

친핵성 치환반응

목 차

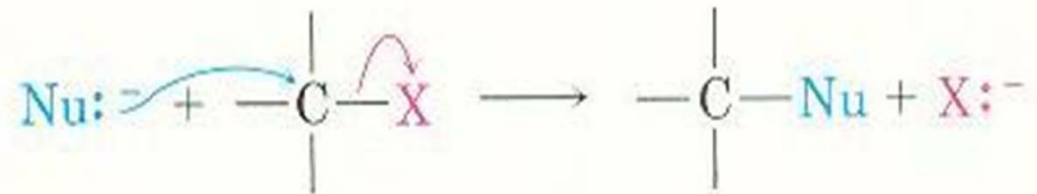
- 친핵성 치환반응과 염기에 의한 제거반응
- Walden 반전의 발견
- 친핵성 치환반응에서의 입체화학
- 친핵성 치환반응의 반응속도론
- S_n2 반응
- S_n1 반응

두가지 반응

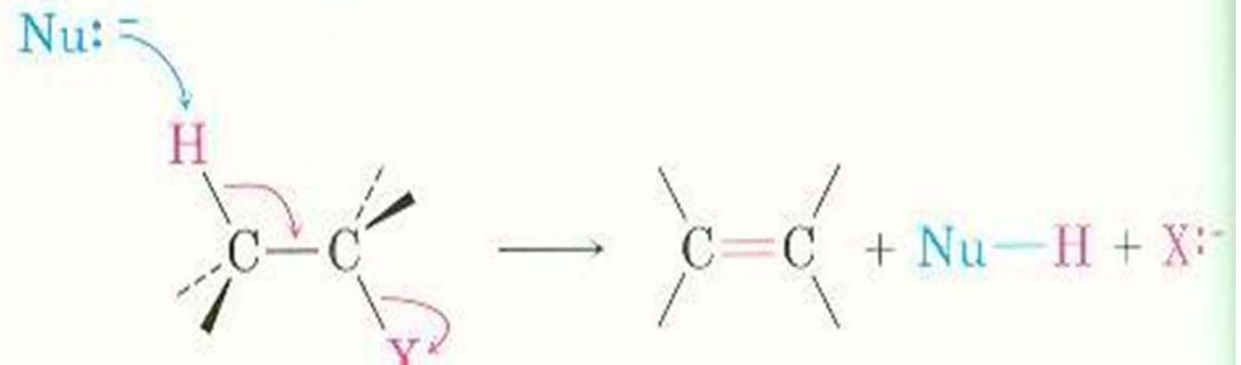
- 할로젠화 알킬이 친핵체/염기와 반응할 때는 두가지중 한가지의 반응을 일으킨다.
- 친핵체(Nu)에 의해 X기가 치환되거나 HX가 제거되어 알켄을 형성한다.

