

카르보닐 탄소원자의 친핵치환 반응(제 4 보). Phenyl Chloroformate 에 대한 EHT 계산

李 益 春·金 宜 洛*·李 明 載*·徐 培 錫*
인하대학교 이과대학 화학과 ·*카톨릭의과대학 화학교실

(1974. 1. 26 접수)

Nucleophilic Substitution at a Carbonyl Carbon Atom(IV). EHT Calculations on Phenyl Chloroformate

Ikchoon Lee, Ui Rak Kim*, Myung Jae Lee* and Bae Seok Seo*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

*Department of Chemistry, Catholic Medical College Seoul, Korea

(Received Jan. 26, 1974)

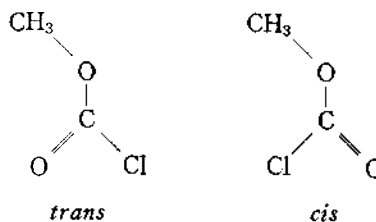
요 약. Phenyl chloro-thiol, phenyl chloro-thiono 와 phenyl dithioformate 에 분자궤도 함수론을 적용하여 계산 연구한 결과 모든 경우 *trans* 형이 더 안정하며 또 S_N 반응기구는 S_N2 형으로 이러날 가능성이 큼을 밝혔다.

Abstract. EHT calculation have been carried out on phenyl chloro-thiol, phenyl chloro-thiono and phenyl dithioformates to explain the conformations and reactivity of the compounds. Results of calculation lead us to conclude that the mechanism of S_N reaction of these compounds are likely to be the S_N2 type and *trans* form is more stable than *cis* form for all molecules.

서 론

우리는 전보에서¹ methyl chloro- 및 fluoroformate ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 및 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{F}$)에 대한 분자궤도론(MO)적 계산을 실시하여² 이 화합물들의 conformation이 Queen 등이 주장하는 *cis*가 아니라 *trans* 일 것임을 결론 지은바 있다.

또 methyl chloroformate의 thio-analogues들에 대해서도 MO 계산을 실시하여², 이들이 모두 *trans* 형이고, 그 반응성도 MO 양들로 부터 합



리적으로 설명할수 있음을 밝혔다.

최근 Lister and Owen³은 microwave spectrum 과 Cl-35 nuclear quadrupole coupling constants

등의 측정 결과로부터 이들 화합물이 *trans* 형입을 보고하여 conformation 결정에 있어서 MO 계산이 유용하게 사용될 수 있음을 확인해 주고 있다.

한편 Queen^{4,5} 등에 의하면 메틸기 대신 페닐기가 치환된 phenylchloroformates 류도 모두 *cis* 형이 안정하다는 결론을 내리고 있다. 또 thio analogues 들은 물속에서의 가용분해 반응성이 $C_6H_5S(CS)Cl < C_6H_5O(CS)Cl < C_6H_5S(CO)Cl < C_6H_5O(CO)Cl$ 의 순서이며 S_N1 형의 반응임을 밝혔다.

본 논문에서는 이와 같은 phenylchloroformate 류에 대하여 확장 Hückel 법(EHT)⁶ 계산을 실시하여 이들의 conformation 과 S_N 반응성을 논의코자 한다.

계 산

전자상태의 계산에는 확장 Hückel 법(EHT)을 사용하였으며 여기에 사용된 Slater 지수와 coulomb 적분은 Table 1 에 요약한 바와 같다.

Resonance integral ($H_{\mu\nu}$)은 Wolfsberg-Helmholtz⁷ 식

$$H_{\mu\nu} = \frac{K}{2}(H_{\mu\nu} + H_{\nu\mu})S_{\mu\nu}$$

으로 계산 하였다. 여기서 $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ 는 원자궤도함수(AO) μ 와 AO ν 간의 resonance integral 과 overlap integral 이며 $H_{\mu\mu}$ 는 AO μ 의 coulomb integral 이고, 정수 K 는 1.75 로 하였다.

