

5. 유기 반응과 유기 합성

[연습문제 해설과 답]

1. 알켄의 산화 : ④

탄소 간의 이중 결합(알켄)을 오존으로 산화시키면 결합이 절단되며 수소가 있으면 알데하이드가 생성된다. 산성 조건에서 KMnO_4 로 산화시킬 때 탄소 간 이중 결합이 절단되고, 수소가 결합되어 있으면 $-\text{COOH}$ 까지 산화한다.

2. 알카인의 산화성 분해 : ④

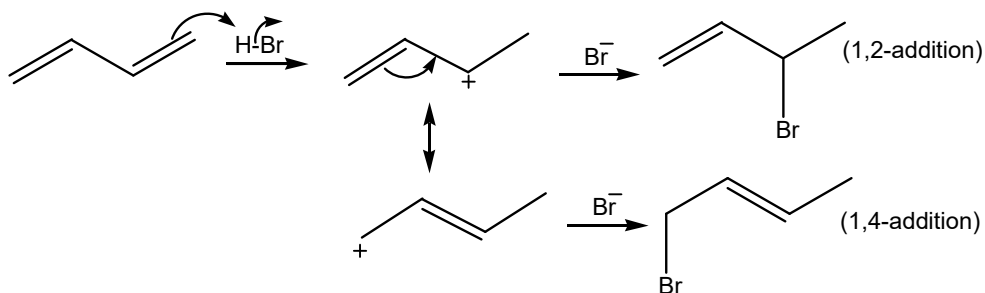
알카인에 오존과 물을 반응시키면 산화성 분해가 일어나면서 말단 알카인에서는 CO_2 가 나올 수 있고, 내부 알카인은 $-\text{COOH}$ 를 생성한다. ④에서 삼중 결합이 두 곳에 있으므로 생성물로 아세트산(CH_3COOH)도 생성되어야 한다.

3. 벤조산 제법 : ③

벤질 탄소에 수소가 있으면 KMnO_4 로 산화시킬 때 벤조산이 생성될 수 있지만, 벤질 탄소에 수소가 없으면 벤조산을 만들 수 없다.

4. 뷰타다이엔과 HBr 첨가 : ④


1,3-Butadiene에 HBr을 첨가하면 1,2 첨가(1,2-addition)와 1,4 첨가(1,4-addition) 반응이 일어날 수 있는데, (다)는 1,2 첨가 생성물이고, (라)는 1,4 첨가 생성물이다.



5. $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응과 기질 구조 : ③

$\text{S}_{\text{N}}2$ 반응은 이탈기와 결합한 탄소에서 입체 구조의 역전을 관찰해 객관적으로 입증하기 좋은 것은 고리 모양 탄화수소이다.

6. 휘켈 규칙과 방향족 : ②

휘켈 규칙은 방향족을 이루려면 탄소 고리가 평면이며, π 결합이 콘쥬게이션을 이루는데, π 전자 수가 $4n+2$ 를 만족한다는 것이다. π 전자 수가 ① 10개($n=2$), ② 10개, ③ 14개($n=3$), ④ 14개이지만, [10]-아눌렌()에서 단일 평면을 유지하려 할 때 중간에 있는 수소 원자가 서로 반발하므로 평면을 유지할 수 없어 방향족이 아니다.

7. E1 반응의 조건 : ②

E1 반응은 제거 반응에서 반응 차수가 1차이고 탄소 양이온 중간체가 생성되는 과정이 속도 결정 단계이다. 반응성은 3° 탄소 양이온 $> 2^\circ$ 탄소 양이온 $> 1^\circ$ 탄소 양이온 $>$ 메틸 양이온 순이다. 탄소 간 이중 결합을 중심으로 치환기가 많을수록 안정하다는 것이 Zaitsev 규칙이다.

