

유기화학II

(1주차)

할로젠화 알킬의 제거반응과
 S_N1 , S_N2 , E1, E2, E1cB의 요약



대구가톨릭대학교 제약산업공학과

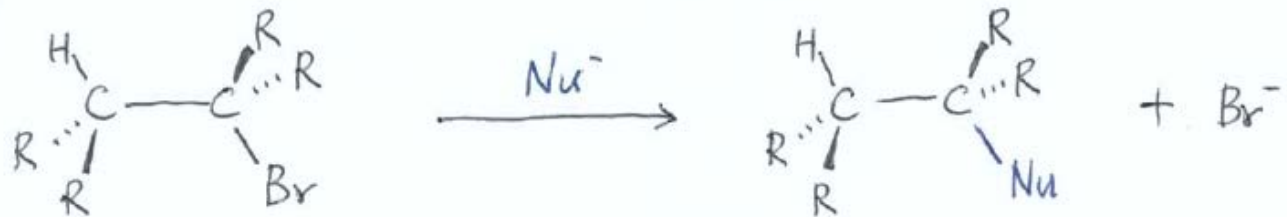
학습내용

- ① 할로젠화 알킬의 제거반응
- ② Zaitsev 규칙
- ③ E1 반응
- ④ E2 반응
- ⑤ E1cB 반응
- ⑥ E2 반응 메커니즘의 증거
- ⑦ 반응성의 요약; S_N1 , S_N2 , E1, E2, E1cB

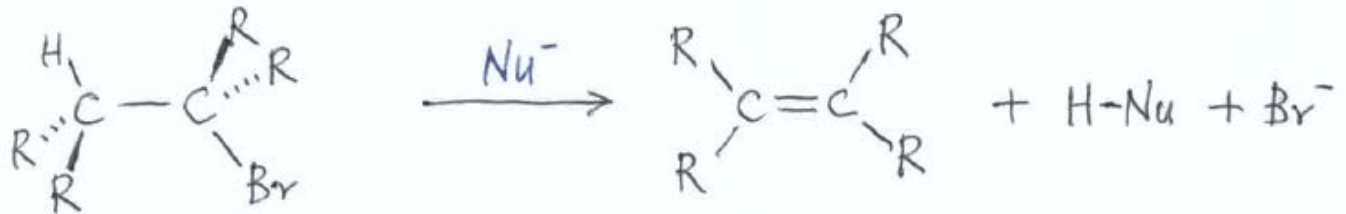
할로젠화 알킬의 제거 반응

- 친핵체는 탄소와 반응하여 할로젠을 치환하거나
- 이웃한 수소와 반응하여 HX를 제거한다.

치환반응

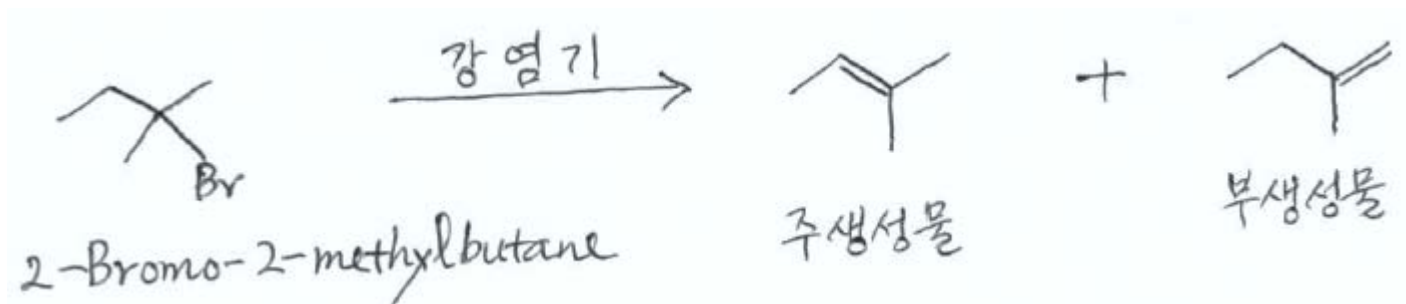
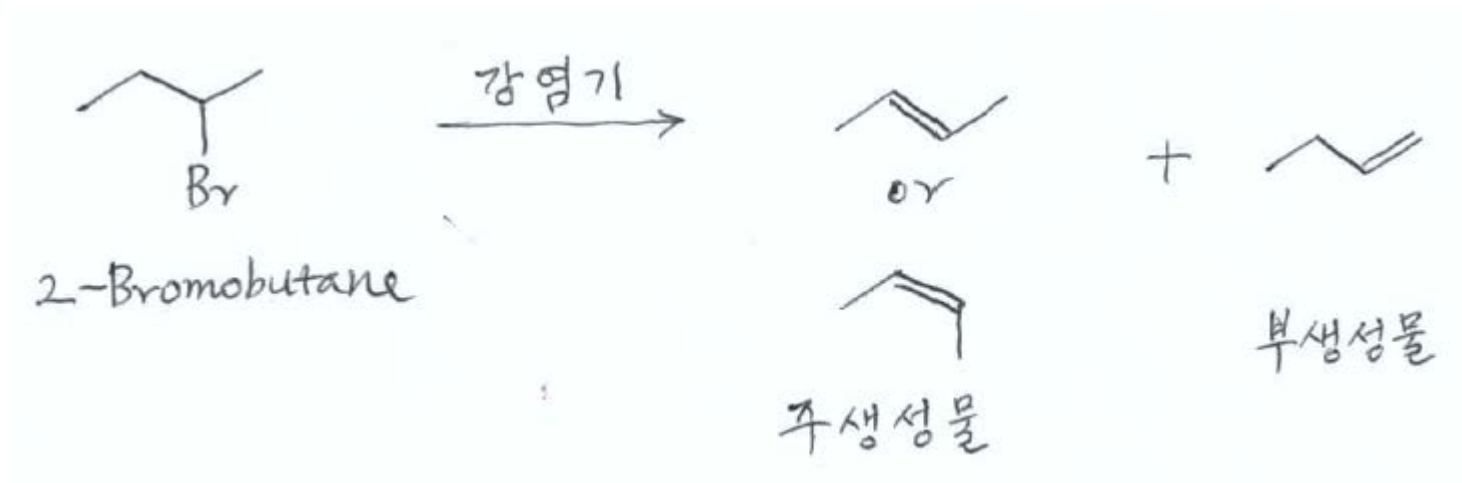


