

## 1. 구조와 결합

1.1. 루이스 구조 : 원자 간 결합에 공유 전자쌍, 비공유 전자쌍을 점으로 찍어 나타내며, 공유 전자쌍은 짧은 선분을 이용해 나타낼 수도 있다.

## 1.2. 형식 전하

(1) 공명 구조 : 루이스 구조가 2가지 이상 존재할 때 실제 구조는 각 루이스 구조의 평균적 결합으로 생각하고 각 루이스 구조를  $\leftrightarrow$  화살표를 이용해 나타낸다.

(2) 형식 전하 : 공유 결합 화합물의 구성 원자에 전하를 가진다고 형식적인 할당을 하는 것으로 자유 원자의 원자가 전자 수에서 결합 전자 수의 절반과 비공유 전자 수만큼을 뺀다.

$$(\text{형식 전하}) = (\text{원자가 전자 수}) - \frac{(\text{결합 전자 수})}{2} - (\text{비결합 전자 수})$$

1.3.  $\sigma$  결합과  $\pi$  결합(1)  $\sigma$  결합

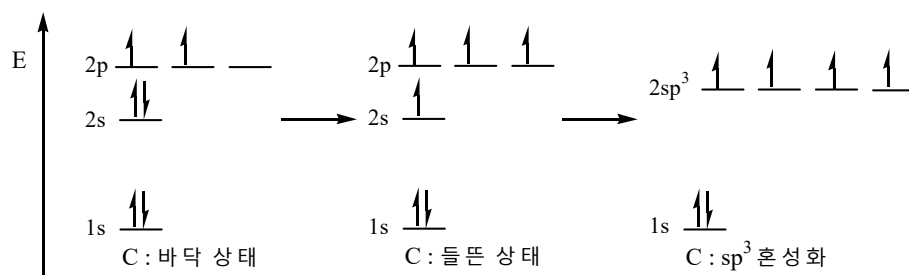
$s+s$  오비탈 겹침,  $s+p_z$  오비탈 겹침,  $p_z+p_z$  오비탈 겹침은 모두 핵 간 축 위에서 오비탈이 겹쳐 전자 밀도가 최대가 되는 결합이다.

(2)  $\pi$  결합

유기화학에서 관심이 있는  $\pi$  결합은  $p_x+p_x$  오비탈 겹침 또는  $p_y+p_y$  오비탈 겹침으로 만들어진다. 결합 형성은 핵 간 축을 벗어난 위치에서 오비탈이 겹치므로  $\sigma$  결합보다는 조금 약하며, 첨가 반응과 첨가 중합 반응에 관여한다.

## 1.4. 혼성 궤도함수

(1)  $sp^3$  혼성 궤도함수 :  $\text{CH}_4$ 은 4개의  $sp^3$  혼성 궤도함수로 4개의  $\sigma$  결합을 만든다.



(2)  $sp^2$  혼성 궤도함수와  $sp$  혼성 궤도함수 :  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 에서 탄소는 세 개의  $sp^2$  혼성 궤도함수로  $\sigma$  결합, 각 한 개씩의  $p$  오비탈로  $\pi$  결합을 만들어 이중 결합 생성,  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 에서 탄소는 두 개의  $sp$  혼성 궤도함수로  $\sigma$  결합, 각 두 개씩의  $p$  오비탈로  $\pi$  결합 두 개를 만들어 삼중 결합이 생긴다.

## 1.5. 공액계이전(conjugation)과 알릴 탄소

(1) 공액계이전 다이엔 : 이중 결합과 단일 결합이 번갈아 있는 상태를 공액계이전이라 하며 각 탄소의  $p$  오비탈 사이에 겹침이 일어나 비편재화에 의한 안정화 효과가 크다.

(2) 알릴 탄소 양이온과 알릴 라디칼 : 알릴 탄소 양이온과 알릴 라디칼은 각 탄소의  $p$  오비탈이 비편재화하여 안정화한다.

[연습문제]

1. 다음 중 구조가 같은 분자나 이온을 짝짓고 그 구조를 바르게 설명한 것은?

- ①  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NF}_3$  : 삼각 피라미드                      ②  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{BrF}_2^+$  : 선형  
 ③  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  : 굽은형                              ④  $\text{BrF}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  : 사면체형

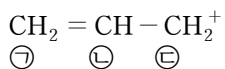
2. 형식전하는 공유 결합 화합물의 구성 원자에 전하를 가지는 것으로 형식적인 할당을 한다. 다음 중 공명 구조에 가장 많이 기여하는 구조는?

- ①  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$                       ②  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{S}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$   
 ③  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$                       ④  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$

3. 알렌은  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 와 같은 구조를 가지고 있다. 다음 설명 중 옳지 않은 것은?

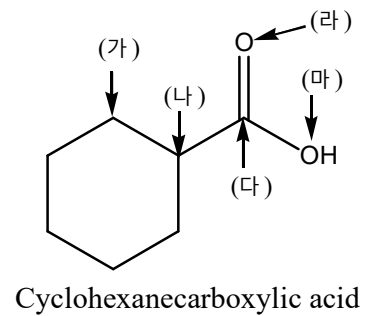
- ① 중심 탄소는  $sp$  혼성 구조를 가지고 있다.  
 ② 세 탄소의  $p$  오비탈은 모두  $z$ 축에서 결합한다.  
 ③ 양끝의 탄소는 모두  $sp^2$  혼성 오비탈로 이루어진다.  
 ④ 양끝의  $\text{CH}_2$ 는 서로 직각으로 대응한다.

4. 다음과 같은 알릴 탄소 양이온에 대하여 설명한 것이 옳은 것을 고르면?



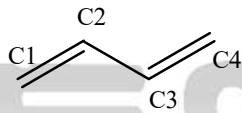
- ① 모든 탄소의 혼성 오비탈은  $sp^2$ 로 같다.  
 ② Ⓐ, Ⓒ 탄소에서  $p$  오비탈이 중첩되지만 Ⓑ 탄소에는  $p$  오비탈이 없다.  
 ③ Ⓐ, Ⓑ은 모두 동일 평면에 있고 Ⓒ에 연결된 원자는 동일 평면에 있지 않다.  
 ④ 여기에 전자를 하나 추가하면 공명 구조가 존재하지 않는다.

5. 오른쪽 그림은 Cyclohexanecarboxylic acid의 구조를 나타낸다. 이 화합물에서 (가)~(마)의 혼성 궤도함수에 대한 설명으로 옳은 것은?



- ① (가), (나) 탄소의 혼성 오비탈은  $sp^3$ 이다.
- ② (나), (다) 탄소의 혼성 궤도함수는 서로 같다.
- ③ (다)와 (라)는 서로 다른 원소이므로 혼성 궤도함수도 다르다.
- ④ (라)와 (마)는 서로 같은 산소 원자이므로 같은 혼성 궤도함수를 사용한다.