8. 치환 반응과 제거 반응 생성물 : ④

치환 생성물은 이탈기(Br^-)가 떨어진 후 3° 탄소 양이온 위치에 OH^- 가 결합해 3차 알코올을 형성하고, 제거 반응은 Zaitsev 규칙에 따라 탄소 간 이중 결합 주위에 치환기가 많은 알켄이 생성된다.

9. 헤미아세탈과 아세탈 : ①

카보닐 화합물에 알코올 2당량이 반응해 아세탈을 생성할 수 있고, 고리 모양 포도당은 $-\text{OH}$ 가 알데하이드($-\text{CHO}$)기에 작용해 생성될 수 있으므로 케톤만 반응할 수 있는 것은 아니다. 카보닐 탄소는 친핵체인 알코올의 산소가 가진 비공유 전자쌍이 공격하며, 산(H^+)은 카보닐의 산소에 결합(양성자화)한다.

10. 페놀류의 $\text{p}K_a$: ②

짝염기를 안정화하는 짝산은 $\text{p}K_a$ 값이 작다(센 산이다). 따라서, 벤젠 고리의 치환기가 전자를 끌면 짝염기가 안정화하므로 $\text{p}K_a$ 값 순서는 $p\text{-Cresol} > \text{Phenol} > m\text{-Nitrophenol}$ 이다.

11. 엔올-케토 토토머화 : ①

산성 용액에서 할로젠을 케톤과 반응시키면 산(H^+)은 촉매로 작용하며 카보닐기의 산소에 양성자화하고 엔올을 생성해 α 위치가 할로젠으로 치환된다. α 위치 탄소에 결합한 수소가 산성을 띠며 다른 탄소는 산성과 무관하다. 카보닐 화합물에 염기(OH^-)성 조건에서 할로젠을 반응시키면 α 위치 수소가 모두 할로젠화한다.

12. 친핵성 첨가 반응 : ③

알데하이드는 카보닐 탄소에 입체 장애가 적으므로 공격하기 쉬워 케톤보다 반응성이 크고, gem-diol은 한 탄소에 $-\text{OH}$ 작용기가 2개 결합한 것을 뜻한다. LiAlH_4 나 NaBH_4 를 환원제로 사용하는 것은 H^- 의 공급과 같다.

13. 그리냐르 시약 : ③

그리냐르 시약을 카보닐 탄소와 반응시키고 물(H_2O)로 처리하면 알코올을 얻을 수 있다. ①에서는 $-\text{OH}$ 가 결합한 탄소에 H 하나가 빠졌고, ②에서는 $-\text{OH}$ 가 결합한 탄소에 결합한 수소가 너무 많다. ④에서 그리냐르 시약은 카보닐 탄소를 공격하므로 옳지 않다.

14. 클라이젠 축합 : ②

에스터($-\text{COO}-$)도 α 수소가 있어야 클라이젠 축합을 할 수 있다. α 수소가 산성을 띠므로 에톡사이드(EtO^-)와 같은 강한 염기로 제거하고 친핵성 치환을 할 수 있다.

15. 카보닐 화합물의 반응 생성물 : ④

산성 조건에서 헤미아세탈에 알코올(CH_3OH)을 반응시키면 gem-diol이 아니라 아세탈을 생성한다.