제거반응



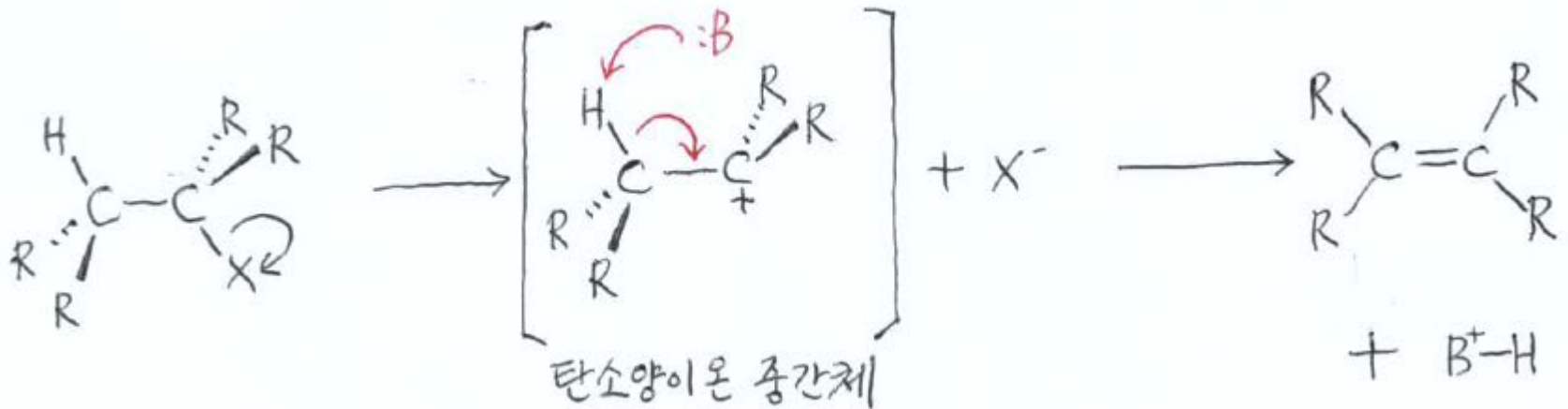
Zaitsev 규칙

- 할로젠화 알킬로부터 HX 제거 반응에서 더 많이 치환된 알켄이 주 생성물이 된다.



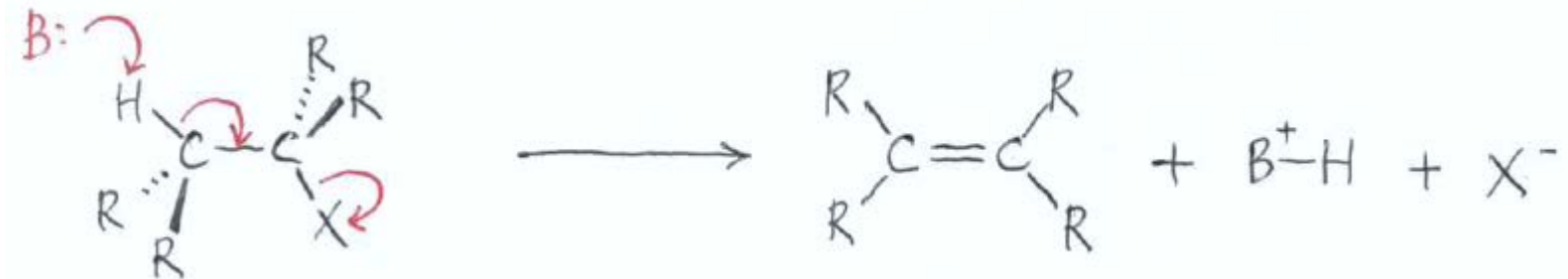
E1 반응

- 탄소-할로젠 결합이 먼저 끊어져 탄소양이온 중간체를 형성한다.
- 그 후에 염기에 의해 양성자가 제거되고 알켄이 생성된다.