다음에 secular equation,

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \epsilon^{(i)} S_{\mu\nu}) C_{\nu}^{(i)} = 0$$

Table 1. Slater exponents (Z)⁷ and Coulomb integrals ($H_{\mu\mu}$)⁸ used in the calculation of EHT

	H	C	O	S	Cl
$H_{\mu\mu}(ns)$	-13.60	-21.01	-37.07	-20.08	-15.03
$H_{\mu\mu}(np)$		-11.27	-18.53	-13.32	-24.02
Z	1.000	1.590	2.240	1.970	2.200

과 normalization condition,

$$\sum_{\nu} \sum_{\mu} C_{\mu}^{(i)} C_{\nu}^{(i)} S_{\mu\nu} = 1$$

을 사용하여 i 번째 분자궤도의 에너지 $\epsilon^{(i)}$ 와 분자궤도함수(MO), $\phi_i = \sum C_{\mu}^{(i)} x_{\mu}$ 를 구할 수가 있다.

여기서 x_{μ} 는 μ 번째 AO 이다.

각 분자의 geometry 를 결정하는데 사용된 결합각과 결합거리 는 문헌 값중에서¹⁰ 가장 적절한 평균값을 취하였으며 좌표 계산에는 Hildebrandt¹¹ 의 좌표 계산 program 을 사용하였다. 결과 해석에 사용하기 위하여 Mulliken 의 population analysis¹² 로 계산된 MO 양은 다음과 같다.

$$P_A^{(i)} = 2 \sum_{\mu} (C_{\mu}^{(i)})^2$$

$$M_{AB}^{(i)} = 4 \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^{(i)} C_{\nu}^{(i)} S_{\mu\nu}$$

$$M_{AB} = 4 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{i}^{occ} (C_{\mu}^{(i)} C_{\nu}^{(i)} S_{\mu\nu})$$

$$N_A = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{i}^{occ} C_{\mu}^{(i)} C_{\nu}^{(i)}, \quad Z_A = n - N_A$$

여기서 \sum_{i}^{occ} 는 점유 궤도에 대한 합,

\sum_{μ} 는 원자 A 에 속하는 AO 에 대한 합 $C_{\mu}^{(i)}$ 는 i 번째 MO 에서의 AO μ 의 계수이다.

Z_A 는 formal charge 이며 valence 전자의 수 n 와 전자 밀도 N_A 의 차이이다.

결과 및 고찰

각 화합물들의 *cis* 형과 *trans* 형의 바닥상태 총에너지의 차 $\Delta E (= E_{cis} - E_{trans})$ 와 *tran* 형 최저 비점유궤도(LUMO)의 에너지를 Table 2 에 중

Table 2. Energy differences, $\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$, and energies of lowest unoccupied MO(LUMO), ϵ^{LU} , in eV.

	Compound	ΔE	ϵ^{LU}
(a)	$C_6H_5O(CO)Cl$	7.07	-8.34
(b)	$C_6H_5O(CS)Cl$	2.54	-8.61
(c)	$C_6H_5S(CO)Cl$	0.98	-8.89
(d)	$C_6H_5S(CS)Cl$	0.60	-8.66

합하였다.

또한 Fig. 1 에는 4개의 화합물에 대한 각 원자의 formal charge Z_A 와 atom bond population, M_{AB} , 및 점선으로 표시된 거리 (\AA)가 종합되어 있다.

Table 2에서 보면 모든 화합물에 대하여 trans 형이 더 안정하다는 것을 알수 있다. 이것은 bond-moment 계산을 기초로 한 Queen *et al.*⁴의 결론과는 반대되는 것이나 일반적으로 다른 chloroformate 에 대하여 얻은 전보의 우리의 결론과는 일치한다.

trans 형이 더 안정한 까닭은 대부분 벤젠고리의 수소(양전하)와 카보닐 산소 또는 황(음전하)간의 정전기적인 인력에 의한 것으로 여겨진다.¹³

일반으로 정전기적인 안정화 에너지는

$$\Delta E < \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

로 주어지나 거리 상으로 보아 다른 원자들의 기여는 무시 할수가 있을 정도이다.

cis 형의 경우 카르보닐 산소나 황 원자 대신 염소 원자가 양전하의 수소에 접근하는데 음전하가 크게 감소 되어 정전기적인 안정된 에너지는 줄어들게 되며 이것은 거리가 줄어 드는데 따르는 반대 효과를 상쇄 하고도 남음이 있을 정도이다.

