

## Hetero-Atom Model의 超共軛理論

慶北大學校 師範大學

朴 柄 廷

(1969. 3. 6 접수)

### Molecular Orbital Treatment On The Heteroatom Model of Hyper-conjugation

by

Byung Kak Park

Department of Chemistry, Kyung Puk National University, Taegu

(Received May 6, 1969)

#### ABSTRACT

The methyl group does not possess an unshared pair of electrons. But F. A. Matsen has introduced the concept of the methyl group as a Pseudo-heteroatom which contributes a pair of electrons to  $\pi$  system. In this heteroatom model, A. Streitwieser et al have assumed that the electrons in a methyl group behave to their approximation as a single electron pair on a single atom. But the theoretical basis on the heteroatom model hyper-conjugation has not studied yet.

In this paper, Linear combination of Bond orbital and group theory is used to investigate the theoretical basis for it.

#### 서 론

탄소와 세 개의 수소 사이의 보통의 하이퍼콘쥬게이션(Hyperconjugation)을 Coulson<sup>(1)</sup>이 메틸기 중의 세 개의 수소 원자를 단일 원자군으로 보고 이것을 일종의 Pseudoatom으로 간주해서 메틸기에 유사  $\pi$  궤도함수가 존재함을 분자궤도함수이론으로 명백히 하였다. Wheeland와 Pauling<sup>(2)</sup>는 하이퍼콘쥬게이션을 생각지 않고 유기효과로 간주하여 분자궤도함수론의 입장에서 ortho-, para-배향을 설명하였다. Matsen<sup>(3)</sup>은 메틸기 전체를 하나의 Hetero-atom으로 간주하고 그 메틸기 내의 전자들이 한 원자에 한 쌍의 전자와 같이 행동한다고 가정하

였다. 이런 가정 위에서 파라미터 값을 무조건  $\alpha_s=2$  공명적분  $\beta_{c-s}=0.7$ 을 취하여 量子化顯의인 계산을 행하였다. 그 결과 여러 화합물의 이온화 포텐셜에 대해서는 전자에 비하여 실측치와 훨씬 좋은 관계를 나타내었다. 그러나 아직 이 메틸기 전체로서의 Heteroatom model에 관한 이론적 근거는 아직 구명되지 않았다. 本論에서는 L. C. B. O(Linear Combination of Bond orbital)法<sup>(4)</sup>과 群論을 活用해서 이 Hetero-atom model의 하이퍼콘쥬게이션을 이론적으로 구명하고자 하는 바이다.

#### 본 론

메틸기 안에 세 개의  $Sp^3$  탄소원자궤도와 세 개의 1S

수소원자궤도 사이의  $\sigma$ -bond를 결합궤도를 만들기 위해서 임시로 Fig 1과 같이 각궤도에 번호를 붙인다.

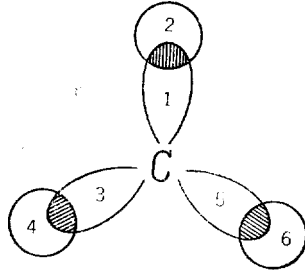


Fig. 1. Orbital picture of methyl group

Fig 1에서 1,3,5는 탄소의  $Sp^3$  혼성궤도를 나타내며 2, 4, 6은 수소의 1S 궤도를 표시한다. 탄소에서 한 개의 잔여궤도는 지면의 수직 상방에 향하여 공액제와 결합하고 있다. (toluene처럼) 공액제의  $\pi$  궤도는 지면에 평행하게 상하로 분포해 있다.  $\angle HCH$ 는  $109^\circ 28'$ 이고 세 개의 수소는 동일 면상에 있으나 탄소는 지면 위에 위치한 삼각추의 정점에 있고 Fig 1은 平面에의 투영도이다. 이것은 點群  $C_{3v}$ 에 속한다.

$Sp^3$  탄소궤도와 1S 수소궤도 사이를 선형결합시키면 국在化結合軌道(Localized Bond orbital)  $\phi_i (i=1, 2, 3)$ 를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2+2\lambda S}}(x_1 + \lambda x_2) \dots \dots \dots (1)$$

여기서  $S$ 는 탄소와 수소 사이의 중첩적분이며  $\lambda$ 는  $\chi_1, \chi_2$  原子軌道の 계수의 비( $\lambda = \frac{C_1}{C_2}$ )이며 物理學的으로 극성의 정도를 나타내는 파라미터이다. 탄소의 전기음성도가 수소 것보다 크므로  $\lambda < 1$ 이다.  $1/\sqrt{1+\lambda^2+2\lambda S}$ 는 규격화 상수이다. 마찬가지로  $x_3, x_4$ 와  $x_5, x_6$  사이의 결합軌道는 각각 다음과 같이 표시된다.

$$\left. \begin{aligned} \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2+2\lambda S}}(x_3 + \lambda x_4) \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2+2\lambda S}}(x_5 + \lambda x_6) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (1')$$

위에 형성된 결합궤도들은 Fig 2와 같이 點群  $C_{3v}$ 의 대칭성을 갖고 있다.