6. 콘쥬게이션 다이엔은 그림처럼 탄소 간 이중 결합, 단일 결합이 번갈아 나타나는 탄화수소다.



그림의 뷰타다이엔에 관한 <보기>의 설명 중 옳은 것만을 있는 대로 고른 것은?

<보 기>

- ㄱ. 각 탄소 원자는 모두  $sp^2$  혼성 궤도함수를 사용한다.
- ㄴ. C2-C3 결합을 중심으로 cis-trans 이성질체가 존재한다.
- ㄷ. 각 탄소 간 결합 길이는  $\pi$  전자의 비편재화로 모두 같다.

- ① ㄱ
- ② ㄱ, ㄴ
- ③ ㄴ, ㄷ
- ④ ㄱ, ㄴ, ㄷ

7. 공유결합은 보통 양쪽의 원자들이 가진 홀전자끼리 전자쌍을 이루어 형성되는데, 14족 원소인 탄소에 대해 가장 간단한 수소 화합물은  $CH_4$ 이다. 이에 대한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 바닥 상태에서 탄소 원자의 홀전자는 4개이다.
- ②  $CH_4$ 에서 중심 탄소 원자의 혼성 오비탈은  $sp^3$ 이다.
- ③ 중심 원자인 탄소는 오비탈의 에너지 준위가  $2s = 2p$ 이다.
- ④  $CH_4$ 에서 탄소 원자는  $1s$  오비탈의 전자도 공유결합에 참여한다.

## 2. 유기 산과 염기

### 2.1. 산과 염기의 정의

#### (1) 브뢴스테드-로우리 정의

산 : 양성자( $H^+$ )를 내놓는 물질

염기 : 양성자를 받는 물질

#### (2) 루이스 정의

산 : 비공유 전자쌍을 받는 물질

염기 : 비공유 전자쌍을 주는 물질

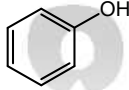
#### (3) 이온화 상수( $K_a$ )



$pK_a = -\log K_a$  에서  $K_a$ 가 클수록(산성도가 강할수록)  $pK_a$  값이 작다.

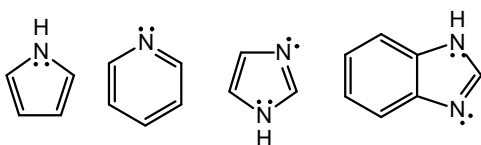
### 2.2. 유기 산과 유기 염기

#### (1) 유기 산

$RCOOH$ ,  $RSO_3H$ , ,  $RCH=CHOH$ ,  $ROH$ ,  $RSH$  등이 있으며, 짝염기가 안정할수록 센 산이 된다. 짝염기의 안정성은 공명 구조로 설명한다.

#### (2) 유기 염기

주로 질소를 포함하는 유기 화합물로  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$ , 질소를 포함하는 헤테로 고리 화합물



### 2.3. 산의 세기와 구조

#### (1) 결합 에너지

결합 에너지가 클수록 약한 산이 되고  $pK_a$  값이 크다.

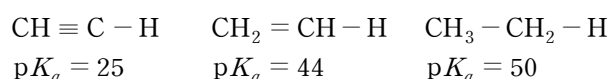
#### (2) 산소산

산소와 결합한 원소의 전기 음성도가 클수록 센 산이다.

#### (3) 같은 주기 수소 화합물

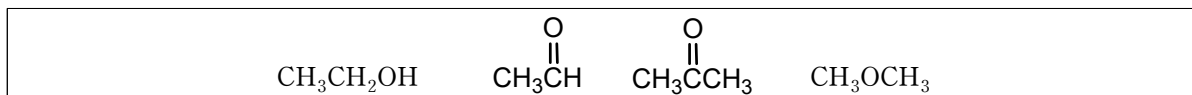
중심 원소의 전기 음성도가 클수록 센 산이다.

#### (4) 혼성 효과



## [연습 문제]

1. 다음 중 루이스 염기로 작용할 수 있는 물질을 모두 고른 것은?



- ①  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
 ②  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$   
 ③  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$   
 ④  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$

2. 수용액에서뿐만 아니라 유기용매에서도  $\text{p}K_a$ 를 이용해 산의 세기를 비교할 수 있다. 다음 각 화합물에서  $\text{p}K_a$  크기 순서를 부등호로 바르게 예측한 것은?

- ①  $\text{CH}_3\text{CH}_3 > \text{CH}_2 = \text{CH}_2 > \text{CH} \equiv \text{CH}$       ②  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 > \text{CH} \equiv \text{CH} > \text{CH}_3\text{CH}_3$   
 ③  $\text{CH} \equiv \text{CH} > \text{CH}_2 = \text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_3$       ④  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_3 > \text{CH} \equiv \text{CH}$

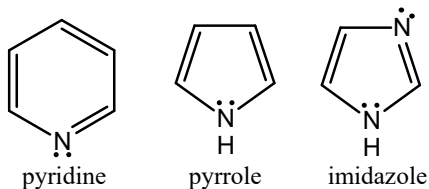
3. 다음은 몇 가지 물질의  $\text{p}K_a$  값을 나타낸 것이다.

화합물	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH} \equiv \text{CH}$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$
$\text{p}K_a$	15.7	25	36	19

위 자료를 이용해 판단할 때 다음 정반응 진행 예측이 타당한 것은?

- ①  $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH} \equiv \text{C} : ^- + \text{H}_2\text{O}$   
 ②  $\text{NH}_3 + \text{CH} \equiv \text{C} : ^- \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{CH} \equiv \text{CH}$   
 ③  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NH}_2^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2^- + \text{NH}_3$   
 ④  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COCH}_2^-$

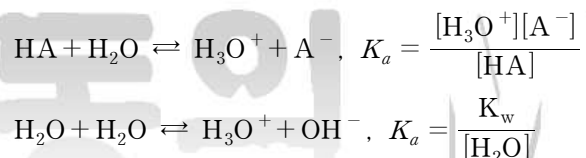
4. 다음은 몇 가지 유기 염기 구조를 그린 것이다.



위 분자들에 관한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 염기성 세기는 피리딘 < 피롤 < 이미다졸 순이다.
- ② 피리딘에서 질소의 비공유 전자쌍은  $sp^2$  혼성 오비탈을 점유한다.
- ③ 피롤에서 질소의 비공유 전자쌍은  $sp^2$  혼성 오비탈을 점유한다.
- ④ 이미다졸이 양성자화하면 공명 구조를 가지지 않는다.

5. 수용액에서 이온화 상수  $K_a$ 뿐만 아니라 물이 아닌 용매에서도 이온화 상수를 비교해야 하기 때문에 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이에 대한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ①  $pK_a$ 값이 클수록 산의 세기가 강하다.
- ② 물의 자동 이온화 반응에서 임의로 용매를 지정해 계산한다.
- ③  $CH_3COOH$ 이 용매이면 용질과 관계없이  $CH_3COOH$ 은 산이다.
- ④ 물의  $pK_a$ 값은 용매가 물인 경우보다 유기 용매일 때 더 작은 값이다.

