

Conjugated Oxime의立體構造에 關한 研究(第3報).
 EHT에 依한 *cis*-2-Butenedialdioxime의 形態決定

洪永錫·朴柄珪*

啓明大學 化學科

(1976. 9. 7 接受)

Structural Studies on Conjugated Oximes(III).
 The Conformational Study of *cis*-2-Butenedialdioxime by EHT

Young-Suek Hong and Byung-Kack Park*

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu, Korea

(Received Sept. 7, 1976)

요 약. 새로 合成한 *cis*-2-butenedialdioxime의 立體構造를 NMR, 擴張分子軌道法(EHT) 및 非等方性效果에 대한 Pople의 model을 사용하여 그 形態를 決定하였다.

이 物質의 두개의 炭素-炭素 單一結合이 炭素-炭素 二重結合의 여섯 sp^2 混成軌道가 이루는 平面에서 같은 方向으로 25° 回轉된 形態임을 알았다.

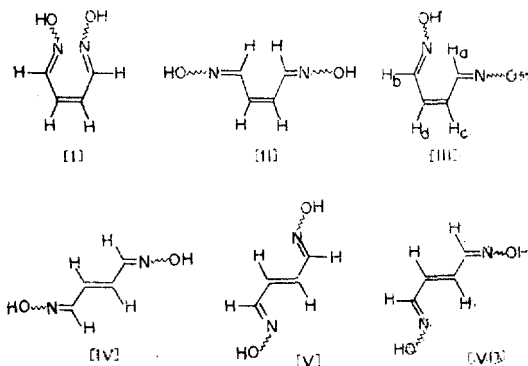
ABSTRACT. Conformation of *cis*-2-butenedialdioxime, a newly synthesized compound, was assigned by means of nuclearmagnetic resonance, extended Hückel molecular orbital method, and Pople's model of anisotropic effect.

It was confirmed that two carbon-carbon single bonds are conrotatorily twisted from the molecular plane of six sp^2 orbitals of carbon-carbon double bond. The conformation of minimum energy is found to be twisted by 25°

서 론

본 논문의 第1報¹에서 不安定한 中間生成物인 2-butenedial을 거쳐서 *cis*- 및 *trans*-2-butenedialdioxime(2-BDDO)을 合成하고, NMR 해석에 의해 *cis*-異性質體의 形態(conformation)가 세 가능한 構造中에서 구조[I]이나 [II]와 같은 對稱構造가 아니라 構造[III]과 같은 非對稱構造일 것이라 하는 결론을 내린 바 있다. 그러나 이 결론은 다분히 定性的 解析이었으며 확실한 形態決定은 뒤

로 이루어 왔다.



*College of Engineering, Kyungpook National University,

1963년 Hoffmann²이 제안한 확장분자궤도법은 모든 결합적분과 非結合原子간의 相互作用을 모두 고려하고 있으므로 分子의 幾何學的 構造(molecular geometry)에 대단히 敏感하게 그 電子에너지가 변한다. 따라서 分子의 幾何學的 構造를 변화시키면서 全電子에너지를 계산함으로써 最優先 異形態體 (conformer)를 찾아낼 수 있다. 또한 NMR spectrum에 미치는 異等方性基(anisotropic group)의 가려막기 효과(shielding effect)도 分子의 幾何學的 構造에 좌우된다.

따라서 본보에서는 확장분자궤도 이론과 非等方性 効果에 대한 Pople의 model^{3,4}을 응용하여 主題化合物인 *cis*-2-BDDO와 그 異性質體인 *trans*-2-EDDO (IV~VI)의 形態에 대한 定量的 解析을 내리고자 한다.

이론 및 계산

1. 확장분자궤도 이론 및 계산. Hoffmann²이 제안한 분자궤도 함수는 식(1)에 표시한 바와 같이 분자를 구성하고 있는 모든 원자의 原子價 電子의 LCAO로 近似시켰다.

$$\Psi_i = \sum C_{ij} \phi_i \quad (1)$$

이것을 변분법으로 풀면 식(2)와 같은 永年行列式을 얻는다.

