

화학반응성의 분자궤도론적 연구(제8보).
o-Terphenyl형 화합물의 광학적탈수소 고리화
반응에 대한 섭동분자궤도론적 해석

李 益 春 · 李 本 守*

인하대학교 이과대학 화학과
(1975. 12. 31 접수)

Determination of Reactivity by MO Theory(VIII).
PMO Interpretation for Photocyclodehydrogenation
of *o*-Terphenyl-type compounds

Ikchoon Lee and Bonsu Lee*

Department of Chemistry, Inha University, Seoul, Korea

(Received Dec. 31, 1975)

요 약. 오르토-터페닐系 化合物들의 光化學的 脫水素 高리化 反應을 섭동분자궤도론적으로 다루었으며 일차 들뜬 상태의 가동결합차수가 반응성의 좋은 指標가 될수 있음을 밝혔다. 이 해석은 Woodward-Hoffman의 궤도함수 대칭성 보존법칙에도 부합된다.

ABSTRACT. The photocyclodehydrogenation reaction of *o*-terphenyl type compounds has been interpreted with perturbational molecular orbital theory. Results show that the mobile bond order for the first excited state is a good reactivity index and this approach is also consistent with the orbital symmetry conservation rule of Woodward and Hoffmann.

序 論

Stilbene계 화합물 및 *o*-terphenyl형 화합물들의 광학적 탈수소 고리화 반응(photocyclodehydrogenation)은 여러가지 多重고리 방향족 화합물 및 헤테로 고리 방향족화합물을 합성하는 실험적 중요성 때문에 폭넓게 연구되어 왔다¹. 그러나 이들 반응에 있어서의 메카니즘과 반응성에 대한 논의는 방대한 합성결과의 자료에 비한다면 상당히 미진한 상태에 있으며 앞으로도 많은 논란의 대상이 될 것으로 생각된다.

일찌기 Güsten과 Klasinc²는 HMO 계산에 근거하여 stilbene의 광화학적 반응이 단일항 바닥 상태의 높은 진동준위에서 일어난다고 주장하고 荷電密度를 反應性指標로 제시한 바 있으며, Laarhoven과 그의 공동연구자들³ 및 Sato와 Morita⁴는 첫번째 들뜬상태에서 각 반응위치에 대한 自由原子價指數의 ΣF_i^* 및 첫번째 들뜬상태에서의 偏在化 에너지 L^* 를 反應性 指標로 제안하였다. 그러나 Güsten과 Klasinc의 제안은 이들 반응이 단일항의 첫번째 들뜬상태에서 일어난다는 실험적 확증⁴에 의하여 타당치 못함을 인정해야만 된다.

Sato와 Morita⁴ 및 Laarhoven 등³의 ΣF_i^* 및 L^*

*Department of Chemical Engineering, Institut Supérieur de Technologie "AJOU"

는 반응성과 비교적 좋은 상관관계를 주고 있으며 대체로 靜的指標인 ΣF_r^* 가 動的指標인 L^* 보다 약간 더 좋은 상관관계를 주는 것으로 나타나고 있다⁴.

그 이외에도 이들 광화학적 반응의 입체화학적 결과가 Woodward-Hoffmann 법칙에 의하여 예측되어 왔다⁶.

그런데 이들 반응의 메카니즘에 대하여는 dihydro 中間體를 거쳐 진행된다는 것이 거의 일반적으로 받아들여지고 있다.^{1,5}

한편 열린 사슬의 고리화 반응에 대해서는 이론적으로 간단한 Hückel 근사법(HMO)을 이용한 MO 섭동법에 의한 취급이 가능하다⁷. 이 방법은 두개의 말단 원자궤도함수(AO)간의 결합에 의하여 고리단첩이 시작되는 것으로 생각하여 두 말단 원자들 사이의 공명적분을 도입함으로써 일어나는 에너지 변화를 반응성과 관련시키는 것이다.