6. 수용액에서 아세트산( $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ )과 황산( $H_2SO_4$ )은 모두 산으로 작용한다. 아세트산과 황산을 반응시켰을 때에 대한 다음 설명 중 옳은 것만을 보기에서 있는 대로 고른 것은?

<보 기>

ㄱ. 아세트산의 두 산소에 수소 이온이 모두 결합할 수 있다.

ㄴ.  $CH_3-\overset{\overset{+}{OH}}{\parallel}{C}-OH \longleftrightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{\parallel}}{C}-OH^+$ 와 같은 공명 구조를 가진다.

ㄷ. 양성자 이동에 의해 아세트산이 염기로 황산이 산으로 작용한다.

- ① ㄱ
- ② ㄴ
- ③ ㄱ, ㄴ
- ④ ㄴ, ㄷ
- ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

### 3. 입체 화학

#### 3.1. 이성질체

##### (1) 구조 이성질체

- 탄소 간 연결이 서로 다른 경우 : n-Butane, Isobutane
- 작용기가 서로 다른 경우 : 에탄올, 다이메틸 에터
- 작용기 위치가 다른 경우 : n-Propanol, Isopropanol

##### (2) 입체 이성질체

- 거울상 이성질체 : 거울상 관계의 두 분자가 서로 겹치지 않는 경우
- cis-trans 이성질체 : 이중 결합이나 고리를 중심으로 같은 작용기나 원자가 같은 방향으로 배열 되면 cis, 반대편에 배열되면 trans 이성질체라고 한다.
- 카이랄 부분 입체 이성질체 : 다중 입체 중심을 가진 분자가 일부분이 서로 겹치지 않는 경우

##### (3) 거울상 이성질체

- 카이랄 탄소(chiral carbon, asymmetric carbon) : 한 탄소에 연결된 네 가지 원소나 작용기가 서로 다른 경우를 가리킨다.
- 카이랄 탄소를 가진 화합물의 거울상 분자들 사이를 거울상 이성질체라 한다. 카이랄 탄소를 입체 중심이라고도 하며 분자 자체에 대칭면이 없다.

#### 3.2. 광학 활성과 광학 이성질체

##### (1) 편광(polarized light)

- 빛이 진행하는 방향에 대하여 어느 한 쪽 면을 중심으로 한 진동만 하는 빛을 말한다.
- 빛을 편광 필터에 통과시키면 편광을 얻을 수 있다. 두 편광 필터를 회전시켜 일정한 각이 되면 전혀 빛이 투과하지 못한다.
- 편광을 회전시키는 방향이 정확히 반대인 두 화합물은 거울상 이성질체이자 광학 이성질체이다. 이것이 1:1로 섞인 혼합물은 광학 활성이 없고 이것을 '라세미체(racemic mixture)'라 한다.

##### (2) R, S 배열 규칙

- 입체 중심에 직접 결합한 원자의 원자 번호가 큰 것부터 차례로 번호를 매긴다.
- 치환기의 첫 번째 원자가 같으면 차이가 생길 때까지 다음 원자들을 비교해 순위를 정한다.
- 다중 결합 원자들은 다중 결합 수만큼 원자들이 단일 결합을 한 것으로 간주한다.

##### (3) Fischer 투영식

입체 구조를 간단하게 평면에 나타낼 수 있는 장점이 있다.

- 수평선은 종이면에서 위쪽으로 돌출된 것이고, 수직선은 종이면에서 뒤쪽으로 들어간 결합이다.
- 교차점은 탄소가 존재하며 그것을 생략하고, 종이면에서 180° 회전한 것만 같은 물질이다.
- 카보닐 탄소가 있으면 맨 위 또는 가능한 한 가장 위쪽에 가깝게 배열한다.

##### (4) 메조 화합물(meso compound)

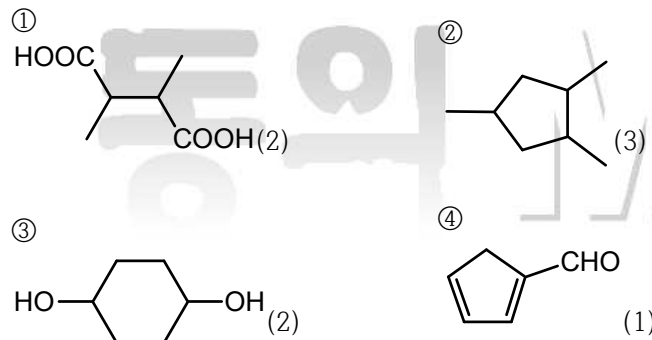
입체 중심을 가지고 있지만 내부 대칭면 때문에 비카이랄인 화합물이다.

[연습 문제]

1. 이성질체는 분자식이 같아도 서로 다른 물질 관계를 뜻한다. 다음 중 구조 이성질체 관계가 아닌 것은?

- ① n-Butane과 iso-Butane
- ② Cisplatin과 Transplatin
- ③ Ethanol과 Dimethyl Ether
- ④ n-Propanol과 iso-Propanol

2. 입체 중심의 개수에 따라 거울상 이성질체는 다양하게 존재할 수 있다. 다음 각 분자들에 대하여 괄호에는 입체 중심의 개수를 적은 것이다. 옳은 것은?



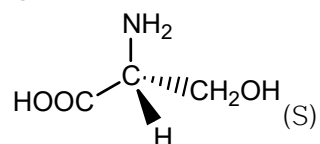
3. 입체 중심을 구분하기 위해 나타내는 방법으로 R, S 배열을 결정해야 한다. 다음 네 가지 치환기의 우선 순위를 바르게 나타낸 것은? (단, 우선 순위가 높은 것부터 차례로 부등호(>)를 써서 나타내기로 한다.)

- ①  $\text{Cl} > \text{OH} > \text{COOH} > \text{CHO}$
- ②  $\text{Cl} > \text{OH} > \text{CHO} > \text{COOH}$
- ③  $\text{Cl} > \text{COOH} > \text{CHO} > \text{OH}$
- ④  $\text{Cl} > \text{CHO} > \text{COOH} > \text{OH}$

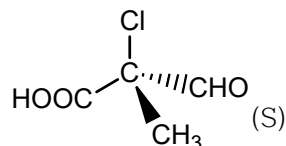


4. 다음 몇 가지 분자에 대하여 R, S 배열을 바르게 나타낸 것은?