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (2)$$

여기서 $i=j$ 일 때 H_{ij} 는 쿨롱적분이고, $i \neq j$ 이면 공명적분이다. 그리고 E 는 고유값이고, S_{ij} 는 결합적분이다.

S 및 p 전자궤도 함수는 다음 Table 1과 같은 Slater 지수를 사용하여 계산하였다. 그리고 쿨롱적분 (H_{ij})은 Table 2와 같이 Clementi⁵와 Jinze⁶의 문헌에서 原子價 電子의 이온화전위에 負值를 취한 값을 택하였다. 공명적분은 Wolfsberg-Hermholtz⁷의 방법에 따라 다음 식(3)에서 계산하였고, 이때 定數 K 는 Hoffmann²이 사용한 값 1.75를 이용하였다.

$$H_{ij} = -\frac{K}{2} (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \quad (3)$$

1 電子에너지는 식(2)를 풀면 얻을 수 있고

Table 1. Slater exponents.

Atom	Value	Atom	Value
H	1.000	N	1.950
C	1.625	O	2.275

Table 2. Coulomb integrals.^{5,6}

Electron	Value(eV)	Electron	Value(eV)
N _{2s}	-26.00	O _{2p}	-17.76
N _{2p}	-13.40	C _{2s}	-21.40
O _{2s}	-35.30	C _{2p}	-11.40

Table 3. The bond lengths⁸ of 2-butenedialdioxime.

Bond	Length(Å)	Bond	Length(Å)
Conjugated C=C	1.37	C-H	1.09
Conjugated C-C	1.48	N-O	1.44
Conjugated C=N	1.30	O-H	0.96

系의 全電子에너지는 被占軌道에 대해서 1 電子 에너지의 총화의 두 배로 표시되며 식(4)와 같다.

$$E = 2 \sum_i^{occ} E_i \quad (4)$$

본 化合物系의 계산에 적용한 원자간의 결합 거리를 Table 3에 나타내었다.

이때 사용한 computer는 KIST의 CDC Cyber 72-14 (6000 series)이다.

2. 異等方性 効果에 對한 Pople의 Model 및 계산. 一般的으로 어떤 水素가 異等方性基(anisotropic group)인 二重結合의 여섯 sp^2 混成軌道가 이루는 平面위에 놓여 있을 때, 이 水素는 二重結合에 의한 異等方性 効果의 deshielding 領域에 위치하게 된다. 그리고 이 水素가 받는 異等方性 効果의 크기는 二重結合의 中心과 水素사이의 거리의 제곱에 反比例하고 反磁氣化率(diamagnetic susceptibility)에 比例한다는 것은 잘 알려진 사실이다^{3,9,10}. Pople은 二重結合에 의한 異等方性 効果를 계산하여 위치에 따른 等高線圖(contour)를 그려서 이것을 model化 하였다. 이 중에서 本 研究에 필요한 6가지 model