본 연구에서는 이러한 방법을 *o*-terphenyl 형 화합물의 광학적 탈수소 고리화 반응에 적용하여 이들 반응에 대한 합리적인 반응성 지표를 제시하고 메카니즘의 논의를 확장시키고자 한다.

계 산

o-Terphenyl 형 화합물에 대한 HMO 계산은 결합적분을 고려하여 행했으며 결합된 원자간의 결합적분 S_{rs} 는 0.25로 취하였다. 실제 계산은 Wiberg의 프로그램⁸을 개량하여 서울공대의 IBM 1130으로 수행하였다.

結果 및 考察

단순 HMO 법의 섭동이론에 따르면 AO r 와 s 간의 공명적분 β_{rs} 가 작은 양 $\Delta\beta_{rs}$ 만큼 변할 때 π -電子 에너지의 변화는 다음과 같이 주어진다⁷.

$$\Delta E_x = 4 \sum_i^{\infty} C_r^{(i)} C_s^{(i)} \Delta\beta_{rs} + \sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} \frac{\{ \sum_r (C_r^{(i)} C_s^{(i)} + C_r^{(j)} C_s^{(j)}) \Delta\beta_{rs} \}^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1)$$

여기서 $C_r^{(i)}$ 는 MO i 의 AO r 에 대한 계수이고

ϵ_i 는 그 에너지이다. 또 \sum_i^{∞} 및 \sum_j^{∞} 는 各占有 및 非占有 軌道函數全體에 대한 합임을 뜻한다. 따라서 두 末端原子 r 와 s 간의 고리단첩 반응에서 에너지 변화가 근사적으로 다음과 같이 된다.

$$\Delta E \cong 2P_{rs}\beta_{rs} \quad (2)$$

여기서 P_{rs} 는 말단 p -AO들간의 可動結合次數이고 β_{rs} 는 상호작용의 공명적분이다. 즉 고리화반응을 近似的으로 $\Delta\beta$ 값이 0에서 β 까지 변하는 것으로 본 것이다.

본 연구에서의 광화학적 반응은 첫번째 들뜬 상태에서 진행되므로^{3~5} 첫번째 들뜬상태에 있어서의 상호작용에너지 ΔE_x^* 는 모든 MO가 二重으로 占有되어 있는 바닥상태의 표현인 (2)식을 바닥상태의 최고점유궤도함수(HO)와 최저비점유궤도함수(LU)가 單一 占有상태에 있을 때로 보정해 주어 다음식과 같이 표현된다.

$$\Delta E_x^* = 2P_{rs}^* \beta_{rs} \quad (3)$$

여기서 P_{rs}^* 는 다음과 같이 정의되는 첫번째 들뜬상태에 말단 AO r 와 s 간의 가동결합차수이다.

$$P_{rs}^* = 2 \sum_i^{\infty} C_r^{(i)} C_s^{(i)} + C_r^{HO} C_s^{HO} + C_r^{LU} C_s^{LU} = P_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs}^{HO} + \frac{1}{2} P_{rs}^{LU} \quad (4)$$

따라서 이 반응의 반응지표는 P_{rs}^* 가 될 것이다.

Table 1에 계산된 $P_{rs}(P_{rs}^{HO})$, $P_{rs}^*(P_{rs}^{LU})$ 및 frontier orbital에 대한 전자밀도의 합 Σf_r^* 를 수록하였으며 L^* 값에 대한 문헌치⁴와 비교하였다. ($\Sigma f_r^* = f_r^* + f_s^* = C_r^{HO^2} + C_s^{HO^2} + C_r^{LU^2} + C_s^{LU^2}$)

Table 1에서 보면 바닥상태의 P_{rs} 는 모두 +0.05 내외의 값을 가지므로 약한 결합의 특성을 나타내는데(방향족 C-C 결합에 있어서는 P_{rs} 가 ~ 0.6 내외이다), 이러한 기여는 최고점유궤도 함수에 절대적으로 기인되고 있다. 그에 반하여 P_{rs}^* 는 대부분 음(-)의 값을 가지고 있으며 이러한 성향은 HO보다 下位에너지 準位에 속하는 MO에서의 적은 기여와 함께 나머지 대부분

이 LUMO에 의하여 결정되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 1에 P_{rs}^* 를 L^* 에 대하여 도시하였다. 만일 ΔE_x^* 가 음(-)이면 이 반응의 천이상태 또는 중간체가 상대적으로 안정화되는 것이며 ΔE_x^* 가 양(+)이면 반응이 일어나기 어려울

것이다.

