

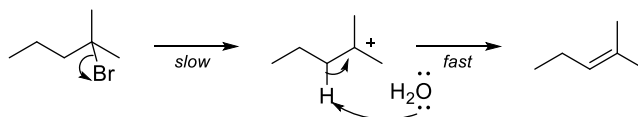
## I. 단일분자 제거반응 E1

1. 단일분자 제거반응의 일반론
2. 양이온과 관련된 심화논점
3. 제거반응과 입체화학

### 1. 단일분자 제거반응의 일반론

#### (1) E1 반응 메커니즘 일반

$S_N1$  반응과 마찬가지로 탄소양이온이 만들어지는 것으로 E1 반응이 시작된다. 탄소양이온이 만들어지기에 적합한 조건이면 조건일수록 전체 반응이 촉진되는 것 또한 사실이다. i) 탄소양이온이 안정할수록 ii) 이탈기가 약한 염기일수록 전체 반응이 빨라진다. 반응의 세부 메커니즘은 아래와 같이 표현된다.



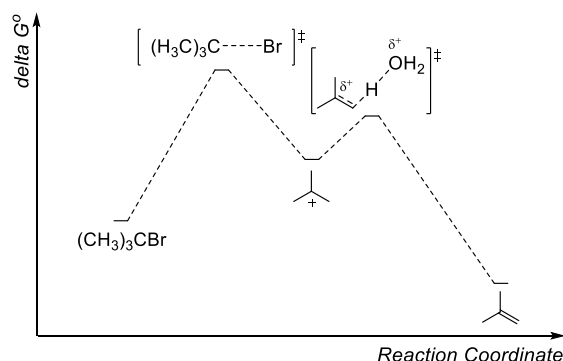
$S_N1$  반응과 마찬가지로 탄소양이온의 형성 단계가 속도결정단계이다.  $\sigma_{CX}$  결합이 끊어지는데 열의 출입이 필요하기 때문에 이 단계는 흡열단계이기도 하다. 반응결과 세 당량의 분자가 형성된다는 점에서 E2와 마찬가지로 이 반응은 엔트로피 측면에서 유리한 반응이라고 할 수 있다.

#### (2) 반응속도식과 에너지 다이어그램

탄소양이온이 만들어지는 첫번째 단계가 더 느리게 일어나므로 이 단계를 기준으로 반응속도식을 작성하면 된다. 기질의 농도가 진하면 진할수록 이탈기의 이탈이 더 빈번하게 일어날 것이 자명하므로 반응속도식은 아래와 같은 형태로 나타난다.

$$\text{Rate Equation} = k[\text{기질}]^1$$

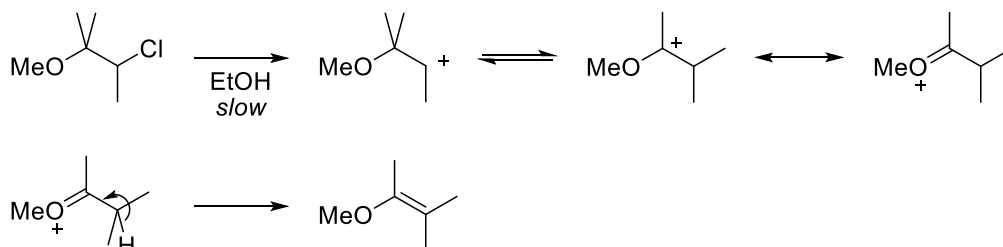
에너지 다이어그램은 일반적으로 아래와 같이 나타난다.



<sup>1</sup> 반응속도식이  $S_N1$  반응과 동일하므로  $S_N1$  반응과 E1 반응이 필연적으로 경쟁관계임을 알 수 있다. 어떤 반응이 더 우세할지는 반응조건을 검토하여 결정해야 한다.

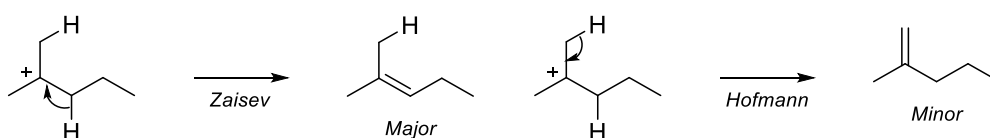
### (3) 탄소양이온의 형성과 전이반응

탄소양이온이 형성된다는 점에서  $S_N1$  반응에서와 마찬가지로 전이반응이 일어날 위험성을 내포한다. 전이반응에 의하여 탄소양이온 간의 화학적 평형이 성립하며, 더 안정한 탄소양이온이 평형상 더 우세한 생성물이다. 아래는 공명구조에 의하여 더 안정한 탄소양이온을 만들 수 있는 경우이다.