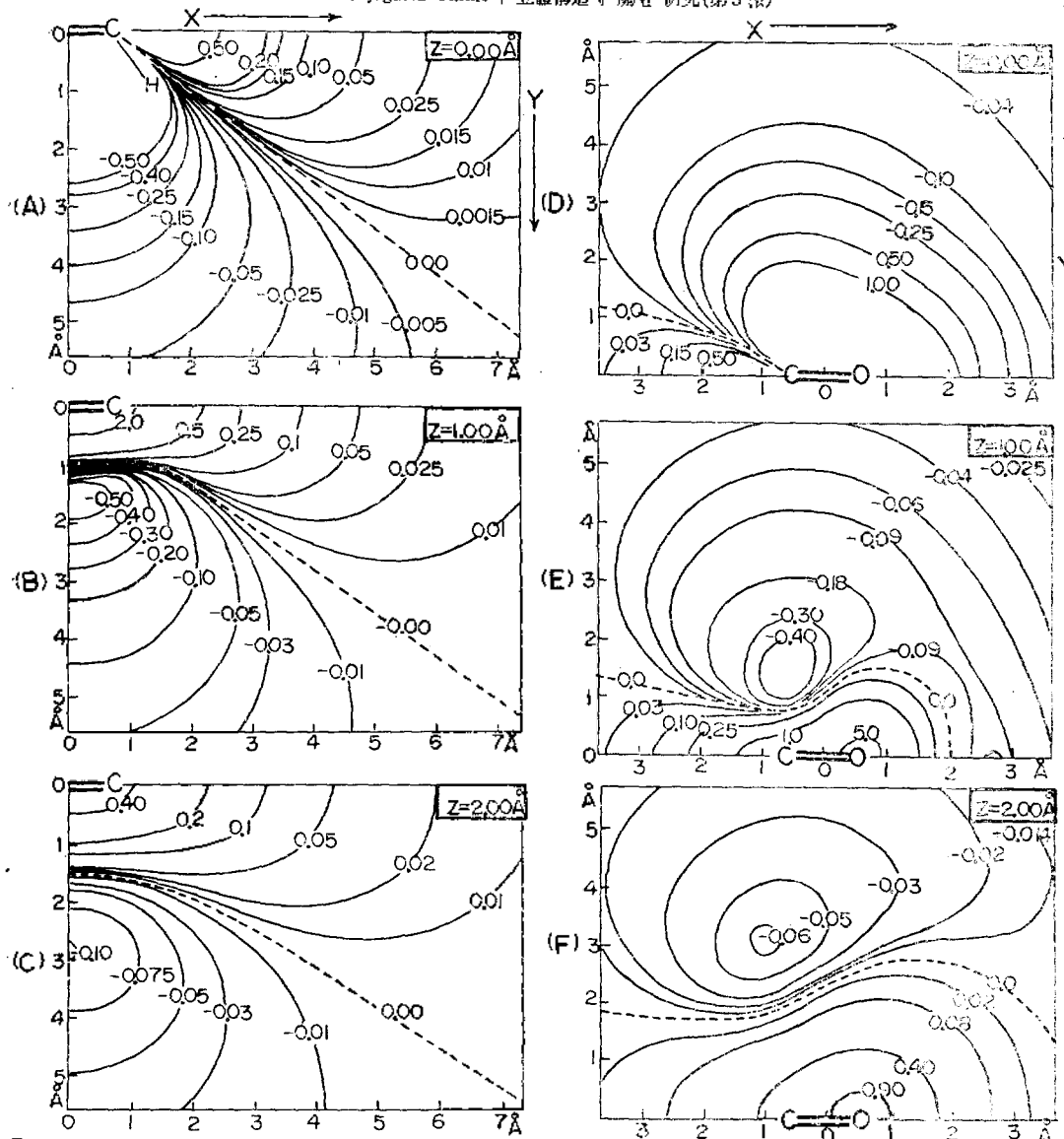


Fig. 1. (1) Diagram [A], [B] and [C]: Long range shielding due to the $>C=C<$ double bond, based on Pople's values^{3,4} for the principal susceptibilities. The figure on the contours represent shielding in ppm, negative values denoting deshielding. These three diagrams are sections in the X-Y plane with the Z coordinate equal to 0, 1 and 2 Å.

(2) Diagram [D], [E] and [F]: Long range shielding due to the $>C=O$ double bond, based on Pople's value^{3,4} for the principal susceptibilities. Three diagrams are sections in the X-Y plane with the Z coordinate equal to 0, 1 and 2 Å.

을 Fig. 1에 나타내었다.^{3,4} 이것은 각 二重結合의 여섯 sp^2 혼성軌道가 이루는 平面위에 X, Y의 두軸이 있고, 이 平面의 수직방향으로 Z軸이 있는 직교좌표를 의미한다. Fig. 1은 Z축 방향으로 0, 1 및 2Å의 거리에 水素가 있을 때 이들이

받는 $>C=C<$ 및 $>C=O$ 二重結合의 異等方性效果를 나타내고 있다. 그리고 Table 4에 主題化合物인 *cis*-2-BDDO의 두 알데히드形 水素와 두 methine形 水素의 세 二重結合中心에서의 坐标를 나타내었고, 이 化合物의 두 炭素-炭素 單

Table 4. The coordinates* of four protons in coordinate systems of three double bonds of planar *cis*-2-butenedialdioxime conformer.