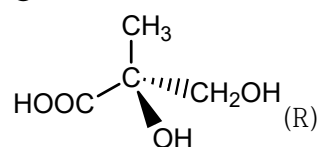
①



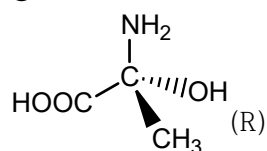
②



③



④

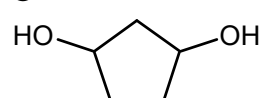


5. 카이랄 분자는 인체 내에서 단백질을 합성할 때 쓰이는 대부분의 아미노산에 존재한다. 카이랄 분자와 관련한 다음 설명 중 옳은 것은?

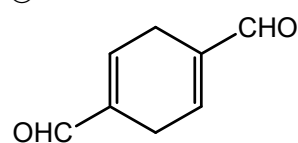
- ① 카이랄 분자는 분자 내에 대칭면이 존재해야 한다.
- ② 분자 내에 대칭면이 존재하는 거울상은 이성질체 관계이다.
- ③ 입체 중심에 결합한 원자의 원자번호가 작을수록 우선 순위가 높다.
- ④ 입체 중심이 n개인 경우 최대  $2^n$  개의 이성질체가 존재할 수 있다.

6. 메조 화합물은 입체 중심을 가지고 있으나 분자 내부에 대칭면이 있어서 편광 회전이 서로 상쇄되는 비카이랄 화합물을 뜻한다. 다음 각 분자 중 메조 화합물을 고르면?

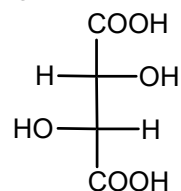
①



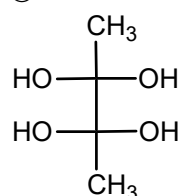
②



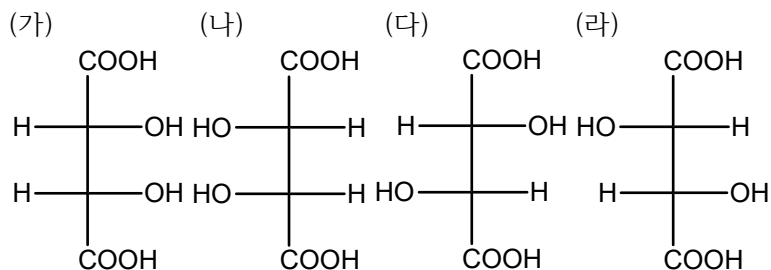
③



④



7. 다음은 Tartaric acid의 다양한 분자 구조를 Fischer 투영식으로 나타낸 것이다.

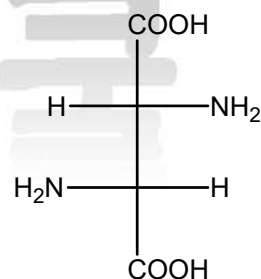


(가)~(라)에 대한 설명으로 타당한 것은?

- ① (가)와 (나)는 서로 거울상 이성질체 관계이다.
- ② (나)와 (다), (라)는 부분 입체 이성질체 관계이다.
- ③ (다)에서 절대 배열이 C2는 S, C3는 R이다.
- ④ Tartaric acid는 카이랄 중심이 2개이므로 4개의 입체 이성질체가 존재한다.

8. 오른쪽 그림은 어떤 분자를 Fischer 투영식으로 나타낸 것이다. 이 분자에 대한 다음 설명 중 옳지 않은 것은?

- ① 입체 중심은 (2R, 3R)이다.
- ② (2R, 3R)와 (2S, 3S)는 이성질체 관계이다.
- ③ 입체 중심이 2개이므로 이성질체 수는 4개이다.
- ④ (2R, 3S) 분자와 (2S, 3R) 분자는 같은 물질이다.



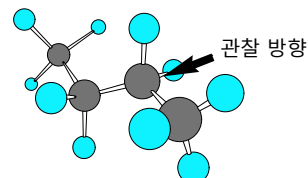
## 4. 탄화수소와 유도체

### 4.1. 작용기와 알케인

(1) 알케인(alkane) : 단일 결합으로만 이루어진 탄화수소로 일반식은  $C_nH_{2n+2}$ 이다.

(2) Newman 투영도

C—C 결합축을 중심으로 회전에 따라 상대적인 안정성을 나타낼 수 있으며 형태는 anti, gauche, eclipsed로 나타낼 수 있다. 그림은  $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 를 중간 탄소를 중심으로 관찰한 것이다.



(3) 사이클로알케인(cycloalkane) : 고리 모양으로 일반식은  $C_nH_{2n}$ 이다.

- 고리를 중심으로 같은 방향에 치환기가 있으면 cis, 반대편에 치환기가 있으면 trans이다.
- 사이클로헥세인에서 수소 원자는 축방향과 적도방향으로 두 종류가 있으며, 고리 뒤집기로 축방향 수소와 적도방향 수소는 가역적으로 변한다.
- 어느 한 수소 원자가 치환되었을 때 치환기와 축방향 수소 원자 사이에 1,3-이축 방향 상호 작용에 의한 스트레인이 있다. 적도방향 수소와 치환기 사이에는 스트레인이 없다.

### 4.2. 알켄(alkene)

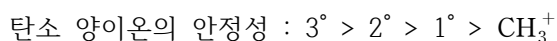
(1) E, Z 명명 체계

- 이중 결합의 같은 탄소에 직접 결합하고 있는 치환기를 비교해 원자 번호가 큰 것에 우선 순위를 부여한다. 다중 결합 원자들은 결합 수만큼 같은 원자들과 결합한 것으로 간주한다.
- 탄소 간 이중 결합을 중심으로 각 탄소에 결합한 치환기의 순위를 비교해 순위가 같은 것끼리 같은 방향에 배열되면 Z(zusammen), 건너편에 배열되면 E(entgegen)이다.

(3) 알켄의 안정성 : 이중 결합을 중심으로 치환기가 많은 것과, cis보다 trans 위치가 더 안정하다.

(4) 친전자성 첨가 반응

1) 탄소 양이온의 안정성 : Markovnikov 법칙



2) 알켄에 대한 할로젠( $X_2$ ) 첨가 반응

알켄에  $Br_2$ 를 첨가할 때 브로모늄 이온 중간체가 생겨 anti 첨가물(trans 위치)이 생성된다.

3) 알켄에 대한 수소 첨가 반응

수소 첨가 반응은 활성화 에너지가 커서 불균일 촉매를 통해 syn 첨가 생성물을 만든다.

### 4.3. 알카인(alkyne)

(1) 반응 : 알카인에 수소를 첨가하는 반응은 syn 첨가로서 알켄을 거쳐 알카인까지 포화될 수 있다. 린들라 촉매를 사용하면 알켄 단계에서 반응을 멈출 수 있다.

- HX를 첨가할 때 Markovnikov 법칙을 만족하고  $X_2$  첨가 반응이 anti 첨가로 진행된다. 1:1 당량비에서는 알켄까지 진행되지만 과량으로 할로젠을 첨가하면 완전히 포화된다.
- $H_2O$  첨가 반응은 Markovnikov 규칙을 따라 엔올을 거쳐 더 안정한 케토형으로 전환된다.