이러한 안정도의 감소는 thiol 화합물(1(c) 보다 thiono 화합물 (1(b))의 경우 더욱 크게 나타남을 Fig. 1에서 곧 알수 있다.

Fig. 1에서 보면 어느 경우나 charge alternation 을 보이며 또 EHT 계산에서 흔히 보는 과장된 charge separation 의 경향이¹⁴ 나타나 있다. thiol sulfur 의 경우 전하는 약한 음의 값이 아니면 양의 값을 가짐을 볼수 있다. 특히 카르보닐기가 0인 경우 S의 lone pair electron 이 C=O의 π MO 와

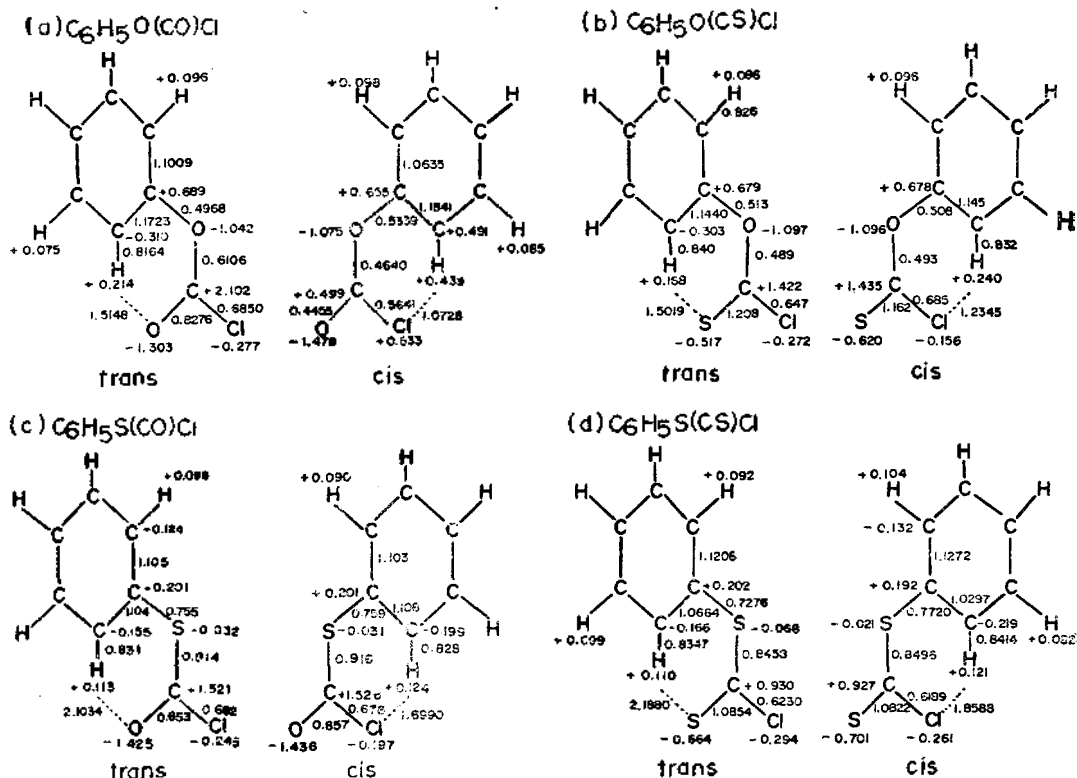
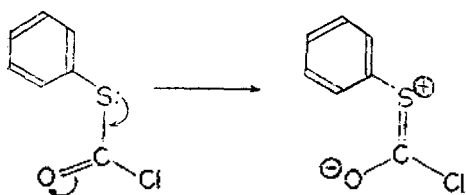


Fig. 1. Ground state properties formal charges, atom-bond populations and distances (shown as.....) in \AA

Table 3. MO characteristics and S_N reactivity indices

	MO Characteristics		P_C^{LU}	M_{C-Cl}^{LU}	$\frac{1}{2}P_C$
	HOMO	LUMO			
$\phi O(Cl)Cl$	π^*	σ^*	0.000011	-0.00048	0.9213
$\phi O(CS)Cl$	σ	π^*	0.000013	0.00001	1.4823
$\phi S(CO)Cl$	σ	σ^*	0.000052	-0.00016	1.3690
$\phi S(CS)Cl$	σ	π^*	0.1475	-0.0576	1.8079

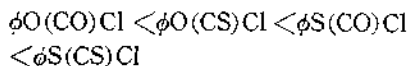


와 같은 공주제이션을 이르게 O 원자로 이동하여 S 원자는 약한 양전하를 가짐을 볼 수 있다.