친핵성 치환반응

Substitution



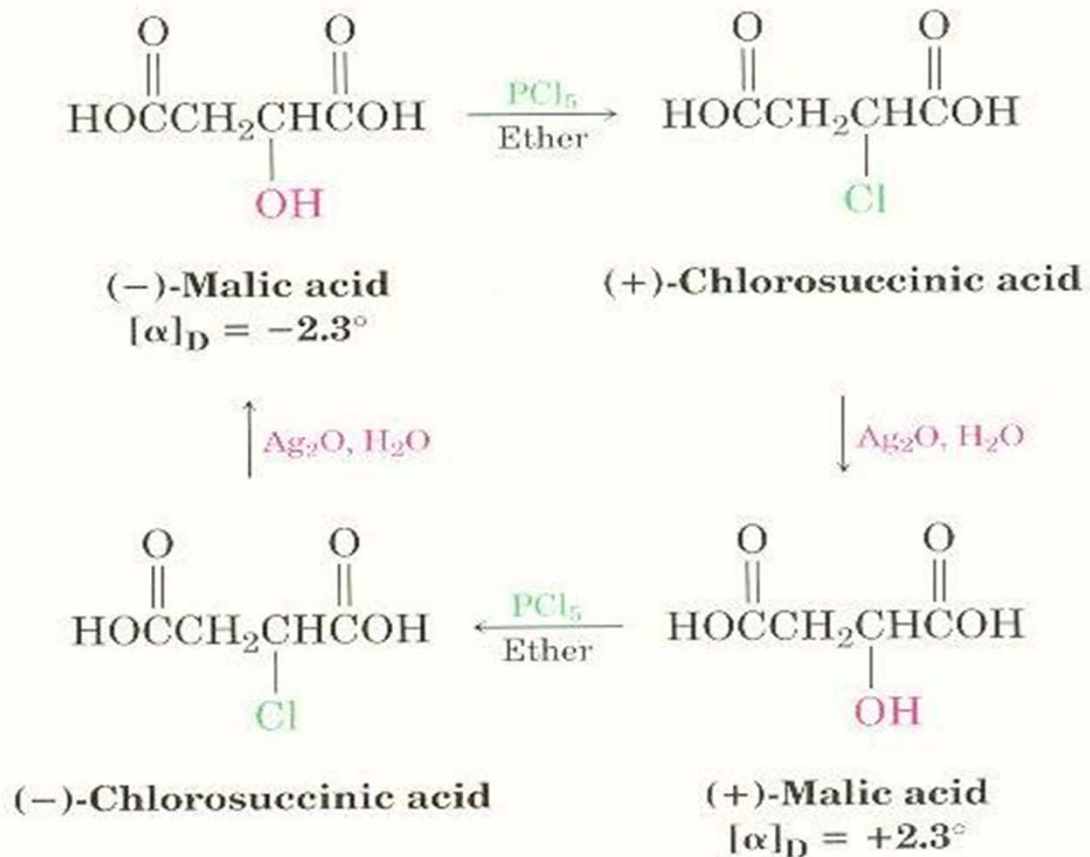
Elimination

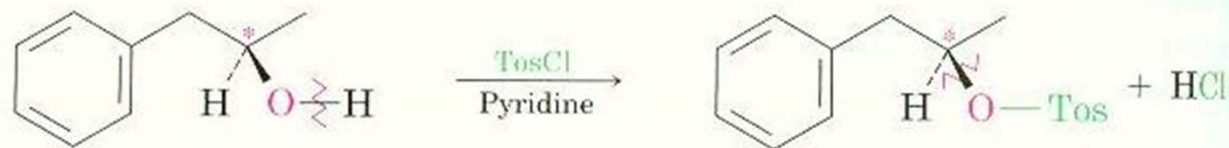


염기에 의한 제거반응

Walden 반전의 발견

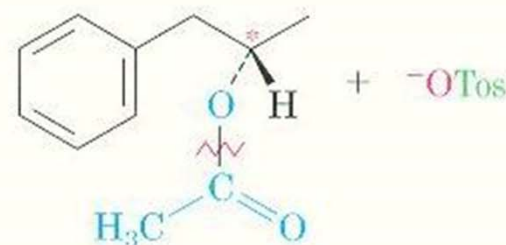
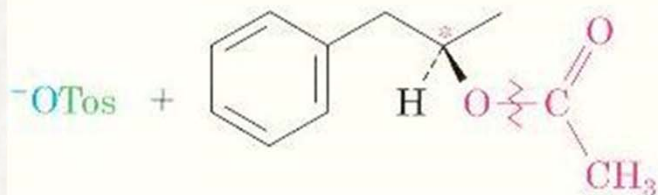
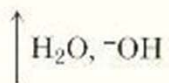
Walden의 (+)-와 (-)-malic acid의 상호변화에 관한 반응 과정





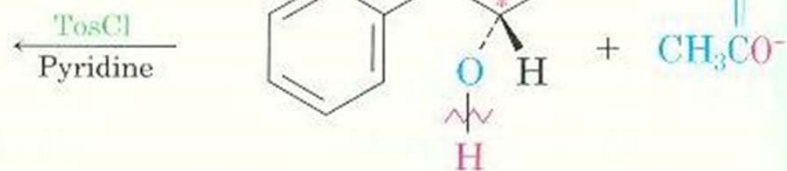
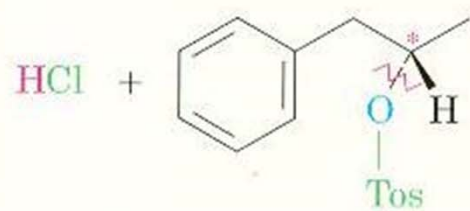
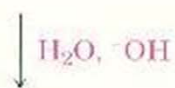
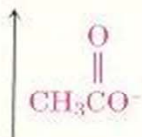
(+)-1-Phenyl-2-propanol
 $[\alpha]_{\text{D}} = +33.0^\circ$