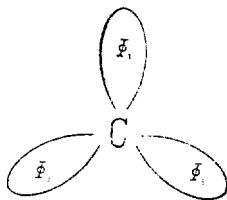


Fig. 2. Localized Bond orbital formed from methyl group.

대칭조작에 의해서 형성된 결합궤도의 대칭성을 조사하기 위해서 먼저  $C_{3v}$ 의 既約表現과 그 指標表를 Table 1에 실는다.

TABLE 1. Character table of point group  $C_{3v}$

$C_{3v}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$a_1$	1	1	1	1	1	1
$a_2$	1	1	1	-1	-1	-1
e	2	-1	-1	0	0	0

각 결합궤도에 대해서 대칭조작을 행한 결과는 Table 2와 같다.

TABLE 2. Result of Symmetry Operations

Basis	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$\phi_1$	1	2	3	1	3	2
$\phi_2$	2	3	1	3	2	1
$\phi_3$	3	1	2	2	1	3
$\chi(R)$	3	0	0	1	1	1

\* 1, 2, 3, the numbers at the upperpart of dotted line, represent  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$ , respectively

Table 2의  $\chi(R)$ 는 각 조작에 대한 變換行列의 指標 즉 대각 요소를 총합한 것이다.

항등조작 및  $C_3$  회전대칭조작에서 보던 각각

$$E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} \text{ 및}$$

$$C_3 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix}$$

와 같으며  $\chi(E)$  및  $\chi(C_3)$ 는 각각 3 및 0임을 풀 알 수 있다. 이 수치는 전조작을 나타내는 可約表現의 指標를 構成한다<sup>(5)</sup>.

$$\text{即 } \chi(R) = \sum_j a_j \chi_j(R) \dots \dots \dots (2)$$

로 表示된다.  $\chi_j(R)$ 는 既約表現의 指標이고  $a_j$ 는 簡約했을 때  $j$ 번째의 既約表現이 몇 개 대각선 상에 있는가를 나타낸다. 그러면 이 可約表現  $\chi(R)$ 가 어느 既約表現에 簡約되는가를 조사한다. 單純指標의 直交關係를 고려해서

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R) \dots \dots \dots (3)$$

와 같이 된다<sup>(5)</sup>.  $h$ 는 群의 位數를 가리킨다. 따라서 Table 1과 Table 2에서 (3)을 利用하면  $a_j$ 는 다음과 같다.

$$a_1 : a = \frac{1}{6} \{3 \times 1 + 2(0 \times 1) + 3(1 \times 1)\} = 1$$

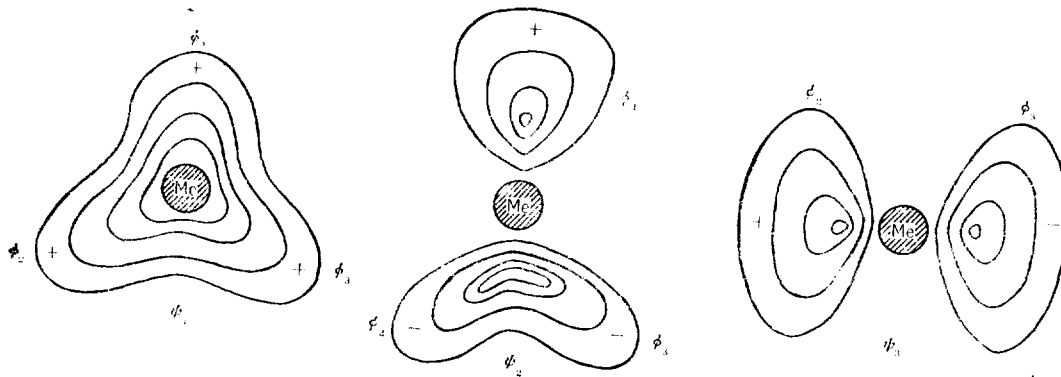


Fig. 3. Orbital Pictures of methyl group as heteroatom

• indicate methyl group

同一한 방법으로 계산하면

$$a_2 : a = 0$$

$$e : a = 2$$

따라서  $\chi(R) = a_1 + e$  즉 한 개의 전대칭인 ( $a_1$ ) 對稱軌道와 二重으로 축중한 ( $e$ ) 對稱軌道로 이루어져 있음을 알 수 있다. 결합궤도 사이의 중첩적분을 무시하면 이들 함수 상호적교함수로써 각 既約表現에 속하는 대칭과 동함수는 結合軌道の 線型結合으로 얻을 수 있다.

(L. C. B. O)

群結合軌道라 부를 수 있는 이 波動函數는  $C_{3v}$ 의 特性表를 이용하여 적교함수를 찾아내면 (4)와 같다.

$$a_1 : \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$e : \left\{ \begin{array}{l} \psi_2 = \frac{1}{2} [2\phi_1 - (\phi_2 + \phi_3)] \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) \end{array} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

각 준결합궤도에 대응한 도식적 표현은 Fig 3과 같다.