16. 아민 : ①

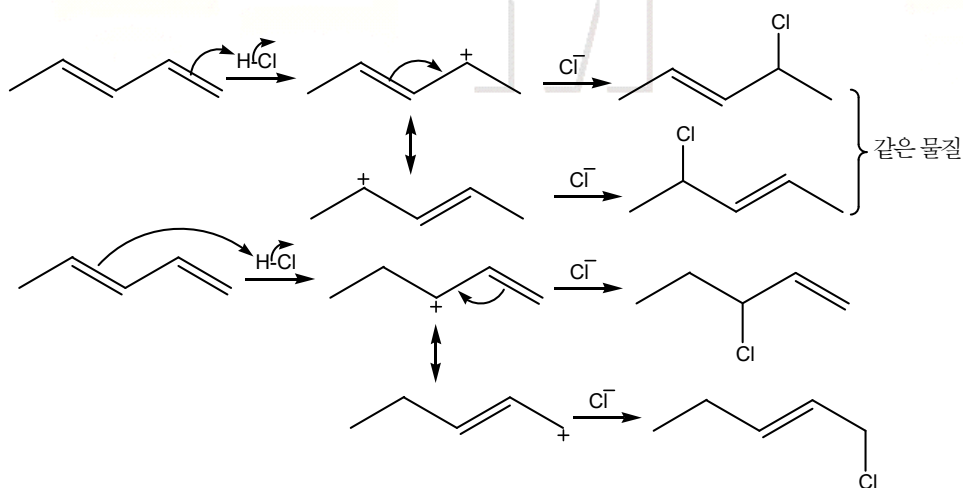
암모니아가 $\text{R}-\text{X}$ 에 반응시키면 $\text{S}_\text{N}2$ 반응으로 1차 아민이 생성되고 2차 아민과 3차 아민도 생기며 혼합물이 나온다. 1차 아민과 과량의 CH_3Br 을 반응시키면 사차 암모늄염을 얻을 수 있다.

17. 산화 준위 : ①

탄소의 산화 준위는 에틸렌과 에탄올에서 -4, 염화비닐과 아세트 알데하이드에서 -2이고, 에테인은 -6, 염화 에테인에서는 -4, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ 에서는 -2이다.

18. 콘쥬게이션 다이엔과 첨가 반응 : ④

콘쥬게이션 다이엔을 포함하는 1,3-Pentadiene에 HCl 을 첨가할 때 1,2 첨가와 1,4 첨가 생성물이 가능하다.



19. 벤조산 생성 : ⑤

벤질 탄소에 수소가 있으면 KMnO_4 로 산화시켜 벤조산을 얻을 수 있고, 벤질 수소가 없으면 벤조산이 생성될 수 없다.

20. 벤젠 고리의 이 치환 : ③

벤젠 고리에 먼저 $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ 를 이용해 $-\text{Br}$ 기를 도입하고 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 로 Friedel-Crafts Alkylation(methylation)을 하고 KMnO_4 로 산화시킨다. ⑤에서 Friedel-Crafts Alkylation은 메틸기($-\text{CH}_3$)가 o-, p- 지향인 점을 생각해야 한다.

21. 환원제 : ②

자신이 산화하면서 상대 물질을 환원시키는 물질이 환원제인데, LiAlH_4 에서 수소화 음이온(H^-)을 공급해 상대 물질을 환원시킨다. LiAlH_4 는 반응성이 매우 크지만, 온화한 환원제를 사용할 때는 NaBH_4 를 이용한다.


22. $\text{S}_\text{N}2$ 반응 : ②

그림은 $\text{S}_\text{N}2$ 반응인데, 친핵체가 공격하는 탄소가 입체적으로 덜 가리울수록, 이탈기는 반응성이 클수록 유리하다. 2차 반응이므로 친핵체의 농도와 기질의 농도에 비례하고, 양성자성 용매는 친핵체를 안정화시키므로 반응성이 작다. Neopentyl bromide는 이탈기가 1차 탄소에 결합해 있으나 주변에 입체적 방해가 커서 친핵체가 접근하기 어려우므로 반응성이 작다.

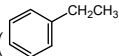
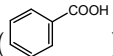
23. E2 반응 : ③

$\text{S}_\text{N}2$ 와 E2는 경쟁 반응이지만, 반응성은 반대이다. Zaitsev 규칙에 따르면 제거 반응 생성물은 치환기가 많을수록 유리하고, OH^- , RO^- 와 같은 강한 염기를 사용하면 E2 반응이 일어나기 쉽다. $\text{S}_\text{N}2$ 에서 친핵체는 E2에서는 염기로 작용하므로 양성자성 용매보다 비양성자성 용매가 더 반응성이 크다. 알카인을 합성하기 위해서는 제거 반응을 통해 할로젠 두 개가 한 탄소에 결합해도 되고, 이웃한 두 탄소에 결합해도 된다.