$[\alpha]_{\text{D}} = +31.1^\circ$



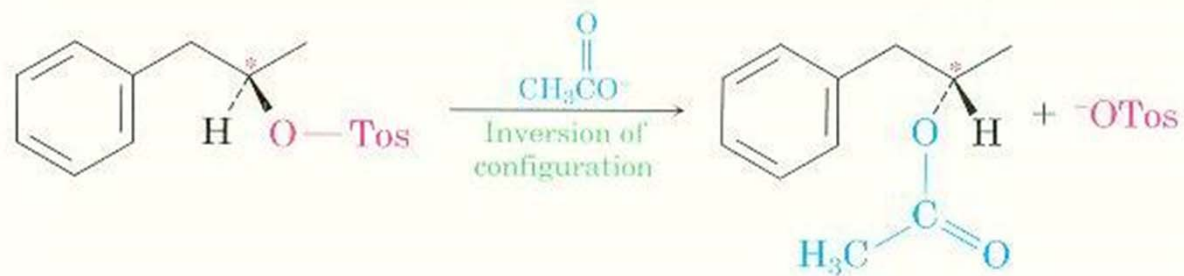
$[\alpha]_{\text{D}} = +7.0^\circ$

$[\alpha]_{\text{D}} = -7.06^\circ$



$[\alpha]_{\text{D}} = -31.0^\circ$


(-)-1-Phenyl-2-propanol
 $[\alpha]_{\text{D}} = -33.2^\circ$



일련의 유사한 반응들로부터 Kenyon과 Phillips는 일차 혹은 이차 할로겐화 알킬이나 alkyl tosylate들은 친핵성 치환반응에서 항상 위치배열의 반전이 일어난다고 결론지었다.

반응속도론

- 출발물질이 생성물로 바뀌는 정확한 속도를 반응속도라 부른다.
- 반응속도가 두 화학종의 농도에 직접 비례하는 반응을 이차반응이라 한다.


$$\begin{aligned}\text{반응속도} &= \text{반응물이 없어지는 속도} \\ &= k \times [\text{RX}] \times [\text{OH}]\end{aligned}$$

$[\text{RX}] = \text{CH}_3 \text{ Br}$ 의 농도

$[\text{OH}] = \text{OH}$ 의 농도

$k = \text{상수}$

일차와 이차 할로겐화 알킬 및 alkyl tosylated의 친핵성 치환반응 성질

- 항상 입체성 중심 탄소에서 입체화학의 반전이 일어난다.
- 이차 반응속도식을 따르며 다음과 같은 식으로 나타낸다.
 - 반응속도 (Rate) = $k \times [RX] \times [Nu:]$

S_n2 반응

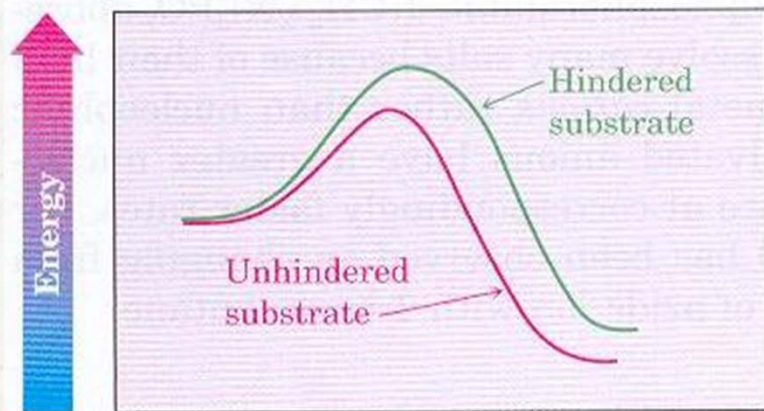
- 치환(substitution), 친핵성(nucleophilic), 이분자성(bimolecular)의 약자
- S_n2 메커니즘의 특징 : 들어오는 이탈기의 정 확히 반대방향으로 기질을 공격하여 중간체 없이 한 단계로 반응이 일어난다.