그런데 Fig. 1의 상관관계에서 P_{rs}^* 가 음(-)이면 반응이 가능하고 양(+)이면 반응이 불가능한 것으로 잡을 수 있으며 $P_{rs}^*=0$ 을 반응의 가능성 및 불가능성에 대한 기준치로 잡을 수 있.

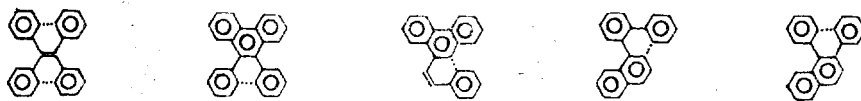
Table 1. Summary of calculated MO quantities for *o*-terphenyl-type and some other compounds.

	I	II	III	IV	V	VI
P_{rs} (P_{rs}^{HO})	0.0498 (0.1220)	0.0488 (0.0846)	0.0488 (0.0881)	0.0502 (0.0933)	0.0501 (0.0527)	0.0474 (0.0486)
P_{rs}^* ($\frac{1}{2}P_{rs}^{LU}$)	-0.0722 (-0.0610)	-0.0362 (-0.0423)	-0.0395 (-0.0442)	-0.0436 (-0.0459)	-0.0127 (-0.0314)	-0.0012 (-0.0243)
Σ_f^{LU}	0.2440	0.1709	0.1551	0.2090	0.1233	0.1333
L^*	3.320	3.455	3.427	3.349	3.423	3.359

	VII	VIII	IX	X	XI	XII
P_{rs} (P_{rs}^{HO})	0.0478 (0.0750)	0.0449 (0.0850)	0.0473 (0.0786)	... 0.0501 (-0.0244)	... 0.0505 (0.0412)	0.0457 (0.0594)
P_{rs}^* ($\frac{1}{2}P_{rs}^{LU}$)	-0.0262 (-0.0375)	-0.0401 (-0.0425)	-0.0308 (-0.0393)	III 0.0490 (0.0518)	III 0.0502 (0.0350)	-0.0137 (-0.0297)
Σ_f^{LU}	0.1499	0.1701	0.1571	... 0.0754 (0.0122)	... 0.0013 (-0.0246)	0.1159
L^*	3.601		3.537	III -0.0028 (-0.0259)	III 0.0142 (-0.0180)	
				... 0.0488 (0.1399)	... 0.0982 (0.0786)	
				... 3.426 (3.421)	... 3.485 (3.484)	

	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
P_{rs} (P_{rs}^{HO})	0.0470 (0.0232)	0.0504 (0.0848)	0.0502 (0.0460)	0.0482 (0.0540)	0.0457 (0.0654)
P_{rs}^* ($\frac{1}{2}P_{rs}^{LU}$)	0.0235 (-0.0116)	-0.0344 (-0.0424)	-0.0042 (-0.0230)	-0.0058 (-0.0270)	-0.0197 (-0.0327)
Σ_f^{LU}	0.1048	0.2586	0.1117	0.1090	0.1319

Table 1. Continued.