Proton		H _a			H _b			H _c			H _d		
Coordinate		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
Double bond	>C=C<	0.88	2.23	0	-2.52	1.28	0	1.23	-0.94	0	-1.23	-0.94	0
	>C=N- (left)	1.31	-1.55	0	-1.20	0.94	0	-1.29	-3.44	0	-2.48	-1.27	0
	>C=N- (right)	-1.20	0.94	0	-4.59	0	0	-0.85	-2.23	0	-3.16	-2.23	0

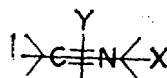
* X and Y axes are in the plane of six sp² orbitals and origin of coordinate is the centre of each double bond.



Table 5. The coordinates* of four protons in coordinate systems of three double bonds of *cis*-2-butenedialdioxime conformer with two C-C single bonds conrotatory-twisted (25°) from the plane of six sp² orbitals of C-C double bond.

Proton		H _a			H _b			H _c			H _d		
Coordinate		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
Double bond	>C=C<	0.96	2.18	-0.40	-2.44	1.32	-0.40	1.23	-0.94	0	-1.23	-0.94	0
	>C=N- (left)	-1.20	0.94	0	-4.39	-0.04	1.06	-0.92	-2.18	-0.40	-3.21	-2.28	0.50
	>C=N- (right)	0.97	-1.41	-1.43	-1.20	0.94	0	-1.35	-3.36	-0.50	-2.40	-1.33	0.40

* X and Y axes are in the plane of six sp² orbitals and origin of coordinate is the centre of each double bond.



一結合을 同一한 方向으로 25°씩 회전했을 때의 네 水素의 좌표를 Table 5에 나타내었다.

그러나 본 연구의 대상화합물 *cis*-2-BDDO는 >C=N-에 의한 장거리 가려막기효과 (long range shielding)이 존재하는데 >C=N- 二重結合에 대한 계산과 model은 아직 발표된 바 없다. 따라서 >C=N- 二重結合의 성질은 많은 경우 >C=C<와 >C=O 二重結合의 中間的 性質을 나타낸다는 사실⁸을 근거로 하여 다음 식 (5)와 같이 >C=N- 二重結合에 의한 장거리 가려막기효과($\sigma_{>C=N-}$)를 근사적으로 나타내어 계산하여 본 결과가 본 연구에 유용함을 알았다.

$$\sigma_{>C=N-} = \frac{\sigma_{>C=C<} + \sigma_{>C=O}}{2} \quad (5)$$

여기서 $\sigma_{>C=C<}$ 및 $\sigma_{>C=O}$ 는 Table 4 및 5와 Fig. 1을 이용하여 얻은 각 위치에서의 炭素-炭素 및 炭素-酸素 二重結合의 장거리 가려막기효과를 의미한다.

결 과

1. NMR Spectrum

cis-2-BDDO 및 deuterated *cis*-2-BDDO의 NMR spectrum을 Fig. 2에 표시하였다.

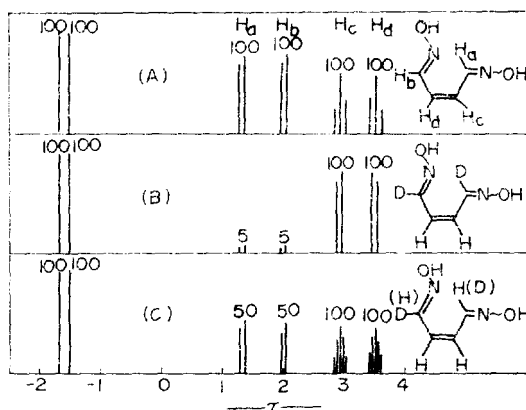


Fig. 2. The NMR spectra of *cis*-2-BDDO (A), 1,4-*cis*-2-BDDO-d₂ (B) and 1-*cis*-2-BDDO (C).

Table 7. The calculated coulomb energies* of the nonbonded interaction of three *cis*-2-butenedialdioxime conformers.