## (2) 알카인의 산도

알카인의 말단 수소는  $pK_a \approx 25$  정도로 비교적 산도가 높은 편이다. 아세틸렌화 음이온은 염기로 서 친핵체로 작용한다.

## 4.4. 방향족 탄화수소

(1) 친전자성 방향족 치환 반응 : 벤젠은 노출된  $\pi$  전자가 풍부해 친전자체가 공격하기 쉽고 할로젠화, 나이트로화, 설폰화, 알킬화를 할 수 있다.

## (2) Friedel-Crafts 반응

- $AlCl_3$  촉매 존재 하에 염화 알킬(RCl)을 방향족 고리와 반응시켜 알킬기를 도입할 수 있다.
- $AlCl_3$  촉매 존재 하에 염화 아실(RCOCl)을 방향족 고리와 반응시켜 아실기를 도입할 수 있다.
- 아미노기가 존재하면  $AlCl_3$ 와 결합해 강력히 전자를 끄는 기로 변해 고리의 전자 밀도가 떨어지므로 벤젠 고리의 반응성이 약화돼 진행이 어렵다.

## (3) 치환기와 벤젠 고리의 활성화

1) 벤젠 고리에 전자를 끄는 치환기가 있으면 반응성이 떨어져 meta- 지향 치환 반응이 일어난다.

- meta 지향 치환기 :  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_3H$ ,  $CH_3CO-$ ,  $-COOH$ ,  $-COO-$ ,  $-CHO$

2) 벤젠 고리에 전자를 주는 치환기가 있으면 고리의 활성을 증가시켜 ortho-, para- 지향 치환 반응을 일으킨다.

- ortho, para 지향 치환기 : 할로젠,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-NHCOCH_3$ ,  $CH_3-$ , 페닐기

## 4.5. 할로젠화 알킬(RX)

(1) 알케인에  $X_2$  치환 반응 : 할로젠을 자외선 존재하에 알케인과 반응시키면 라디칼 메커니즘에 의해 개시, 전파, 종결 반응으로 할로젠화 알킬이 생성된다.

## (2) 알코올로부터 RX 합성

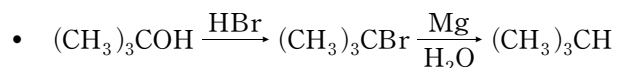
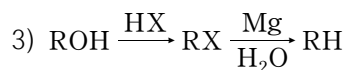
$R-OH + HX \rightarrow R-X + H_2O$ 에서  $S_N1$  반응으로 탄소 양이온 생성이 유리할수록 반응성이 크다.  
알코올의 반응성 :  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3OH$

## (3) Grignard 시약

1) 그리냐르 시약 합성 :  $RX + Mg \xrightarrow{\text{ether}} RMgX$ ,  $X = Cl, Br, I$

2) 그리냐르 시약이 물, 알코올과 일종의 산-염기 반응을 한다.

- $RMgX + HOR \rightarrow RH + RO^- + Mg^{2+} + X^-$



## 4.6. 알코올과 페놀, 에터

## (1) 알코올의 반응

## 1) 알코올 합성

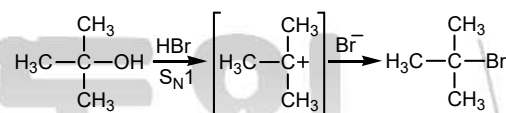
- 알켄에 물을 첨가하거나, 알켄을 염기성 조건에서  $\text{KMnO}_4$ 로 산화시키거나 알켄에  $\text{OsO}_4$ 를 작용시켜도 cis diol이 형성된다. 카보닐 화합물을 LAH,  $\text{NaBH}_4$ 로 환원시켜 알코올을 얻을 수 있다.

## 2) 알코올의 탈수 반응

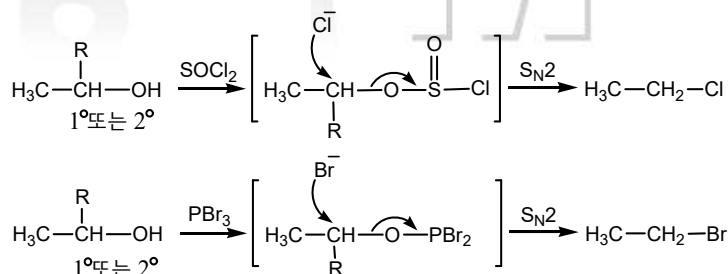
- 1차 알코올을 진한 황산을 촉매로 E2 반응에 의해 탈수 반응이 일어나며 알켄을 생성한다.
- 2차, 3차 알코올을 진한 황산 촉매로 하여 E1 메커니즘으로 탈수 반응에 의해 알켄을 생성한다.

## 3) 할로젠화 알킬 전환

- 3차 알코올은  $\text{S}_{\text{N}}1$  반응으로 할로젠화 알킬을 만든다.



- 1, 2차 알코올은  $\text{SOCl}_2$ 나  $\text{PBr}_3$ 로 처리해 할로젠화 알킬을 만든다.



## (2) 페놀의 반응

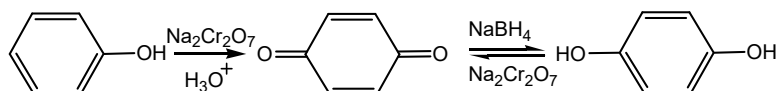
- 에터 합성 : 페놀이 염기 존재 하에 할로젠화 알킬과 반응해 에터가 된다.(Williamson 법,  $\text{S}_{\text{N}}2$ )

## 2) 친전자성 방향족 치환 반응

- 페놀은  $-\text{OH}$ 가 ortho, para 지향 작용기이므로 친전자성 방향족 치환

## 3) 페놀의 산화

- 페놀을  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 으로 산화시키면 퀴논이 되고 가역적으로 하이드로퀴논을 생성한다.



## (3) 에터와 반응

- $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  수용액에서 1차와 2차 알킬기를 가진 에터는  $\text{S}_{\text{N}}2$  반응, 3차 알킬기를 가진 에터는

$S_N1$  경로로 반응해 알코올과 할로젠화 알킬을 생성한다.