$\psi_1$  궤도는  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  세 궤도로 이루어진 正三角形의 중심을 통과하고 여기에 수직인 軸周圍에 거의 대칭으로 분포하며  $\sigma$  결합에 유사하다.  $\psi_2$  궤도는  $\pi$  궤도이나 메틸기에 결합한 공액계의  $\pi$  궤도와 수직 방향으로 분포해 있기 때문에 重첩적분이 영이다.  $\psi_3$  궤도가 공액계의  $\pi$  궤도와 평행한 의견상의  $p_x$  궤도에 속하며 중첩적분을 무시 못한 하이퍼콘쥬게이션을 나타내는 궤도이다. cyclopentadiene 분자 내의  $Sp^3$  탄소원자로 구성된 메칠렌기 ( $>CH_2$ )도 같은 방법으로 취급할 수 있다. 즉 메칠렌기 내의 두 개의  $Sp^3$  탄소원자궤도와 수소 1S 궤도 이루어진 두 결합궤도 ( $\phi_1, \phi_2$ )는 點群  $C_{2v}$ 에 속한다. 따라서  $C_{2v}$ 의 特性表와 (3)式을 이용해서 각 既約表現에 속하는 파동함수를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$a_1 : \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$b_2 : \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2)$$

} \dots \dots \dots (5)

여기서  $\psi_2$  궤도가 유사  $\pi$  궤도함수에 속하며 Cyclopentadiene의 메칠렌기를 헤테로원자로 보았을 때의 하이퍼콘쥬게이션을 나타낸 것이 Fig 4이다.

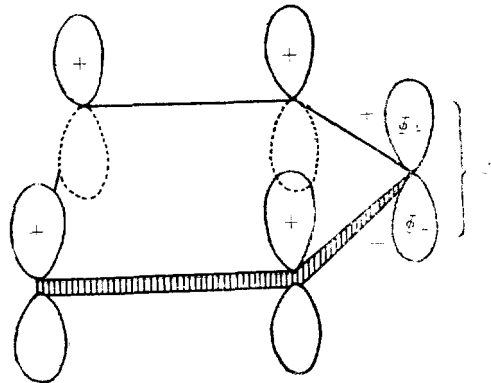
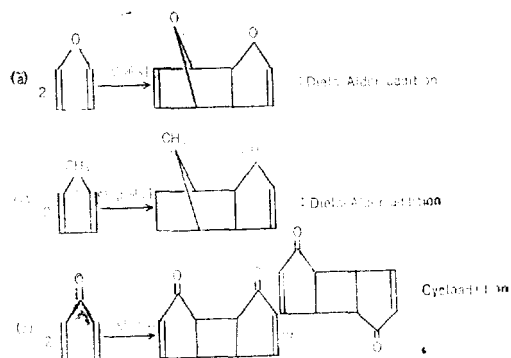


Fig. 4. Hyper-Conjugation of methylene group in cyclopentadiene as heteroatom

메칠렌기가 Hetero-atom으로서의 초공액이 가능하다는 실증적인 반응은 다음 세 반응을 비교해서 추리할 수 있을 것이다. Cyclopentadiene이 正常的인 超共軌 만 일어나면 (c) 반응과 같이 단순한 Cycloaddition이 일어날 것이다. 그러나 (a)형 반응과 같이 Diels-Alder 반응을 일으킨다는 것은 메칠렌기가 하나의 Heteroatom의 성격을 띄고 있다는 것을 의미한다. 또 필자<sup>(\*)</sup>는 Cyclopentadiene의  $Sp^3$ 와  $Sp^3$  탄소 사이의 共鳴파라미터를 구하고  $Sp^3$  탄소에  $\pi$  궤도가 약간 存在한다는 것을 확장 Hückel法으로 밝힌 바 있다.

을 도입하여 그 理論的 근거를 究明하였다.

본 연구를 수행함에 논의에 응해 주신 일본 경도대학의 福井謙一 教授와 藤本博氏에게 사의를 표하는 바입니다.



### 결 론

메칠렌기와 메칠기를 하나의 Heteroatom 으로 보고 하이퍼콘쥬케이션한다는 Matsen 等의 가정을 LCBO 法

### 참 고 문 헌

- 1) (a) C. A. Coulson ; *Quart. Review* 1 144(1947)  
(b) 馬場, 東健一 ; 量子有機化學, P. 175 (1960) 朝創書店
- 2) (a) G. W. Wheland et al ; *J. Am. Chem. Soc.* 57 2086 (1935)  
(b) A. Streitwieser ; *molecular orbital theory for organic chemist.* p131(1961)
- 3) F. A. Matsen ; *J. Am. Chem. Soc.* 72 5243 (1950)
- 4) 福井謙一 ; 近代工業化學 2卷 (量子化學)
- 5) 김 순경 옮김 ; 양자화학  
아 이 름 저
- 6) 박 병각 ; 本誌 12 85(1968)