24. 제거 반응 생성물 : ⑤

제거 반응에 대한 Zaitsev 규칙은 탄소 간 이중 결합을 중심으로 알킬기가 많이 결합할수록 안정하다는 것인데, 이탈기 $-\text{Br}$ 을 중심으로 의 경우 알킬 치환기가 3개이다.


25. 알데하이드와 케톤 : ⑤

에틸 벤젠()은 벤질 수소를 가지고 있으므로 KMnO_4 로 산화시키면 벤조산()이 생성된다.

26. 친핵성 첨가 반응 : ①

①에서 NaBH_4 는 환원제로 카보닐 탄소에 수소를 공급하고, 수소화 이온(H^-)의 친핵성 첨가 반응과 이어 물로부터 양성자를 얻어 1차 알코올($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)을 얻을 수 있다.

27. α 치환 반응 : ②

카보닐 탄소의 α 위치에 결합한 수소는 산성을 띠므로 아세톤에 OH^- 를 반응시키면 토토머화에 따라 엔올 음이온()을 생성할 수 있다. 엔올 음이온은 친핵체로 작용할 수 있고, 엔올 음이온의 산소 원자와 탄소 원자는 sp^2 혼성 오비탈을 점유한다. 아세트산을 촉매로 아세톤에 Br_2 를 반응시키면 α 위치에 브로민($-\text{Br}$)이 치환된다. 아세트산과 그 나염(CH_3COONa)을 섞으면 일정 농도 범위에서 완충 용액을 만들 수 있다.

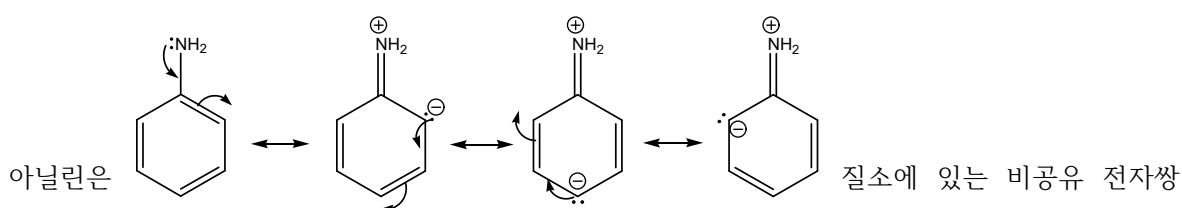
28. 탄수화물의 환원성 : ⑤

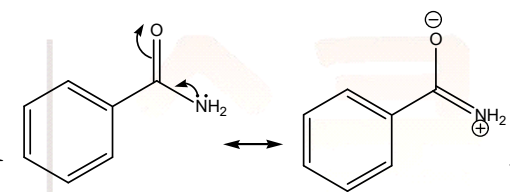
탄수화물에서 환원성이 있는 것은 고리 구조가 헤미아세탈($\text{R}-\text{C}(\text{OR})-\text{OH}$)을 형성할 때이고 이 구조가 없으면 환원성을 갖지 않으며, 이당류 중 설탕(⑤번 구조)은 헤미아세탈 구조가 없어 환원성이 없다.

29. 아민 생성 : ①

암모니아와 할로젠화 알킬을 반응시키면 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응을 통해 1차 아민을 만들 수 있다. 차례로 2차 아민, 3차 아민과 함께 4차 암모늄염까지 혼합물을 형성한다. 나이트라일과 아마이드를 LAH로 환원시키면 1차 아민이 생성된다.

30. 질소 화합물의 염기성 : ①



이 이 같은 공명 구조를 가지는데 비해, 아마이드는  와 같은 공명 구조를 가져 전기 음성도가 큰 산소에 음전하가 밀집하는 성향을 보이므로 염기로 작용하기 어렵다.