이러한 경향은 벤젠과의 공주제이션으로 더욱 강해진다.

S_N 반응에서 끊어지는 결합(C-Cl)에 대한 LUMO 및 최고 점유(HOMO)의 특성과 S_N 반응에서의 각종 반응성 지수를 Table 3에 종합하였다.

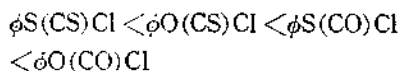
Table 3에서 보면 thiono 화합물의 LUMO는 π -antibonding (π^*)이고 thiol 화합물의 LUMO는 σ -antibonding (σ^*)이다. 모두가 antibonding 결합성 이어서 S_N 반응에서는 친핵체의 전자쌍이 LUMO로 접근할때 C-Cl 결합이 우선적으로 끊어지게 될 것이 예상된다. 이러한 순수한 S_N 2형 반응, 즉 직접치환 반응에서는 반응성 순서가 frontier electron 이론에 의하면 P_C^{LU} 로 가장 잘 나타내짐이 알려져 있으므로¹⁵ S_N 2형 반응의 순서는 다음과 같을 것이 예상된다.



C-Cl 간의 LUMO의 orbital atom-bond population, M_{C-Cl}^{LU} ,를 보면 $\phi O(CO)Cl$ 이 이 순서에서 벗어나며 valence inactive atom population, $\frac{1}{2}P_C$,로 보면, $\phi O(CS)Cl$ 이 $\phi S(CO)Cl$ 보다 더 크게 나타난다. 직접 치환 반응의 대한 실험자

료가 없으므로 확인할 길은 없으나 다른 예로 보아 P_C^{LU} 에 의거한 반응성 순위가 옳으리라 생각된다.

한편 S_N 1형 반응인 물에서의 가용대분해반응자료에 의하면⁵



이다. 염화 알킬, RCl에서 R기의 변화에 따르는 S_N 1형 반응성 순위는 S_N 2형 반응성 순위와 반대로 바뀐다.¹⁶

이러한 사실로 보아 위의 가용대분해 반응성 순위는 이 반응이 S_N 1형이라는 실험 결과의 해석이 옳음을 암시 해준다고 할 수 있다.

앞으로 할로젠교환 반응과 같은 전형적인 S_N 2형 반응의 실험을 통하여 위에서 예상한 반응성 순위를 확인할 예정이다.

인 용 문 헌

1. I. Lee, *J. Korean Nucl. Soc.*, **4**, 294(1972).
2. I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **16**, 334(1972).
3. D. G. Lister and N. L. Owen, *J. C. S. Faraday II*, 1036(1973).
4. E. Bock, D. Iwacha, H. Hutton and A. Queen, *Can. J. Chem.*, **46**, 1645(1968); **47**, 343(1969).
5. D. M. McKinnon and A. Queen, *ibid.*, **50**, 1401(1972).
6. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397(1963); **40**, 2047, 2474, 2480, 2745(1964).
7. E. Clementi and D. L. Raimondi, *ibid.*, **38**, 2686(1963).
8. H. Hinze and H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem.*

- Soc.*, **84**, 540(1962).
9. M. Wolfsberg and L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837(1952).
 10. L. E. Sutton, Ed., "Interatomic Distances" and "Supplement" Chemical Society, London, 1958 and 1965.
 11. R. L. Hildebrandt, *J. Chem. Soc.*, **51**, 1654 (1969).
 12. R. S. Mulliken, *ibid.*, **23**, 1833, 1841, 2338, 1343 (1955).
 13. H. Wennerström, S. Forsen and B. Rocs, *J. Phys. Chem.* **76**, 2430(1972).
 14. O. Sinanoglu and K. B. Wiberg, "Sigma M. O. Theory" Yale University Press, New Haven, 1970.
 15. I. Lee, B. S. Lee and K. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 95(1973).
 16. A. Streitwieser, "Solvolytic Displacement Reactions" McGraw-Hill, New York, 1962.