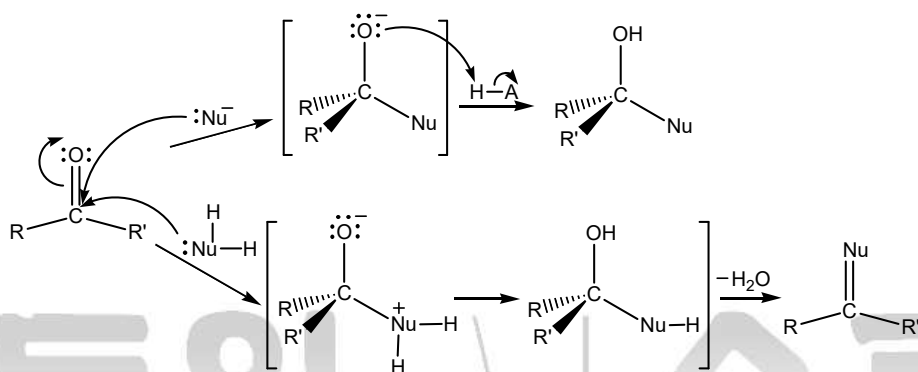
- 에폭시화물은 고리 스트레인 때문에 반응성이 크다. 산화 에틸렌을 산으로 처리하면 에틸렌글라이콜을 생성하며  $S_N2$  반응으로 일어난다.

#### 4.7. 알데하이드와 케톤

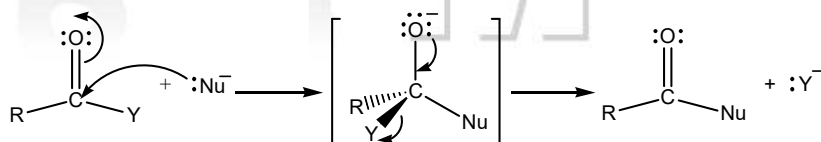
##### (1) 카보닐 화합물의 일반적 반응

카보닐 탄소는 친핵성 첨가, 친핵성 아실 치환,  $\alpha$ -치환, 카보닐 축합으로 주요 반응은 네 가지다.

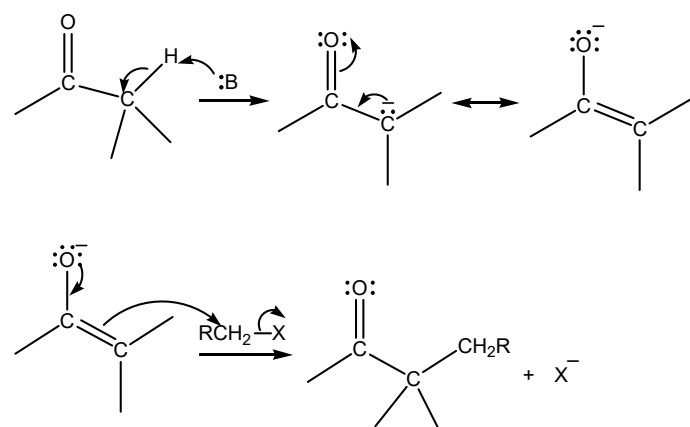
##### 1) 친핵성 첨가 반응 : 알코올이나 이민 형성



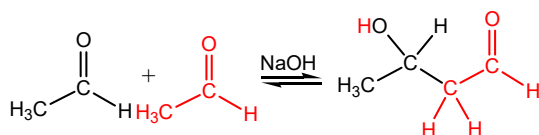
##### 2) 친핵성 아실 치환 반응 : 알데하이드나 케톤보다는 카복실산 유도체에서만 일어난다.



##### 3) $\alpha$ -치환 반응



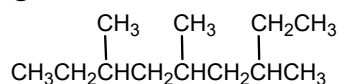
##### 4) 카보닐 축합 반응 : 알데하이드나 케톤의 축합 반응은 염기를 촉매로 진행된다.



## [연습 문제]

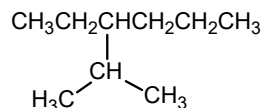
1. 다음 각 분자들에 대하여 IUPAC 명명법으로 바르게 나타내지 않은 것은? (단, 입체 이성질체는 무시한다.)

①



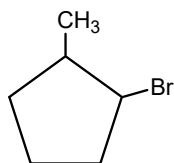
3,5,7-Trimethylnonane

②



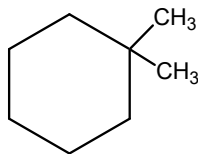
3-Isopropylhexane

③



1-Bromo-2-methylcyclopentane

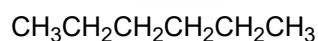
④



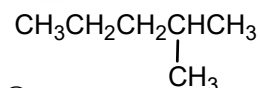
1,1-Dimethylcyclohexane

2. 탄소 원자가 가진 차수에 따라 반응이 다양하게 나타날 수 있다. 다음 중 2차 탄소 수가 가장 많은 것은?

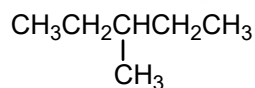
①



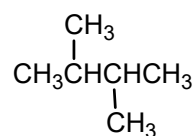
②



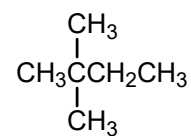
③



④



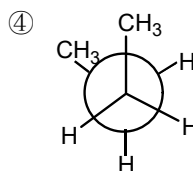
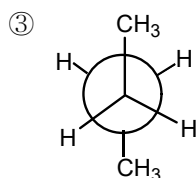
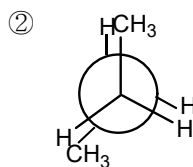
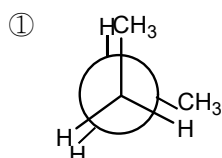
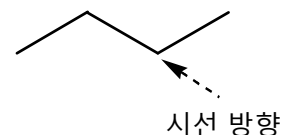
⑤



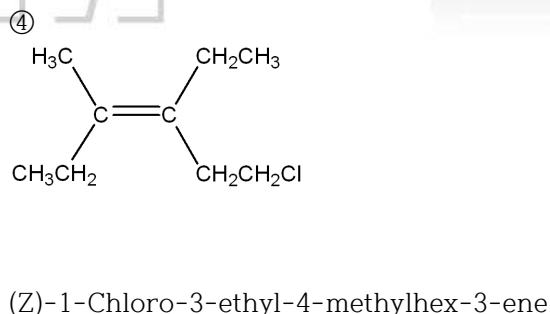
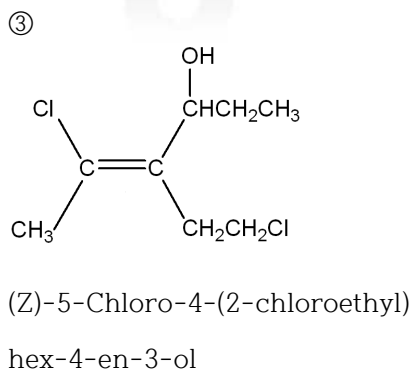
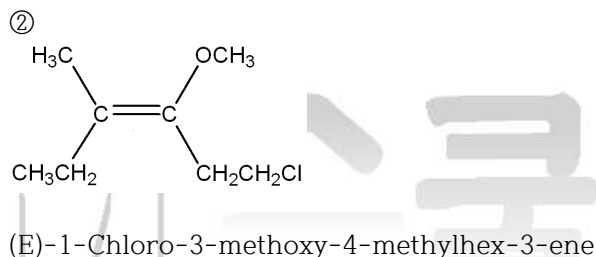
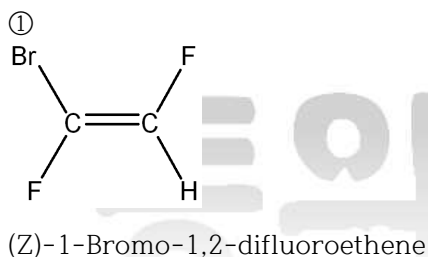
3. 이중결합에 할로젠( $\text{X}_2$ )을 첨가하는 반응은 트랜스 생성물을 주로 만든다. 이에 대한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 중간 생성물로 생성된 탄소 양이온이 트랜스 우세를 유발한다.
- ② 탄소 간 이중결합이 친전자체로 작용해 할로젠에 쌍극자 모멘트를 유발한다.
- ③ 친전자성 첨가반응은 마르코프니코프 규칙으로 일어나기 때문이다.
- ④ 균일 촉매를 사용하면 트랜스 생성물, 불균일 촉매를 사용하면 시스 생성물을 얻는다.
- ⑤ 알켄에  $\text{Br}_2$ 를 첨가하는 반응은 중간체로 브로모늄 이온이 생성된다.