Conformer	Formal charge	Distance(Å)	Coulomb energies*	
			eV/mole	Kcal/mole
(I)	N ——— N (-0.3095) (-0.3095)	1.55	0.4443	10.25
(II)	H ——— H (+0.1163) (+0.1163)	1.76	0.0487	1.12
(III)	N ——— H (-0.4155) (+0.1804)	1.67	-0.3013	-6.95

* $J E = \int_r^{\infty} \frac{e_1 e_2}{4\pi \epsilon_0 r^2} dr$, where r is distance between two atoms, e is formal charge and ϵ_0 is dielectric constant.

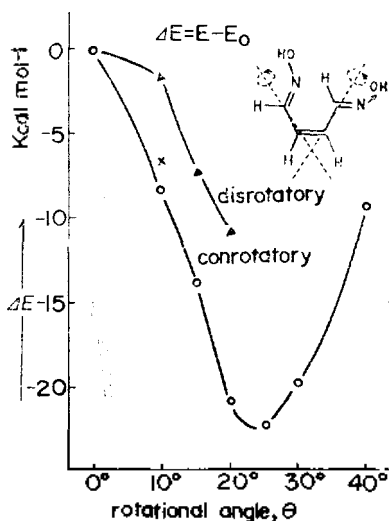


Fig. 3. The change of total electronic energy of *cis*-2-butenedialdioxime with rotational angle of C—C single bonds

2. 全電子에너지 및 異等方性效果

EHT 計算. 본 연구의 대상화합물인 *cis*-2-BDDO의 原子價電子는 모두 38개이므로 식(2)의 38차 行列式을 풀어서 각 原子間의 거리와 각 原子의 형식하전을 비롯한 量子化學的인 諸量을 얻었다. 그 중에서 각 原子 사이의 쿨롱에너지는 Table 6에, 全電子에너지는 Table 7, 8 및 Fig. 3에 나타내었다.

異等方性效果에 의한 장거리 가려막기효과 計算 Table 4, 5와 Fig. 1의 Pople의 모델, 그리고 식(5)에 의해서 얻은 세 二重結合의 異等方性效果와 이 결과에 의해서 두 알데히드形 水素가 받는 이 效果의 차이 ($\Delta\tau_{Ha-Hb}$) 및 두 methine

Table 6. The total electronic energies of six conformers of 2-butenedialdioximes.

Conformer	Total electronic energy		
	Kcal	Energy barrier Kcal/mol	
<i>cis</i> -BDDO	I	-20417.78	66.07
	II	-20473.49	10.36
	III	-20440.06	43.78
<i>trans</i> -BDDO	IV	-20483.84	0.00
	V	-20464.78	19.06
	VI	-20481.28	2.57

Table 8. The change of calculated total electronic energies of *cis*-2-butenedialdioxime with rotational angle of C—C single bonds.

Rotational angle	Total electronic energy	
	Kcal/mole	Energy barrier
(III) 0°	-20440.06	0.00
Disrotatory 10°	-20443.02	-2.96
Disrotatory 15°	-20447.46	-7.39
Disrotatory 20°	-20450.55	-10.49
Right 20°, left 0°	-20447.25	-7.18
Conrotatory 10°	-20447.42	-7.46
Conrotatory 15°	-20454.30	-14.24
Conrotatory 20°	-20461.23	-21.16
Conrotatory 25°	-20462.91	-22.85
Conrotatory 30°	-20460.01	-19.95
Conrotatory 40°	-20448.07	-8.01

水素가 받는 차이 ($\Delta\tau_{Hc-Hd}$)를 계산한 값을 Table 9와 10에 나타내었고 결들어서 실제

Table 9. The long range shielding (in ppm) by the anisotropic effect of each double bond of planar *cis*-2-butenedialdioxime conformer, calculated by Pople's model^{3,4} and equation (5).