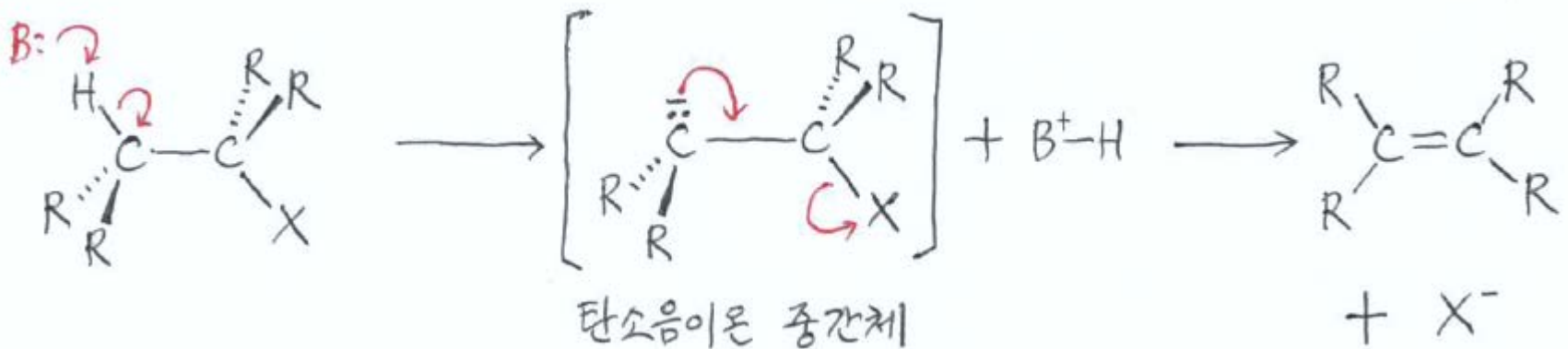
E2 반응

- 제거되는 C-H 결합과 C-X 결합이 연속적으로 끊어지면서 중간체 없이 한 단계로 알켄이 생성된다.



E1cB 반응

- C-H 결합이 끊어져 탄소음이온 중간체를 형성한다.
- 그 후에 탄소음이온이 이중결합을 형성하면서 X-가 떨어져 나간다.

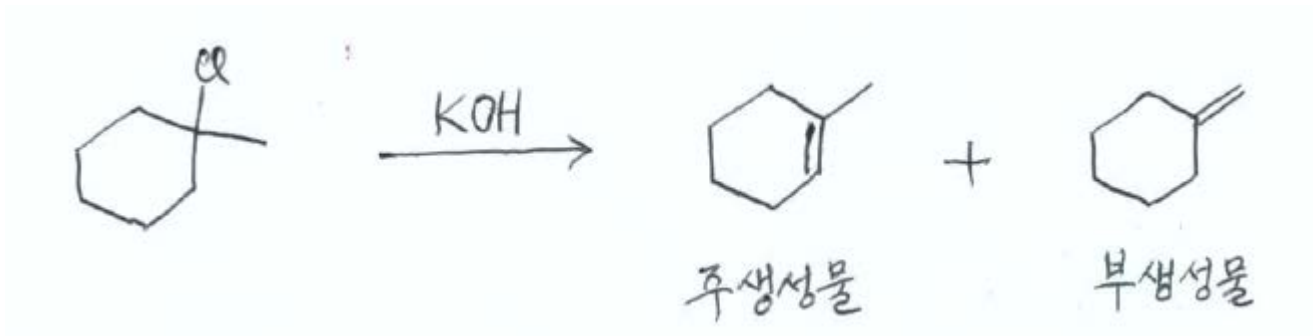


제거 반응 생성물 예측

- 아래 반응에서 예상되는 생성물을 쓰시오.



- 제거반응에서는 Zaitsev 규칙에 의해 치환체가 많은 알켄이 주생성물이 된다.