4. n-Butane에 대해 그림과 같은 시선 방향에서 볼 때 상황에 따라 안정성이 달라진다. 다음 중 가장 안정한 것은?



5. 다음 각 화합물에 대하여 *E*, *Z* 명명법을 사용한 표현이 바르지 못한 것은? (단, 입체 중심은 고려하지 않는다.)

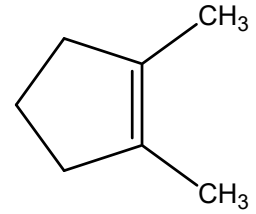


6. 카보닐기의 알파 위치 수소에서 치환 반응이 일어나는 것을 알파 치환 반응이라고 한다. 다음 중 알파 치환 반응에 대한 설명으로 옳은 것은?

- ① 카보닐 탄소에 결합한 이탈기의 반응성이 클수록 알파 치환 반응이 쉽게 일어난다.
- ② 카보닐 탄소의 알파 위치가 산성을 띠며 친전자체를 공격해 치환 반응을 일으킨다.
- ③ 카보닐 탄소의 베타 위치나 감마 위치에서도 치환 반응이 일어날 수 있다.
- ④ 염기가 카보닐 탄소의 알파 위치의 이탈기를 공격해 치환 반응이 일어난다.
- ⑤  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 의 알파 수소와  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 의 수소는  $\text{p}K_a$ 값이 비슷하다.

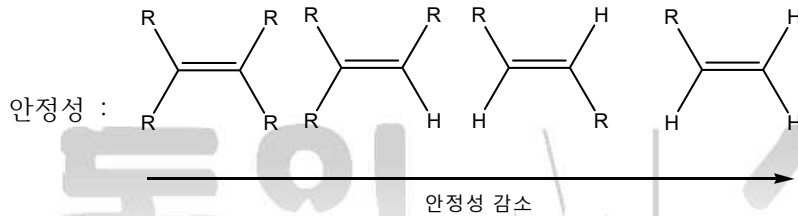


7. 1,2-Dimethylcyclopentene은 그림과 같이 나타낼 수 있다. 이 분자에 대한 다음 설명 중 옳은 것은?



- ①  $\text{Br}_2$  첨가 반응은 같은 방향이 유리하다.  
 ② 1,3-Dimethylcyclopentene이 더 안정하다.  
 ③ 백금 촉매로 수소를 첨가하면 trans-1,2-Dimethylcyclopentane이 생성된다.  
 ④ 1,2-Dimethylcyclopentane에서 메틸기는 사이클로펜테인 고리를 중심으로 같은 방향과 반대 방향으로 배향할 수 있다.

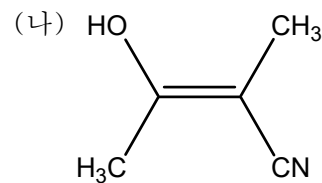
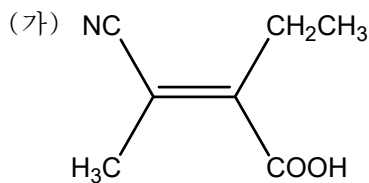
8. 알켄은 탄소 간 이중결합을 중심으로 치환된 알킬기가 많을수록 안정성이 크다. 이에 대한 보기의 설명 중 옳은 것만을 있는 대로 고른 것은?



- <보 기>
- ㄱ. 이중결합한 탄소와 여기에 결합한 C-H 사이에 안정화 상호 작용이 일어난다.  
 ㄴ. 탄소 간  $sp^2-sp^3$  결합 수가 많을수록 탄소 사이에 더 강한  $\sigma$  결합이 생성된다.  
 ㄷ. 알킬기가 많을수록 전자를 밀어주는 효과로  $\pi$  결합이 더욱 강화되기 때문이다.

- ① ㄱ                      ② ㄴ                      ③ ㄷ                      ④ ㄱ, ㄴ                      ⑤ ㄴ, ㄷ

9. 탄소 간 이중 결합을 중심으로 한 치환기 배열은 E, Z 명명 체계를 이용해 나타낼 수 있다. 다음 (가), (나)에 대해 E, Z 배열을 바르게 나타낸 것은?



- |   |     |     |   |     |     |
|---|-----|-----|---|-----|-----|
|   | (가) | (나) |   | (가) | (나) |
| ① | (E) | (E) | ② | (E) | (Z) |
| ③ | (Z) | (E) | ④ | (Z) | (Z) |

[10~11] 알카인에서 삼중결합이 말단 탄소에 있으면 그 탄소에 결합하고 있는 수소는 비교적 산성도가 높은 편이며, 내부 알카인을 만드는 반응물로 사용할 수 있다.

10. 다음 중 2-펜타인(또는 펜트-2-아인)을 합성하는 데 필요한 반응물을 있는 대로 나열한 것은?

- ①  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{NH}_3$
- ②  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{NaNH}_2$
- ③  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{NaNH}_2$
- ④  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{NH}_3$
- ⑤  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{NaNH}_2$

11. 다음 중 2-펜타인 합성 과정에 대해서 바른 설명이 아닌 것은?

- ① 말단 삼중결합에 결합한 수소가 산으로 작용해 친핵체를 만든다.
- ② 할로젠화알킬에서 할로젠이 좋은 이탈기일수록 반응이 잘 진행된다.
- ③ 아세틸라이드 음이온과 할로젠화알킬은  $S_N2$  메커니즘으로 진행된다.
- ④ 이탈기가 먼저 떨어져 탄소 양이온이 안정할수록 반응 진행이 쉽다.
- ⑤ 아세틸라이드 음이온이 안정한 것은  $sp$  혼성 구조에서  $s$  오비탈 함량이 높기 때문이다.