31. 나이트릴과 아마이드의 환원 : ②

LAH는 LiAlH_4 로서 친핵체인 수소화 이온(H^-)을 공급하는 환원제이다. 친핵체가 나이트릴의 탄소와 카보닐 탄소를 공격해 환원시키므로 1차 아민($\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)을 생성한다.

32. 토토머화 : ⑤

엔올-케토 토토머화는 평형을 이루는데, 일반적으로 케톤형이 안정하며 둘 사이에는 양성자(H^+)가 이동한다. 카보닐의 α 수소는 산성을 띠고, 카보닐 탄소는 전자가 산소에 강하게 끌리므로 부분적으로 양전하를 띠며 친핵체가 공격하기 쉽다.

33. 할로젠화 알킬 반응 : ④

E1 , $\text{S}_{\text{N}}1$ 은 먼저 탄소 양이온 생성이 이루어지기 위해 반응성이 큰 것은 3° 탄소에 이탈기가 결합해 있는 경우이다. E2 반응이 일어나기 위해서 양성자(H^+)를 제거하려면 RO^- 나 OH^- 와 같이 강한 염기를 사용하는 것이 좋다. 제거 반응 생성물은 탄소 간 이중 결합을 중심으로 알킬 치환기가 많을수록 안정하고, E2 나 $\text{S}_{\text{N}}2$ 는 모두 2차 반응으로 친핵체 농도와 기질 농도가 모두 작용한다.

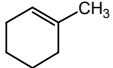
34. 할로젠화 알킬의 S_N2 반응성 : ⑤

S_N2 반응이 일어나려면 친핵체가 공격할 때 기질에 방해 요소가 적어야 한다. 반응성이 가장 큰 것은 친핵체의 공격에 방해가 가장 적은 메틸기($-CH_3$)가 이탈기와 결합한 것이다.

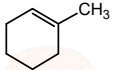
35. 알켄과 오존의 반응 : ③

오존(O_3)은 알켄을 분해하는데, 탄소에 수소가 있으면 알데하이드($-CHO$), 수소가 없으면 케톤($-CO-$)으로 산화시킨다.

36. 산성 조건에서 $KMnO_4$ 의 알켄 산화 : ②

1-메틸사이클로헥센()을 산성 조건에서 $KMnO_4$ 로 반응시키면 탄소 간 이중 결합이 끊어지며 이중 결합에 수소가 있으면 카복실산($-COOH$)으로 산화하고, 수소가 없으면 케톤으로 산화하고 있다.

37. OsO_4 의 알켄 산화 반응 : ①

1-메틸사이클로헥센()에 OsO_4 를 반응시키고 수용성 $NaHSO_3$ 를 반응시키면 생성물은 cis-diol이 생성된다.

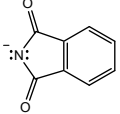
38. 자이체프 규칙 : ①

자이체프 규칙은 탄소 간 이중 결합에 알킬 치환기가 많을수록 안정한 알켄을 형성하므로 안정성은 4치환기>3치환기>2치환기>1치환기>에텐 순이다.

39. 클로로퀸 : ④

클로로퀸은 물에 대한 용해도가 매우 작으며, (가)의 질소의 비공유 전자쌍은 sp^2 혼성 오비탈을 점유하며 고리 바깥을 향한다. (나)에서 질소의 비공유 전자쌍은 바로 결합된 방향족 고리의 공명 구조에 참여할 수 있고, (다)에서 질소의 비공유 전자쌍은 sp^3 혼성 오비탈을 점유하므로 (가)~(다) 중 루이스 염기로 작용하기 쉽다.

40. 아민 합성 과정 : ③

(가)에서 프탈이미드 음이온()이 친핵체로 작용해 S_N2 반응이 일어나고, (나)에서 아마이드 결합이 가수 분해로 에틸 아민과 프탈산을 만든다.