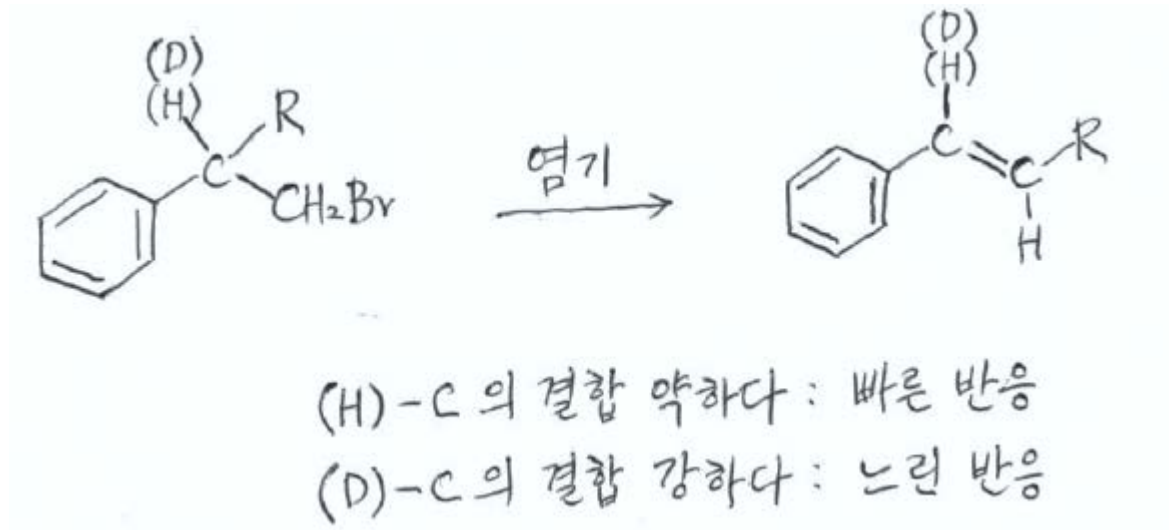


E2 메커니즘의 증거

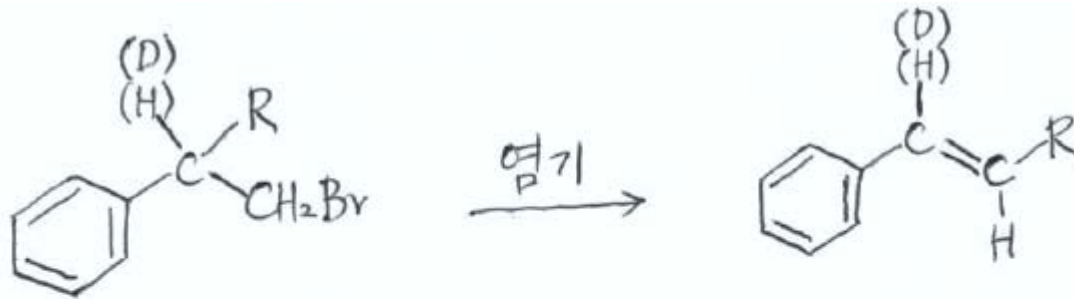
1. E2 메커니즘을 입증하는 증거로 E2 반응이 이차 반응 속도식을 따른다.

$$\text{반응 속도} = k \times [\text{RX}] \times [\text{염기}]$$

2. E2 메커니즘에 관한 두 번째 증거는 중수소 동위원소 효과이다.



중수소 동위원소 효과



(H)-C의 결합 약하다 : 빠른 반응
(D)-C의 결합 강하다 : 느린 반응

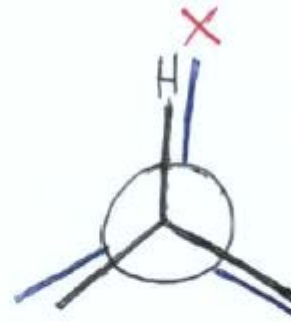
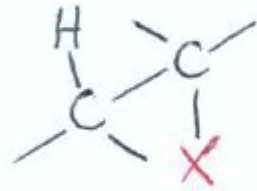
- 탄소-수소 결합은 탄소-중수소 결합에 비해 약 5kJ/mol 정도 약하다.
- 따라서 보다 쉽게 끊어지므로 C-H 결합의 분해 속도가 더 빠르다.
- C-H(혹은 C-D) 결합이 반응속도 제한 단계에서 끊어진다.

E2 메커니즘의 증거

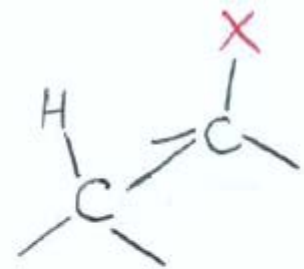
3. E2 반응은 **준평면** 기하 구조로 일어나며, 이는 반응에 참여하는 **네 원자-수소, 두 개의 탄소 및 이탈기**-가 같은 평면에 존재하여야 한다.



안티 준평면
(낮은 에너지)



신 준평면
(높은 에너지)

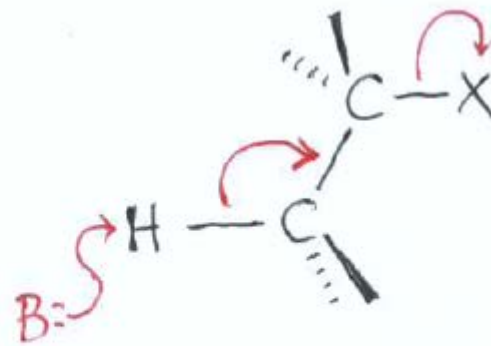


S_N2 반응과 E2 반응의 비교

- S_N2 반응에서는 들어오는 친핵체의 전자쌍이 분자의 반대쪽으로 이탈기를 밀어낸다.
- E2 반응에서는 이웃한 C-H 결합의 전자쌍이 분자의 반대쪽에 있는 이탈기를 밀어낸다.