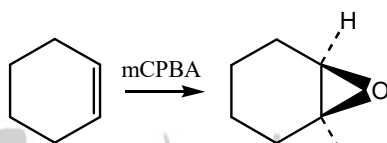
12. 벤젠 고리에는  $\pi$  전자가 풍부하므로 친전자성 치환 반응을 하기 쉽다. 다음 (가)~(다) 치환기에 대하여 치환 지향성과 고리 활성 증감을 바르게 짝지은 것은?

<div style="display: flex; justify-content: space-around; border: 1px solid black; padding: 5px;"> <span>(가) <math>-\text{NH}_2</math>, <math>-\text{OH}</math></span> <span>(나) <math>-\text{Cl}</math>, <math>-\text{Br}</math></span> <span>(다) <math>-\text{NO}_2</math>, <math>-\text{CHO}</math></span> </div>		
(가)	(나)	(다)
① m-, 감소	o-, p-, 증가	m-, 증가
② m-, 감소	m-, 감소	m-, 감소
③ o-, p-, 증가	m-, 감소	m-, 감소
④ o-, p-, 증가	m-, 증가	m-, 증가
⑤ o-, p-, 증가	o-, p-, 감소	m-, 감소

13. 알켄의 안정성은 탄소 간 이중결합을 중심으로 한 치환기에 따라 다르게 나타난다. 다음은 모두 Hexene이다. 이 중 가장 안정한 것은?

- ①  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- ②  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
- ③  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
- ④  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

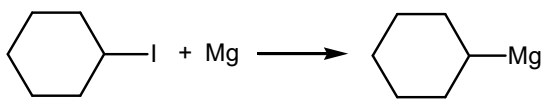
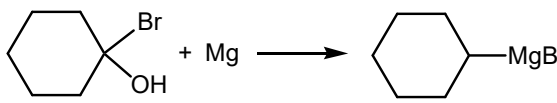
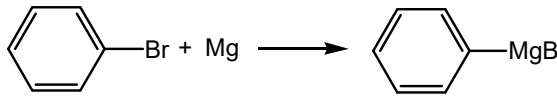
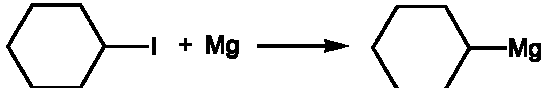
14. 에폭사이드는 고리형 에터의 한 가지로 탄소 두 개와 산소가 삼각형으로 결합하고 있다. 대개 다음과 같이 알켄을 과산화산( $\text{RCO}_3\text{H}$ )으로 처리하여 얻을 수 있다.



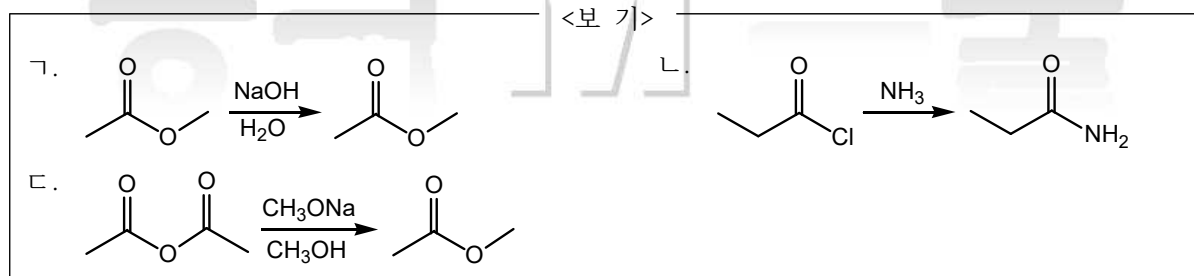
에폭사이드에 대한 다음 각 반응의 주생성물 예측이 옳지 않은 것은?

- ①
- ②
- ③
- ④

15. 그리냐르 시약(Grignard Reagent)은 제한점이 있지만, 유기 합성에 많이 사용하는 시약이다.  
다음 중 그리냐르 시약을 만드는 과정이 옳지 않은 것은?

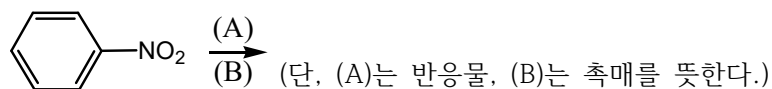
- ① 
- ② 
- ③ 
- ④ 

16. 다음 중 친핵성 아실 치환 반응의 생성물을 바르게 예측한 것만을 보기에서 있는 대로 고른 것은?



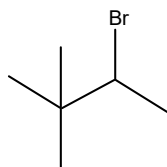
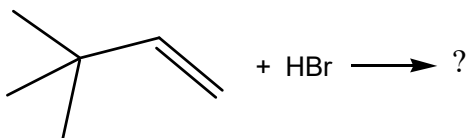
- ① ㄱ      ② ㄴ      ③ ㄷ      ④ ㄱ, ㄴ      ⑤ ㄴ, ㄷ

17. 벤젠 고리의 치환기에 따라 두 번째 치환기 도입이 영향을 받는다. 다음 중 옳은 것은?



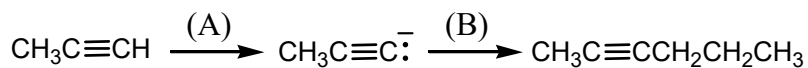
- ①  $-\text{NO}_2$ 는 고리의 반응성을 증가시킨다.
- ② 메틸기를 도입할 때 (A)는  $\text{CH}_3\text{OH}$ 가 쓰인다.
- ③  $-\text{Br}$  도입 시 (B)에는  $\text{AlBr}_3$ 를 쓰는 게 좋다.
- ④  $-\text{NO}_2$ 가 메타 지향성이므로 어떤 치환기도 메타 위치에 도입된다.

18. 알켄에 HBr을 첨가하는 반응은 마르코프니코프 법칙을 이용해 설명할 수 있는데, 다음과 같은 반응에 대하여 바르게 설명한 것은?



- ① 주 생성물은 이다.
- ② 주 생성물은 마르코프니코프 법칙을 만족하는 생성물이다.
- ③ 중간체에서 메틸기가 이동해 3차 탄소 양이온을 생성한다.
- ④ 주 생성물은 라디칼 중간체 생성 반응을 통해 진행된다.

19. 다음 반응을 통해 내부 알카인을 만들 수 있다.



(A)와 (B)에 적절한 반응 시약을 바르게 짝지은 것은?

- | (A)                         | (B)  |
|-----------------------------|--|
| ① $\text{NaNH}_2$           | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$   |
| ② $\text{NH}_3$             | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ |
| ③ $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$   |
| ④ $\text{NH}_3$             | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$   |