Long range shielding	Proton			
	H _a	H _b	H _c	H _d
$\sigma_{<C=C<}$	-0.55	0.00	-0.80	-0.80
$\sigma_{>C=N-}$ (left)	-0.75	-1.00	-0.17	-0.02
$\sigma_{>C=N-}$ (right)	-1.00	0.05	-0.65	-0.04
Σ	-2.30	-0.95	-1.62	-0.86
$\Delta\tau$	$ \tau_{H_a} - \tau_{H_b} = 1.35$		$ \tau_{H_c} - \tau_{H_d} = 0.76$	
Observed	$ \tau_{H_a} - \tau_{H_b} = 0.65$		$ \tau_{H_c} - \tau_{H_d} = 0.49$	

Table 10. The long range shielding (in ppm) by the anisotropic effect of each double bond of *cis*-2-butenedialdioxime conformer with two C—C single bonds conrotatory-twisted (25°) from the plane of six sp² orbital of C—C double bond, calculated by Pople's model^{3,4} and equation (5).

Long range shielding	Proton			
	H _a	H _b	H _c	H _d
$\sigma_{<C=C<}$	-0.47	0.03	-0.80	-0.80
$\sigma_{>C=N-}$ (left)	-0.07	-0.90	-0.15	-0.03
$\sigma_{>C=N-}$ (right)	-0.95	0.04	-0.50	-0.04
Σ	-1.49	-0.83	-1.45	-0.87
$\Delta\tau$	$ \tau_{H_a} - \tau_{H_b} = 0.66$		$ \tau_{H_c} - \tau_{H_d} = 0.58$	
Observed	$ \tau_{H_a} - \tau_{H_b} = 0.65$		$ \tau_{H_c} - \tau_{H_d} = 0.49$	

NMR spectrum 상에 나타난 이들의 實測值를 나타내었다.

고찰

1. NMR Spectrum에 의한 대체적인 構造決定

Fig. 2에 나타난 NMR spectrum의 해석¹에 따라 *cis*-2-BDDO는 構造(III)과 같은 非對稱構造임을 확인하였다. 그리고 세개의 짝二重結合 (conjugated double bond) 때문에 거의 平面에 가까운 形態를 이룰 것을 추측할 수 있다.

2. BDDO의 여섯 異形態體들의 全電子에너지

Table 6에 나타난 *cis*-2-BDDO의 세 가능한 異形態體(I, II 및 III)와 *trans*-2-BDDO의 세 가능한 異形態體(IV, V 및 VI)의 全電子에너지에서 볼 수 있는 바와 같이 NMR 해석에 의해서 실제 존재하는 것으로 생각되는 *cis*-2-BDDO의 異形態體(III)와 *trans*-2-BDDO의 異形態體(IV)를 비교해 보면, 構造(IV)가 훨씬 安定한 것으로

나타나고 있다. 그러나 이 두 物質은 서로 다른 물질이기 때문에 異形態體解析에 이들을 비교한다는 것은 의미가 없다. *trans*-異性質體의 세 異形態體중에서는 構造(IV)로 존재할 것이라는 데는 별 異論이 없다. 그러나 *cis*-異性質體의 세 異形態體중에서 全電子에너지가 더 낮은 構造(II)보다 構造(III)으로 존재 한다는 것을 설명하기 위해서는 이 全電子에너지외의 다른 因子를 고려해 주지 않으면 않된다.

3. 쿨롱에너지와 立體效果

異形態體 (I), (II) 및 (III)의 相對的 安定性은 다음 두 가지 要因의 영향을 받을 것이다. 첫째 異形態體(I)의 두 窒素原子사이, 그리고 (II)의 두 水素原子사이 및 (III)의 알데히드形 水素와 마주보는 窒素原子사이의 立體障害의 相對的 크기, 그리고 둘째 이들 原子사이에 作用하는 쿨롱에너지의 相對的 크기다. 여기서 이들 세 異形態體의 순수한 立體障害의 영향은 이들 原子

사이의 거리가 van der Waals 半徑에 매우 가까워서 실제 이러한 平面構造를 유지하기는 매우 힘들 것으로 생각된다. 그러나 존재 가능성이 가장 큰 構造는 그래도 構造(III)일 것으로 기대된다. 왜냐하면, Table 7에서 볼 수 있는 바와 같이 構造(I)과 (II)의 쿨롱에너지는 mole당 약 10 Kcal와 1 Kcal의 反撥力을 나타 내는데 반하여 (III)은 약 7Kcal의 引力을 나타낸다. 물론 (III)은 水素와 窒素 사이의 거리를 멀리하여서 立體 障害를 줄이면서도 상당히 큰 쿨롱에너지를 보 유할 수 있는 形態를 취할 것이다.