S_n2 반응의 특성

- 기질 - 입체장애는 전이상태의 에너지를 높여 ΔG^\ddagger 를 증가시키게 되고 반응속도가 감소한다. S_n2 반응은 메틸이나 일차 기질에서 가장 좋다.
- 친핵체 - 반응성이 큰 친핵체는 불안정하여 높은 에너지 상태이며 ΔG^\ddagger 를 감소시켜 반응속도가 증가한다. 염기성이 있으며 음전하를 지닌 친핵체는 중성인 것에 비해 더 효과적이다.

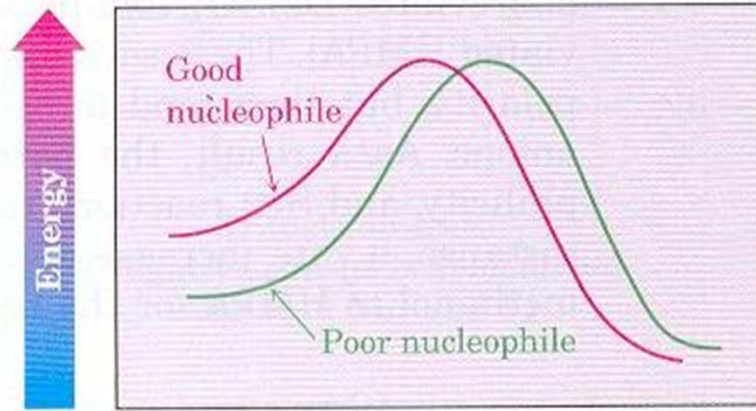
S_n2 반응의 특성

- 이탈기 - 좋은 이탈기(더 안정한 음이온)는 전이상태의 에너지를 낮추어 ΔG^\ddagger 를 감소시키고 반응속도를 증가시킨다.
- 용매 양성자성 용매는 친핵체를 용매화하여 친핵체의 바닥상태 에너지를 낮추게 되고 ΔG^\ddagger 가 증가하여 반응속도는 감소한다. 극성 비양성자성 용매는 친핵성 음이온보다는 양이온을 둘러 쌓아 친핵체의 바닥상태 에너지를 높여 ΔG^\ddagger 가 감소하고 반응속도가 증가한다.



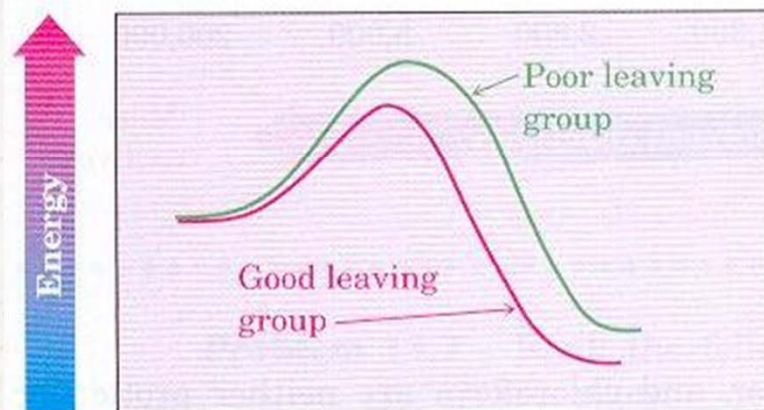
Reaction progress →

(a)



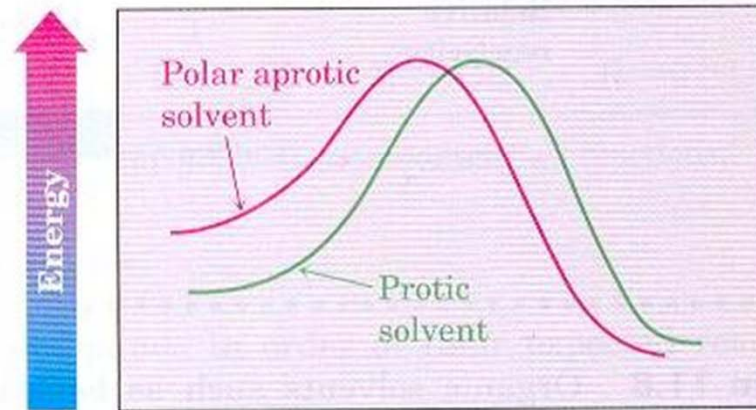
Reaction progress →

(b)