	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII
P_{rs} ($\frac{pHO}{rs}$)	0.0740 (0.0970)	0.0663 (0.1000)	0.1206 (0.1933)	0.0590 (0.1010)	0.0536 (0.0896)
P_{rs}^* ($\frac{1}{2}P_{rs}$)	-0.0230 (-0.0485)	-0.0337 (-0.0500)	-0.0728 (-0.0967)	-0.0420 (-0.0505)	-0.0308 (-0.0448)
ΣP_{rs}^*	0.1933	0.2000	0.4506	0.2450	0.1833

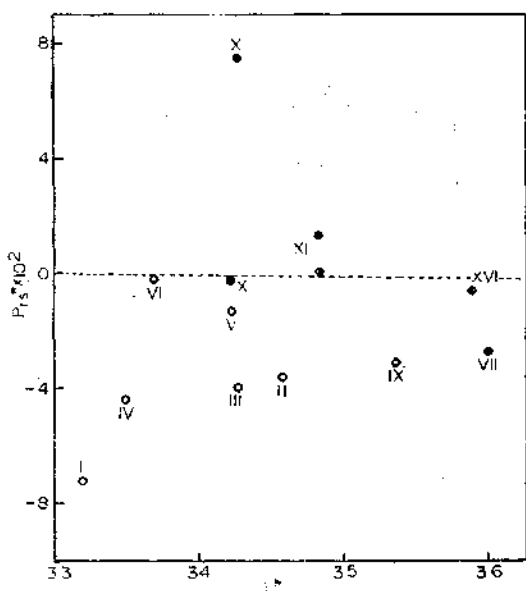
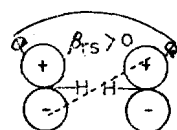


Fig. 1. The relation between P_{rs}^* and L^* for those compounds that underwent photocyclodehydro-halogenation (○) and that did not (●). Compound XI has not been examined

는 것이다. 그런데 Fig. 1에서 VI, X, 및 XVI 화합물처럼 P_{rs}^* 값이 영에 극히 가까운 경우에는 P_{rs}^* 값만으로 반응성에 대한 판단기준으로 삼는 것이 어렵게 된다. 그러나 우리가 택한 HMO 섭동이론에서 분자의 기하학적 구조를 균일하게 모든 분자계에 대하여 同一平面上으로 간주하고 모든 방향족 결합을 동등한 것으로 간주한 단순화에 비추어 볼때 이론상의 벗어남이나 예외로 취급될 수는 없을 것이다. 단지 1, 2, 4, 5-tetraphenyl benzene(VII)에 대해서만은 예외적으로

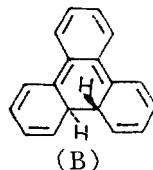
취급될 수 밖에 없다.

위와 같은 상관관계로부터 P_{rs}^* 가 음(-)이면 광화학적 탈수소 고리화 반응이 가능함을 알았는데 이는 ΔE_x^* 가 음(-)이 되려면 β_{rs} 가 양(+)이어야 함을 뜻한다. β_{rs} 는 S_{rs} 에 비해 하나 부호가 반대이므로 S_{rs} 는 음(-)이 되어야 하며 이 경우 말단 *p*-AO 들은 等方性 回轉 (controtatory motion)에 의하여 C-C 간의 σ 결합을 형성하여야 할 것이다.



(A) conrotatory

이때 *trans*-dihydro 중간체(B)가 형성될 것으로 예상된다. 이와 같은 결과는 실험사실과 잘 일치하고 있다.^{8,9}



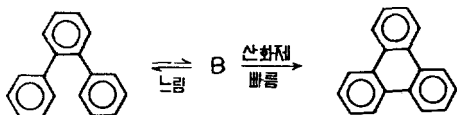
(B)

위에서의 논의로부터 *o*-terphenyl 형 화합물의 광화학적 탈수소 고리화 반응을 적어도 2 단계로 진행될 것임을 제안할 수 있고 그중 제 1 단계의 회전에 의하여 중간체(B)가 형성되는 첫번째 반응단계가 반응속도 결정단계가 될 것이다. 그 이후의 단계에서 산화제에 의하여 수소의 트랜스-제거반응이 수행될 것이다.