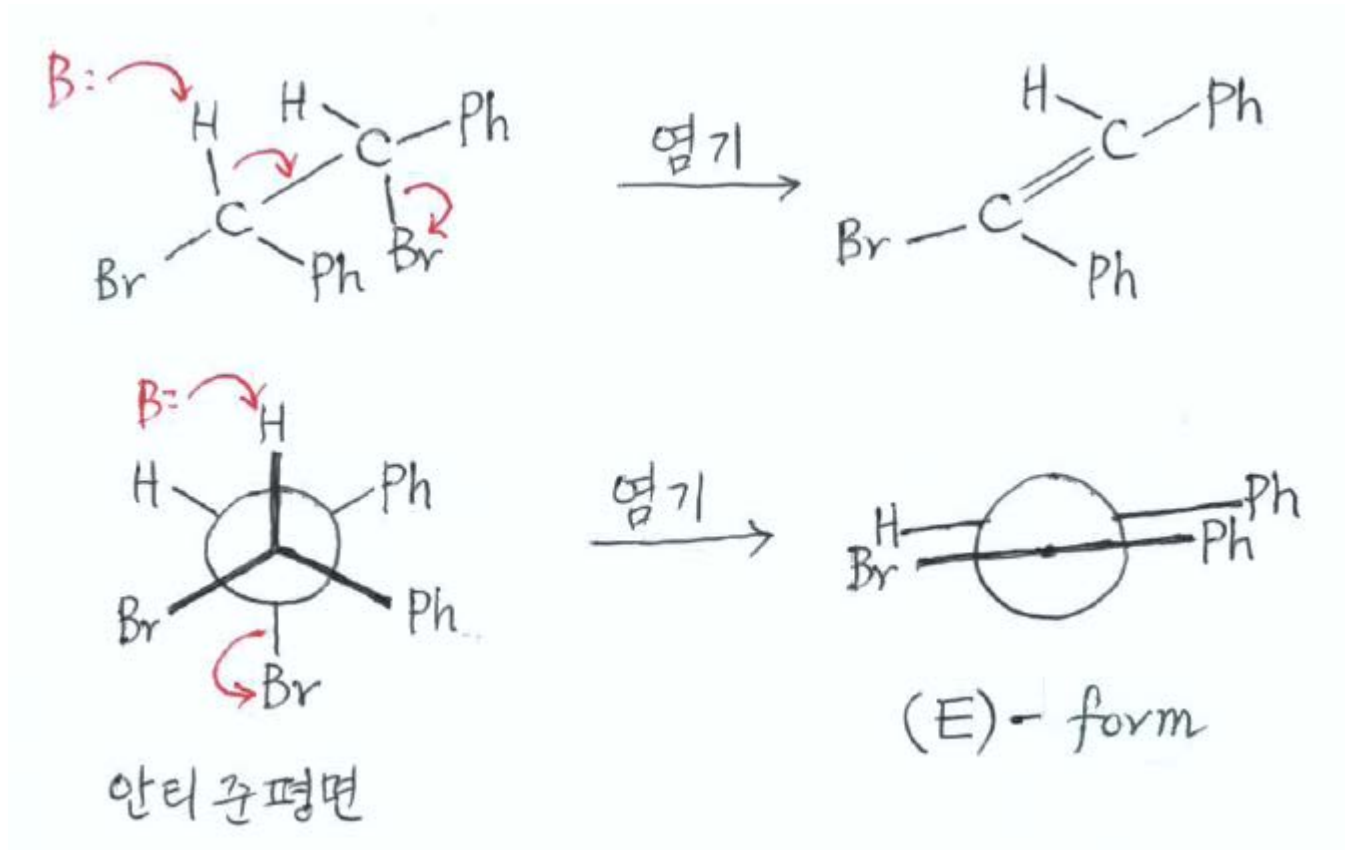
S_N2 반응
(뒤쪽 공격)



E2 반응 (안티 준평면)