4. 炭素-炭素 單一結合의 回轉에 의한 全電 子에너지의 變化

앞서 推理한 바와 같이 異形態體(III)는 알레 히드形 水素와 마주 窒素原子사이의 立體障害에 의해서 *cis*-2-BDDO는 실제 平面構造를 유지하 기는 어려울 것이고 따라서 炭素-炭素 單一結 合을 軸으로 하여 어느 정도 回轉된 構造를 취 할 것으로 생각된다. 가장 安定한 形態에 대한 이 回轉角을 알기 위하여 Table 8에 全電子 에 너지의 計算值을 나타내었다. 먼저, 이 표에서 알 수 있는 것은 완전한 平面構造보다는 炭素- 炭素 單一結合을 軸으로하여 회전된 상태로 존 재할 때가 에너지로 봐서 安定해 진다는 사실이다. 둘째, 다 같은 10°의 회전에서도 두 oxime 基를 disrotatory (炭素-炭素 單一結合을 軸으로 하여 서로 다른 方向으로 회전시켰을 때 보다는 왼쪽 oxime 基를 固定하고 오른쪽 팔만 回轉 (20°)시켰을 경우가 더 效果的이며, 이 두 oxime 基를 conrotatory (같은 方向으로 회전)시켰을 때가 가장 有利하다. 셋째, 따라서 炭素-炭素 單一結合의 회전방향이 conrotatory일 가능성이 크므로 이렇게 하여 발견한 가장 安定的 異形 體는 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 양쪽 oxime 基의 회전각이 약 25°일 때이다.

이러한 理論의 計算의 타당성을 다음과 같은 方法으로 확인하였다. Table 9와 10에 나타낸 바와 같이 이 *cis*-2-BDDO를 平面構造(III)으로 생각해서 Pople model 및 式(5)에 의해서 계산 한 세 二重結合의 異等方性效果에 의한 化學的

移動의 差, $\Delta\nu_{H_a-H_b}$ 및 $\Delta\nu_{H_c-H_d}$ 는 각각 1.35 ppm과 0.76 ppm인데 반하여, 炭素-炭素 單一 結合이 같은 方向으로 25° 회전한 異形態體의 이 값들은 실제의 NMR spectrum의 값에 매우 접 근하고 있다. 이 사실은 全電子에너지에 대한 EHT의 계산결과가 믿을 만하다는 증거가 된다. 따라서 상호보완하는 이 두가지 증거에 의해서 *cis*-2-BDDO의 두 oxime 基가 平面構造에서 같은 方向으로 각각 약 25°씩 회전하여 있을 것이란 결론을 내릴 수 있다. 아울러 아직 계산결과나 model이 알려져 있지 않은 $>C=N-$ 二重結合 의 장거리 가려막기 효과 ($\sigma_{>C=N-}$)을 $>C=C<$ 와 $>C=O$ 二重結合의 장거리 가려막기 효과 ($\sigma_{>C=C}$ 및 $\sigma_{>C=O}$)의 산술평균으로 나타낼 수 있 음을 제외하는 바이다.

인 용 문 헌

1. Y. S. Hong, H. K. Lee and B. K. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 21 (1975).
2. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
3. L. M. Jackmann and S. Sternhell, "Application of Nuclear magnetic Resonance Spectroscopy in Organic chemistry", 2nd Ed., P. 72~90, Pergamon Press, 1972.
4. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **37**, 60 (1962).
5. E. Clementi and D. L. Raimondi, *ibid*, **38**, 2686 (1963).
6. J. Jinze and H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962).
7. M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
8. S. Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", P. 1~6, Interscience Publishers, a Division of John Wiley and Sons, London, 1970.
9. F. B. Bovey, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", P. 61~63, Academic press, New York and London, 1969.
10. J. A. Pople *et al.*, "High Resolution NMR", P. 175~183, McGraw-Hill Book Company, New York, 1959.