 할로젠과 산-염기 반응을 하여 할로젠의 친전자성을 증대시키는 역할을 한다¹. Br의 첨가에 의하여 반응중간체로 Arenium Ion이 형성되는데, 방향족성을 상실하게 되었으므로 매우 불안정한 중간체이다. Arenium ion은 통상 곧장 양성자를 하나 잃으며 방향족성을 회복하게 된다². 대부분의 E.A.S는 친전자체의 활성화 → 친전자체의 첨가 → 수소양성자의 제거단계를 거친다.

할로젠화 반응의
메커니즘
Halogenation



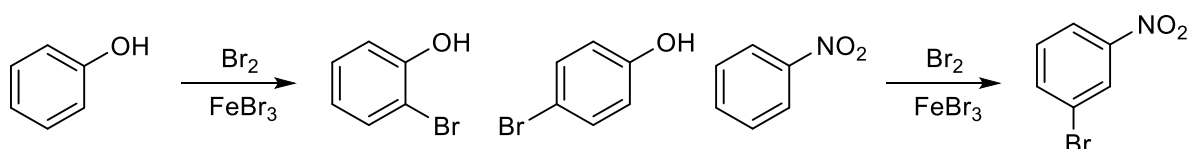
¹ 산 조건에서 친전자체(+)가 활성화되는 것은 보편적인 현상이다. 친핵체는 산조건에서 거의 친핵성을 상실하게 된다. 반대로 염기 조건에서는 친핵체(-)가 활성화된다.

² 첨가된 Br을 다시 잃게 되는 반응은 역반응에 불과하므로 언급하지 않는다.

2. 벤젠고리의 활성화: 반응자리 선택성

(1) 공명효과^{Resonance Effect}와 유발효과^{Inductive Effect}

E.A.S.에서도 반응자리 선택성을 관찰할 수 있다. 대표적인 두 예시는 Phenol과 Nitrobenzene에서 찾아볼 수 있다. Phenol에 Bromination을 진행할 때에는 주로 ortho-,para-생성물을 얻는 반면에 Nitrobenzene을 사용시에는 meta-생성물을 주생성물로 얻게 된다.

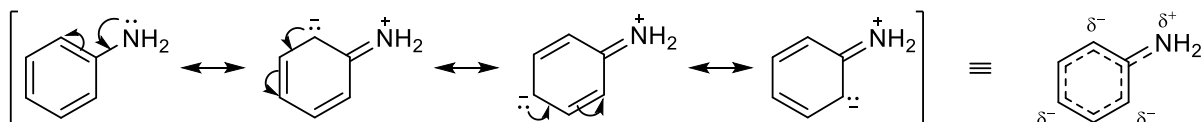


이러한 현상을 체계적으로 이해하기 위해서는 벤젠고리의 활성화와 관련된 두 가지 상호작용을 우선 살펴봐야 한다. 바로 공명효과와 유발효과이다. 두 상호작용은 서로 독립적이므로 각각 설명하기로 한다.

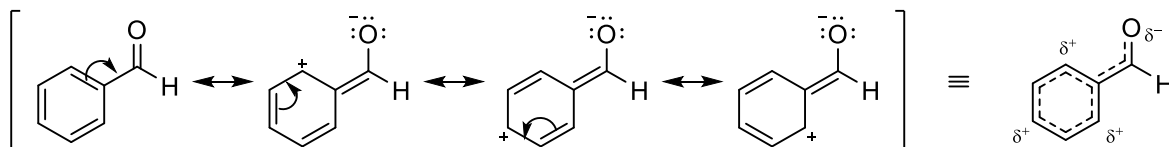
1) 공명효과: π 결합을 통한 전자의 편재

공명효과는 벤젠고리의 활성화 여부를 판단함에 있어서 일반적으로 가장 중요한 요소이다. 크게 고리를 활성화하는 양상과 비활성화하는 양상 모두 발견된다. 아래의 두 공명구조를 각각 살펴보자. 전자쌍을 밀어줄 수 있는 경우에는 벤젠고리에 (-) 전하가 편재되며, 반대로 전자쌍을 당기는 경우에는 벤젠고리에 (+) 전하가 편재된다. 이러한 효과는 사실상 거리와 무관하다.

벤젠고리를 활성화^{Activation}하는 경우: Aniline의 사례



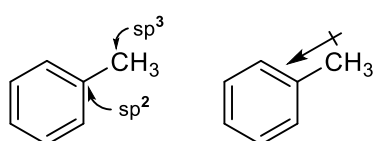
벤젠고리를 비활성화^{Deactivation}하는 경우: Benzaldehyde의 사례



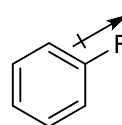
2) 유발효과: σ 결합을 통한 전자의 편재

공명효과와는 별개로 치환기가 얼마나 Electronegative한가에 따라서 벤젠고리가 활성화 및 비활성화될 수 있다. 아래의 두 사례가 대표적이다. 알킬 치환기는 s-성격의 차이에 의해서 벤젠고리에 전자를 밀어주게 된다. 반면 Halide는 매우 Electronegative하여 거꾸로 벤젠고리의 전자를 빼앗는다.

알킬 치환기의 경우



할라이드의 경우



(2) 치환기의 반응성 요약

치환기의 종류	활성화 정도		상호작용		위치선택성
			공명효과	유발효과	
-NR ₂ -OR -NH ₂ -OH	강한	활성화	강한 밀어주기	약한 당기기	O/P
-NHCOR _{Amide} -OCOR _{Ester}	상당한	활성화	상당한 밀어주기	약한 당기기	
-Ph -Vinyl	약한	활성화	약한 밀어주기	-	
-R	약한	활성화	- (미약한 밀어주기)	약한 밀어주기	
-X -NO	약한	비활성화	약한 밀어주기	강한 당기기	O/P
-COR -CO ₂ R -COCl	상당한	비활성화	강한 당기기	상당한 당기기	M
-CN -SO ₃ H -NO ₂	강한	비활성화	강한 당기기	강한 당기기	
-CF ₃ -NR ₃ ⁺	강한	비활성화	-	매우 강한 당기기	