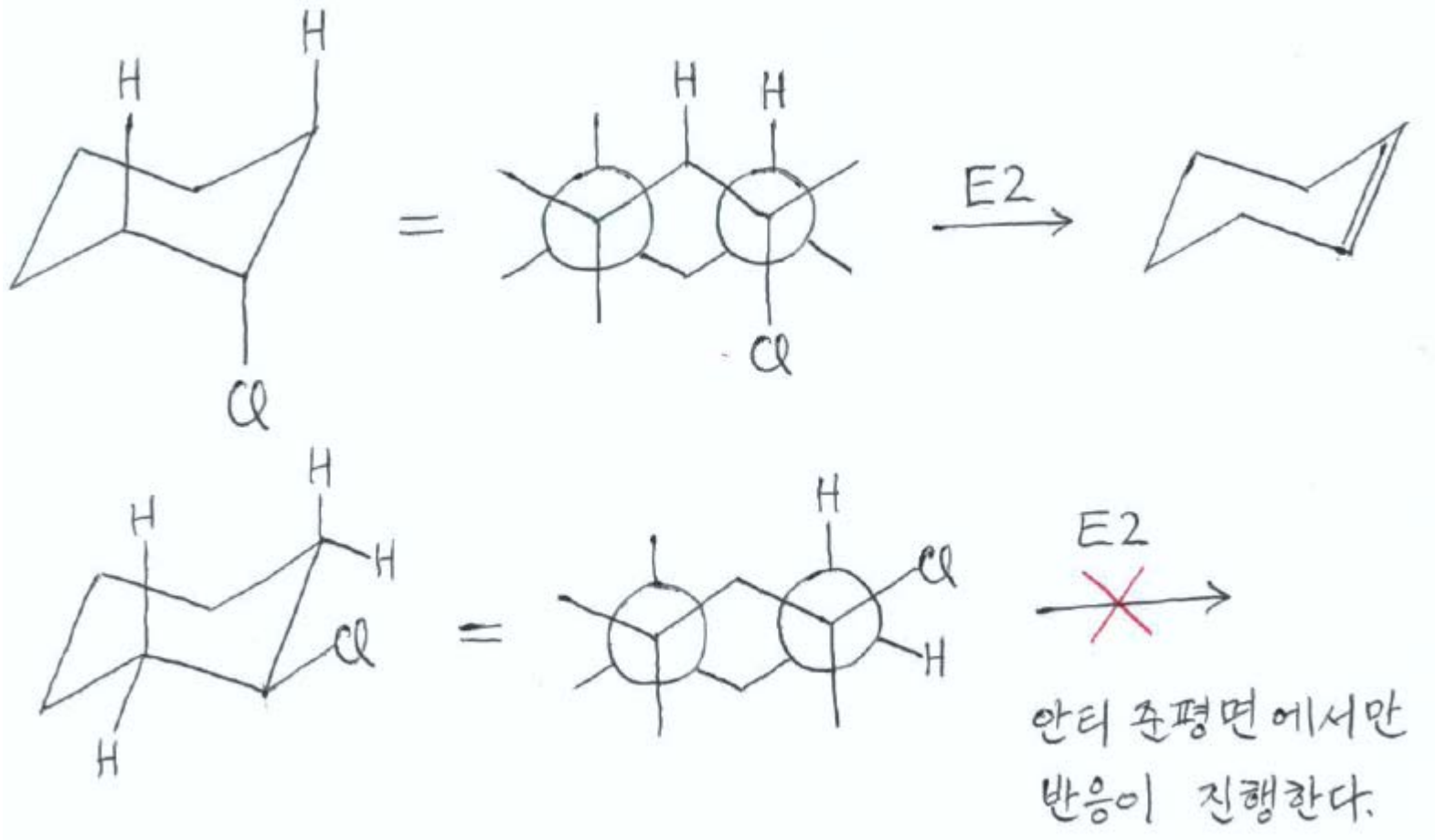
안티 준평면 제거 반응

- 염기에 의한 meso-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane의 E2 제거 반응에서는 순수한 **E 알켄**만이 만들어진다