Reaction progress →

(c)



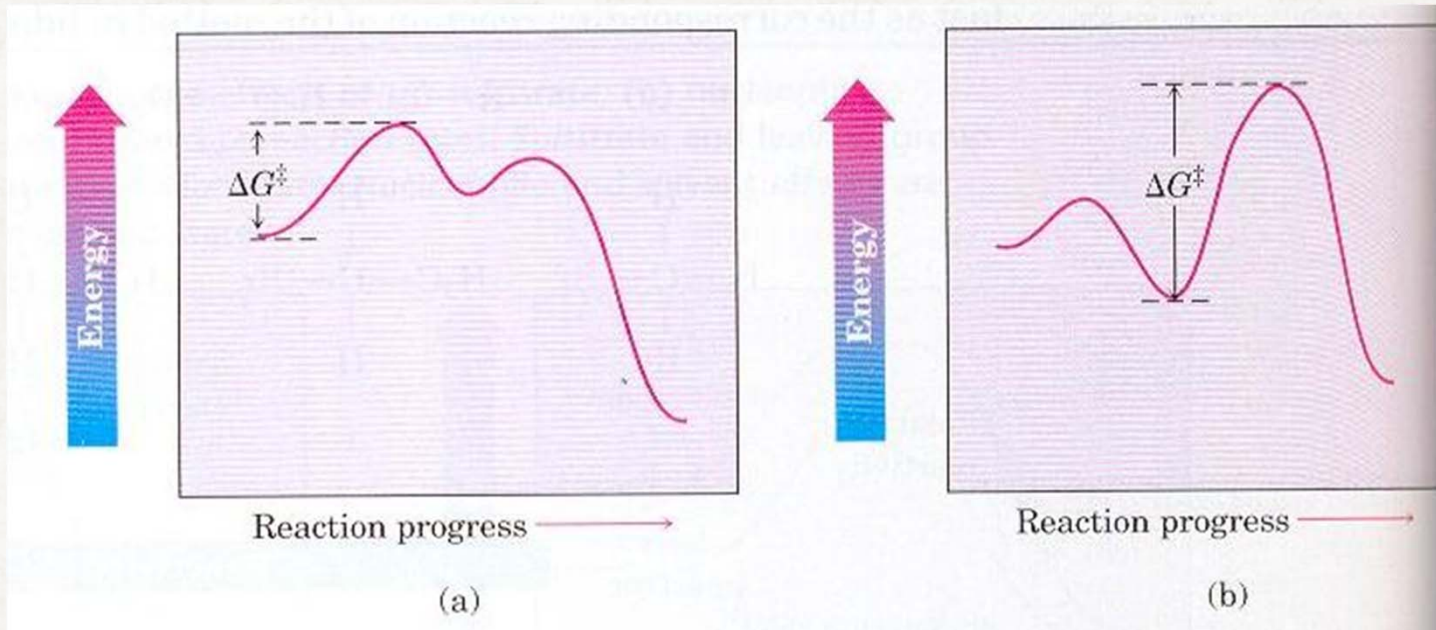
Reaction progress →

(d)

(a)기질, (b)친핵체, (c)이탈기, (d)용매

S_n1 반응의 반응속도론

- 반응속도 = 할로젠화 알킬 없어지는 속도
= $k \times [RX]$
- 반응속도 제한단계



(a) 첫 단계가 반응속도 제한단계

(b) 두 번째 반응단계가 반응속도 제한단계

S_n 1 반응의 특성

- 기질-가장 좋은 기질은 가장 안정한 카르보양이온을 생성하는 것이다.
- 이탈기-좋은 이탈기(더 안정한 음이온)는 카르보양이온 형성에 이르는 전이상태의 에너지를 낮추어 반응속도를 증가시킨다.

S_n1 반응의 특성

- 친핵체-친핵체는 경쟁적으로 일어나는 HX의 제거반응을 방지하기 위해 염기성이 작아야 한다.
- 용매-물과 같은 극성용매는 용매화에 의해 카르보 양이온중간체를 안정화 시켜 반응속도를 증가시킨다.