### (4) E1의 반응자리 선택성

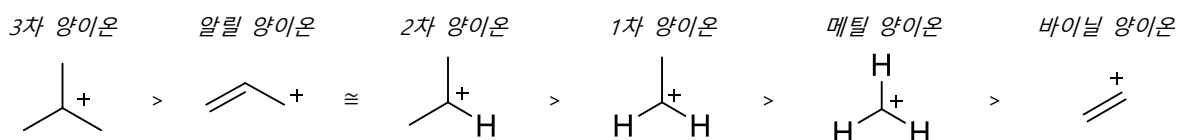
E1도 E2와 마찬가지로 Zaisev's rule에 따른다. 즉, 여러 양성자들 중에서 다치환 알켄이 만들어질 수 있는 알켄이 우선하여 제거된다. 따라서 통상적으로 아래와 같은 주생성물과 부생성물을 얻게 된다. 다치환 알켄이 더 안정하기 때문이다.



## 2. 양이온과 관련된 심화논점

### (1) 더 안정한 양이온

차수가 높아질수록 탄소양이온의 안정도가 증가한다. 이는 상술한 바와 같이 전자의 비편재로 설명할 수 있다. 비편재화를 통한 안정화는 공명안정화와 맥락을 같이하므로 어떤 안정화가 더 중요한 요인인지 비교해볼 필요가 있다. 안정도는 다음과 같다.



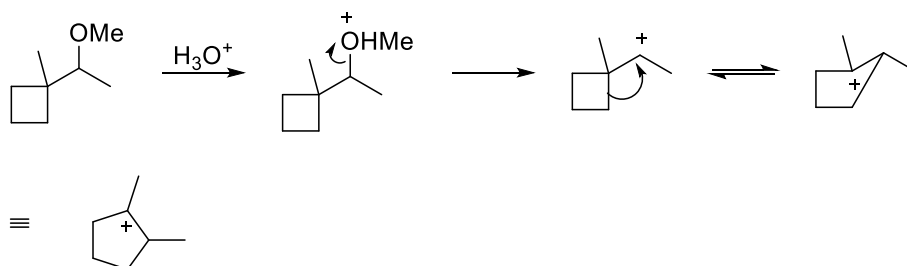
상기 안정도의 순서를 바탕으로 E1과  $S_N1$  반응의 반응속도를 예측할 수 있다.



### (2) 고리의 확장과 더 안정한 탄소양이온

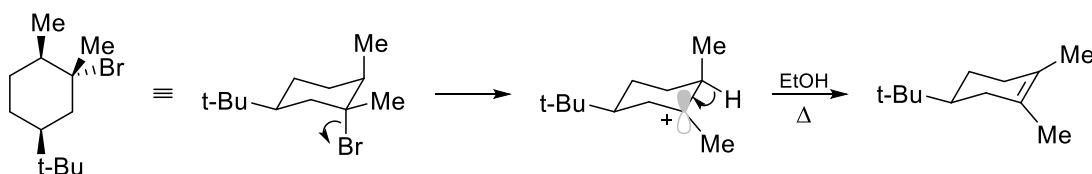
전술한 바와 같이 더 안정한 탄소양이온이 만들어지는 것은 평형 반응의 일종으로 이해할 수 있다. 경우에 따라서는 더 안정한 탄소양이온이 만들어지기 위해 고리가 확장되는 경우도 있다. 특

히 6각고리가 형성되려는 경향이 가장 강한데, 이는 6각 고리가 가장 안정한 형태의 고리이기 때문이다. 고리 확장을 통하여 각긴장이 해소된다. 이는 **엔탈피** 측면에서 유리한 요소이다.



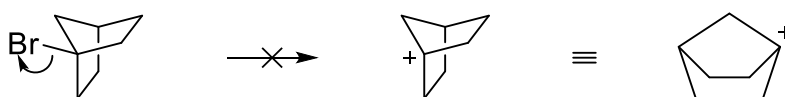
(3) E1 반응과 Anti 준평면에 위치한 수소

E2 반응 시에는 염기와 반응하는 Anti-수소의 존재가 전체 반응의 가부를 결정하였다. 그러나 E2와는 다르게 E1의 경우에는 우선하여 탄소양이온이 형성되기 때문에 이탈기와 H가 반드시 Anti를 만족하지 않아도 전체 반응이 진행될 수 있다. (물론 자리 옮김 반응의 가능성도 당연히 고려해야 한다.)



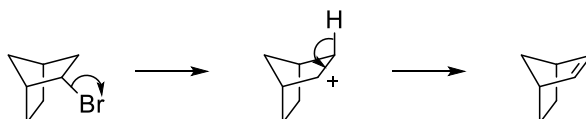
(4) 다리목 탄소 양이온

아래와 같이 다리목 탄소 자리에 할라이드가 치환된 경우에는 탄소 양이온이 형성되지 않는다. sp<sup>2</sup> 혼성을 유지하기 위해서는 매우 큰 각긴장을 감수해야하기 때문이다.

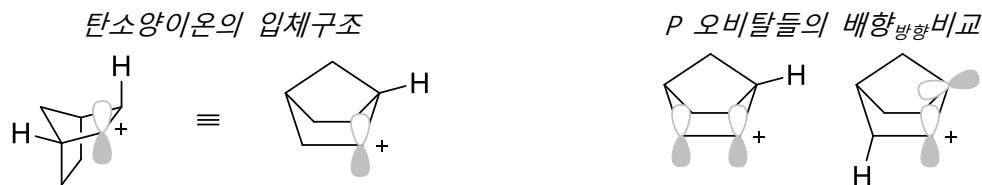


(5) Bredt's rule: 다리목(Bridgehead) 탄소에는 이중결합이 형성되지 않는다.