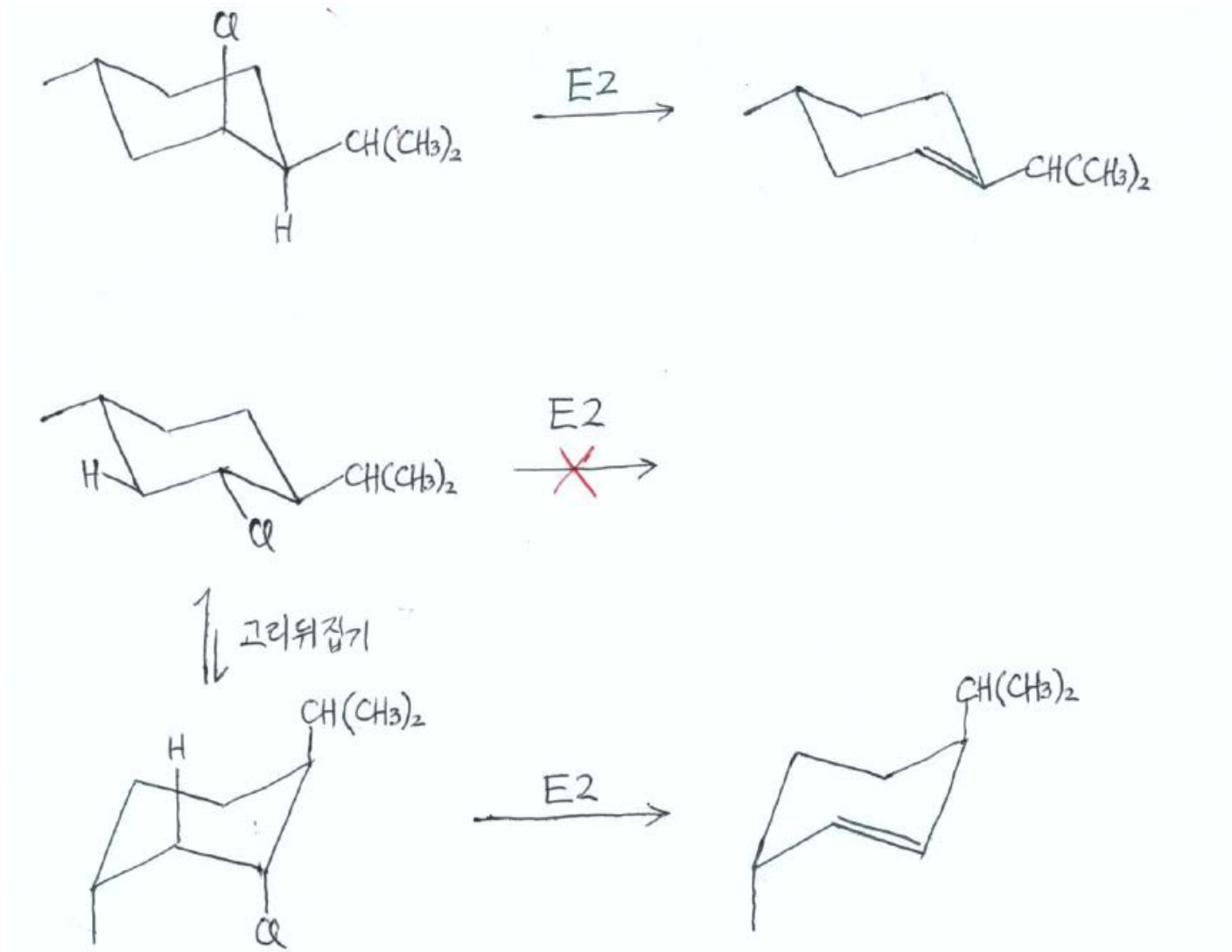


Cyclohexane의 E2 반응

- 치환된 cyclohexane의 화학적 반응성의 대부분은 형태에 의해 조절된다.