반응속도 결정단계에서 궤도함수 회전이 일어나는 동안 π -편재화가 완전히 성립될 수 없으며 따라서 이 반응의 천이상태에 대한 Sato와 Morita 및 Laarhoven의 편재화 모형(L^*)이 좋은 상관관계를 줄 수 없음을 당연한 결과라 하겠다.

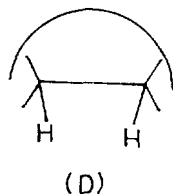
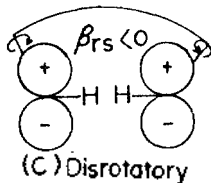
또한 계산결과에 따르면 반응물(예 *o*-terphenyl)과 최종 생성물(예 triphenylene)과의 비편재화 에너지는 예외 없이 $\sim 0.22\gamma$ 만큼 최종 생성물이 안정화되고 있다. 따라서 이 반응의 두번째 단계는 열역학적으로 조절될 것으로 예상된다.

위의 논의를 종합하면 이들 반응의 메카니즘은 다음과 같이 요약된다.



이로 미루어 볼때 섭동된 바닥상태를 반응속도 결정단계의 천이상태에 근접한 것으로 선택한 것은 타당성이 인정된다.

광화학적 반응뿐 아니라 열반응에 대한 논의도 위에서와 같은 이론적 근거에 의하여 전개될 수 있다. 바닥상태에서는 $P_{rs} > 0$ 이므로 $S_{rs} > 0$ 이어야 하며 따라서 반동방성회전(disrotatory)(C)에 의하여 고리화가 진행될 것이고 따라서 시스-dihydro 중간체(D)가 형성될 것이다.



이렇게 진행될때 두번째 단계에서의 탈수소는 시스-제거가 일어나야 할 것이다. 따라서 이때의 산화제 또는 탈수소제는 시스-제거를 효율화시킬 수 있는 것이라야 할 것이다. Pd-charcoal을 촉매로 이용한 탈수소 고리화 반응이 이와같은 예에 속한다(XII)¹¹. 이들 결과는 Woodward-Hoffmann 궤도함수 대칭성 원리에 입각한 예상

과도 잘 일치하고 있다⁶.

그러나 本研究에서 밝힌 사실은 정성적인 Woodward-Hoffmann 원리 보다도 한걸음 나아가서 半定量的인 고리화반응의 가능성을 예측할 수 있는 한 尺度, P_{rs}^* 를 도입하였다는 것과, 여기서 다른 polyene이 모두 $4m+2$ 규칙을 따르는 화합물들이라는 것이다⁷. 이것은 Streitwieser의 Periphery 방법으로¹² 잘 설명된다.

인용 문헌

1. See reviews; F. R. Stermitz in O. L. Chapman Ed, "Organic Photochemistry," Vol. 1, P. 249, Marcel Dekken Inc., New York, 1967; E. V. Blackburn and C. J. Tinonns, *Quant. Rev.*, **23**, 482 (1969).
2. H. Güsten and L. Klasine, *Tetrahedron*, **24**, 5499 (1968).
3. W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen and R. J. F. Niverd, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **87**, 687 (1968).
4. T. Suto and T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1548 (1972).
5. K. A. Muszkat and E. Fischer, *J. Chem. Soc.*, (B) 662, (1967).
6. R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).
7. H. Fujimotr, M. Miyagi, S. Yamabe and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1357 (1973).
8. K. B. Wiberg, "Physical Organic Chemistry," John-Wiley & Sons Inc., New York, 1961, Appendix.
9. M. V. Sargent and C. J. Tinnons, *J. Chem. Soc.*, 5544 (1964).
10. A. Bromberg, K. A. Muszkat and E. Fischer, *Chem. Comm.*, 1352, (1968); A. Bromberg and K. A. Muszkat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2860 (1969).
11. A. Jenard De Konnick, N. Defoy and R. de Ridder, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **69**, 558 (1960).
12. A. Streitwieser, "MO Theory for Organic Chemists, P. 288, John Wiley & Sons, New York, 1961.