만일 아래와 같이 탄소양이온이 형성된다면 이후 어떻게 제거 반응이 진행될까? Zaisev's rule에 따라서 다치환 알켄이 만들어질 것인가? 이 경우 Zaisev의 예상과는 다르게, 덜 치환된 알켄이 주로 형성된다.



다리목 탄소에 이중결합이 형성된다면, 4치환 알켄이 형성되는 꼴이므로 2 치환 알켄이 형성된 위의 경우보다 일견하기에 더 안정해 보인다. 그러나 다리목 탄소에는 이중결합이 본질적으로 형성될 수 없는데, 이는 p 오비탈의 방향과 관련이 있다.

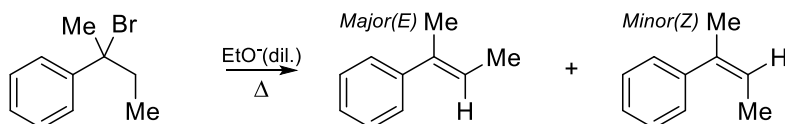


2치환 알켄이 만들어지는 경우에는 *p* 오비탈간의 방향이 나란하여  $\pi$  결합 형성을 위한 겹침이 용이하다. 때문에 전자쌍의 공유가 더 용이하다. 반면에 3치환 알켄이 만들어지는 경우에는 다리목 탄소의 입체구조에 의하여 *p* 오비탈 간의 배향이 나란하지 않다. 그러므로 전자쌍의 공유도 비용이하다.

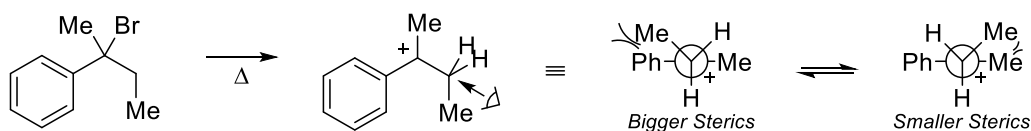
### 3. 제거반응과 입체화학

(1) 제거반응과 입체선택성: (E)-Alkene 선택성<sup>Selectivity</sup>

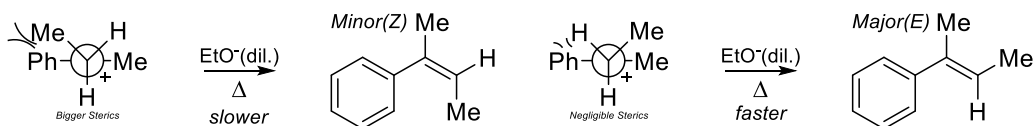
E1 또는 E2 메커니즘을 통하여 알켄이 형성될 때에 서로 다른 두 입체이성질체가 형성될 수도 있다. 아래는 그 예시이다.



어떤 식으로 주생성물과 부생성물이 결정되는지 이해하기 위해서는 탄소양이온의 입체구조를 살펴봐야 한다. Newmann 투영식으로 분석하면 아래와 같이 더 유리한 양이온의 형태체를 구별할 수 있다.



좌측의 형태체는 벤젠 고리와 메틸기가 Steggeded conformation 보다 근접하여 상당한 입체장애가 발생한다. 반면에 우측의 형태체는 메틸기 간의 입체장애만이 발생하며, 따라서 상대적으로 덜 불안정한 형태체임을 알 수 있다. 알켄이 형성되는 단계는 발열적이므로 출발물질인 탄소양이온의 안정도를 기준으로 전이상태의 안정도를 추론할 수 있다.(Hammond 가설, Early T.S.) 따라서 알켄이 형성되는 단계의 반응속도는 다음과 같다<sup>2</sup>.

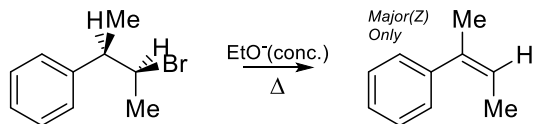


<sup>2</sup> 실제 전체반응의 반응속도는 중간체의 안정도를 기준으로 판단하면 되므로 이와 같은 분석과 무관하게 주 생성물과 부생성물이 결정된다. 다만, 이와 같은 분석은 입체선택성을 선명하게 드러내기 위하여 특정 단계만을 분석한 것이다.

(2) 제거반응과 입체특이성

E2 반응시에 제거 가능한 수소가 오로지 하나 밖에 없을 시에는 입체특이적인 반응이 진행된다.

E2 반응의 경우에는 이탈기와 양성자가 Anti 준평면을 만족해야 한다는 점에 주목하여 한다.



여러 형태체를 분석하여 보아도, -Br과 -H가 Anti 준평면을 만족하는 경우는 아래의 형태체 하나 밖에 찾을 수 없다. 출발물질의 입체화학이 특정되었으므로 생성물질의 입체화학도 자연히 특정된다. 이 반응 결과 오로지 입체적으로 더 불안정한 형태인 (Z)-Alkene만을 얻게 된다.