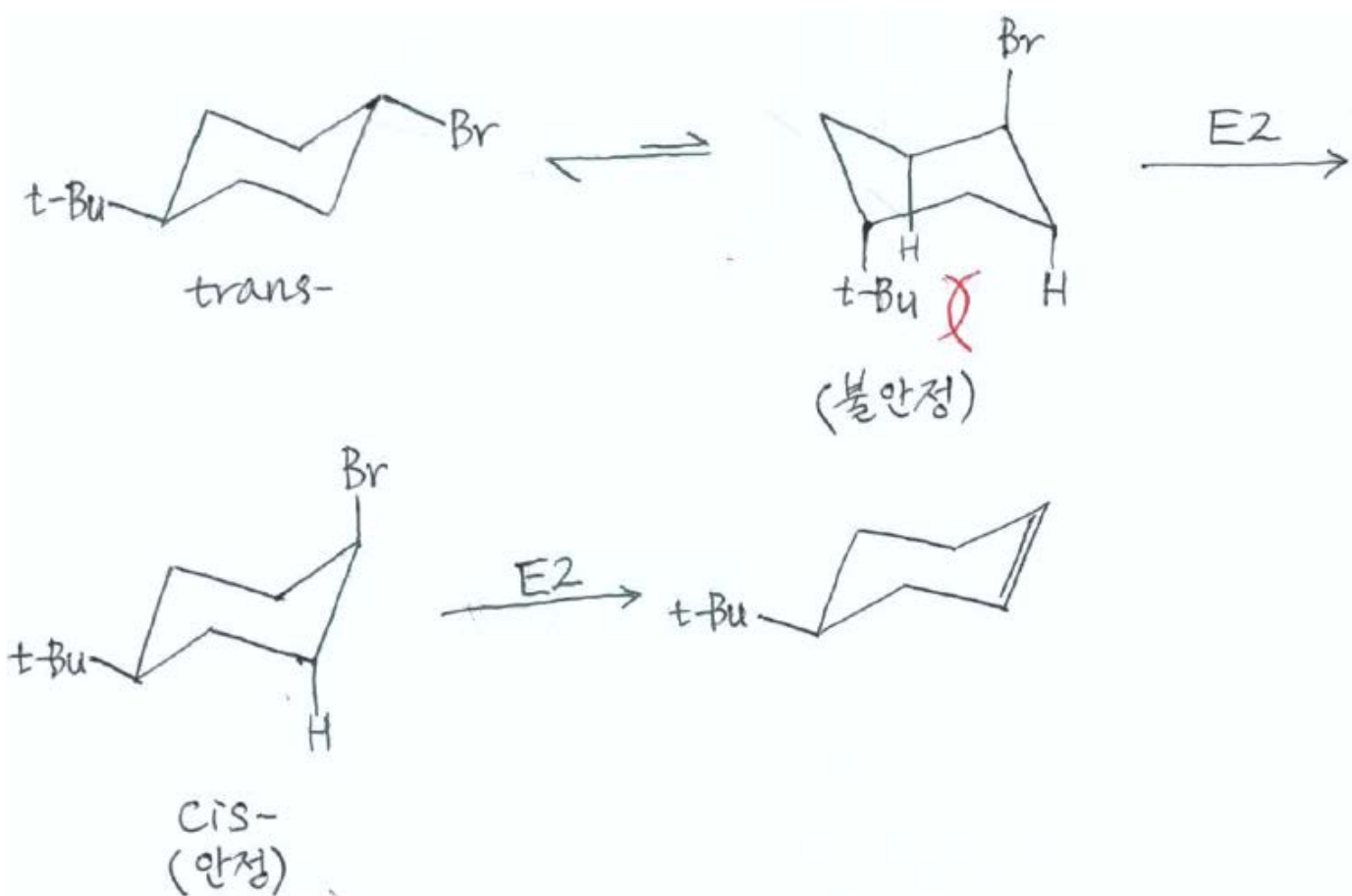


Neomenthyl chloride와 menthyl chloride의 E2



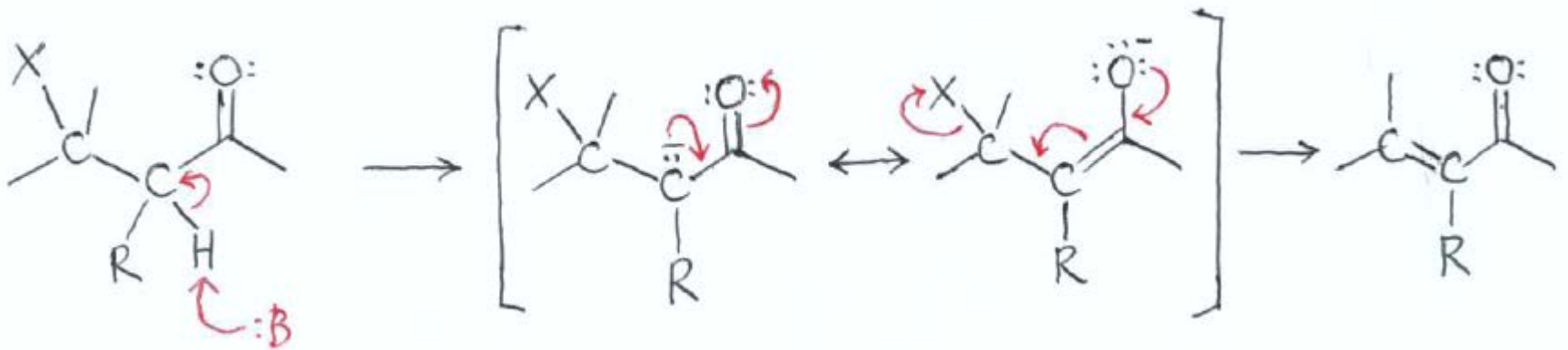
Cyclohexane의 E2 반응

- trans-1-Bromo-4-tert-butylcyclohexane 또는 cis-1-bromo-4-tert-butylcyclohexane 중에서 어떤 이성질체가 E2 반응에 유리한가?



E1cB 반응

- E1cB 반응은 탄소음이온 중간체를 거쳐 일어난다.
- 반응속도 제한 단계에서 염기가 양성자를 떼어내어 음이온을 만든다.
- 이 음이온이 이웃한 탄소에 있는 이탈기를 밀어내게 된다.



반응성의 요약: S_N1 , S_N2 , E1, E2, E1cB

- 일차 할로젠화 알킬
 - ① 안정적인 탄소양이온을 형성하지 못한다. S_N2 혹은 E2
 - ② 좋은 친핵체 S_N2
 - ③ 강염기 E2
- 삼차 할로젠화 알킬
 - ① 안정적인 탄소양이온을 형성한다. S_N1 혹은 E1
 - ② 좋은 친핵체(에탄올, 물 등의 중성 조건) $S_N1 + E1$
 - ③ 강염기 E1

- 이차 할로젠화 알킬

- ① 비양성자성 용매 → 탄소양이온을 형성하기 어렵다. S_N2 혹은 E2

- 약한 염기성 친핵체 S_N2

- 강염기 E2

- ② 양성자성 용매 → 탄소양이온을 형성하기 쉽다. S_N1 혹은 E1

- 약한 염기성 친핵체 $S_N1 + E1$

- 강염기 E1 (?)

- * 일반적으로 이차 할로젠화 알킬에서 강염기를 사용하면 E2

- 이탈기가 카보닐기로부터 두 탄소 떨어져 있으면 → E1cB

주요 용어

Zaitsev 규칙, E1 반응, E2 반응, E1cB 반응, 중수소 동위원소 효과, 신
준평면(syn periplanar), 안티 준평면(anti periplanar)