DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 21, No. 3, 1977
Printed in Republic of Korea

경쟁 1,2-와 1,4-고리화 첨가반응의 상관도

朴 柄 珏

경북대학교 공과대학 공업교육과

(1977. 2. 26 접수)

HMO Correlation Diagrams for a few Competing 1,2-and 1,4-Cycloaddition Reactions

Byung Kak Park

Colloge of Engineering, Kyung Pook National University, Daegu, Korea

(Received Feb. 26, 1977)

요 약. 경쟁 1,2-와 1,4-고리화첨가반응에 대한 frontier 분자궤도와 전전자에너지의 상관도를 작도하고 이 상관도에 의해서 반응기구를 설명할 수 있었다. 고찰해서 유도된 중요 결론은 다음과 같다.

1) HO와 LU사이에 교차가 일어나지 않았다. 그러므로 반응은 열반응이다.
2) diradical을 경유하는 이단계기구가 일단계기구 보다 에너지장벽으로 미루어 보아 유리하다.
3) [2+2]와 [2+4] 고리화첨가물의 생성물분포를 예측할 수 있다.

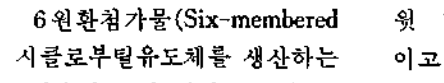
ABSTRACT. HMO correlation diagrarms for some competing 1,2- and 1,4-cycloaddition reactions have been made to elucidate the reaction mechanism. The main conclusions obtained from this study are as follows.

1) The crossing between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital was not observed, which indicates that the reaction proceeds thermally, in agreement with the experimental results.
2) From the consideration of the energy barrier in the process of the energy transformation going from reactants to product, the two-step mechanism via a diradical intermediate is prefered over the concerted one.
3) The existance of diradical intermediates can account for the observed product distributions.

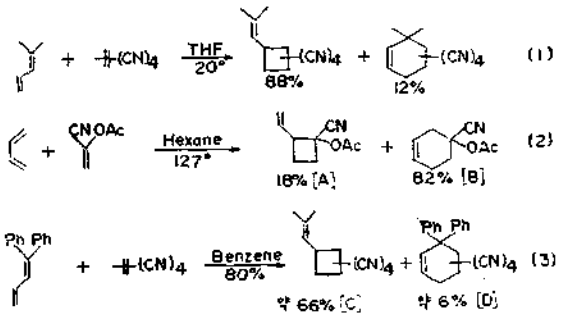
1. 서 론

보통조건하에서 6원환첨가물(Six-membered ring adducts)외에 시클로부틸유도체를 생산하는 Diels-Alder 반응을 기술하는 몇 편의 논문이 보고 되었다[1~5].

전형적조건과 수득률은 아래 반응식과 같다.



윗 반응식에서 $+(CN)_4$는 tetracyanoethylene 이고 Ph는 페닐기를 표시한다. Little은 기구를 설명함에 있어서 먼저 diradical 중간체가 생성하여 [A]→[B]와 [C]→[D]로 이성화가 일어나서



양 생성물이 유도될 수 있다고 설명하였다[2]. 한편 Woodward등은 등시적 [4+2] 고리화첨가가 일어나서 Diels-Alder 반응물이 되고 별도로 경쟁 두 단계반응을 일으켜서 치환 비닐시클로부탄이 생성할 것이라 암시하였다. 위의 반응식에서 관측된 생성물분포를 이론적으로 예측할 수 있을 것인지 흥미로운 문제이다. Herndon 등은 섭동분자궤도법 (PMO)를 이용하여 diradical 중간체를 거쳐 반응이 진행한다는 두 단계기구모형을 채택하여 관측된 생성물분포를 설명하였다[7].

본 논문에서는 에너지상관도를 작도해서 생성물 분포를 설명할 수 있는 것인지 조사하고자 한다. 아울러 일단계기구로 반응이 진행할지 혹은 이단계 기구로 반응이 진행함이 유리할 것인지 조사하고자 한다.

2. 이론 및 방법

궤도상관도란 화학변화가 일어날 때 각 반응물분자궤도가 생성물분자궤도로 바뀌는 것을 나타낸 것이다. 궤도상관도를 작도함으로써 반응물이 생성물로 변할 때 임의의 반응이 궤도허용 즉 반응좌표를 따라서 저에너지장벽을 거치느냐 혹은 궤도금제 즉 고에너지장벽을 거치느냐를 쉽게 판단할 수 있다. 본논문에서는 복잡성을 피하기 위하여 전궤도상관도를 피하고 frontier 분자궤도와 π전자의 전에너지의 상관도만 작도할 것이다. 이들 상관도를 작도함에 단순분자궤도이론을 이용하였다. 반응물질이 서로 접근하면 반응중심원자들의 쿨롱적분과 그들 사이의 공명적분이 시시각각 변할 것이다. 그러나 문제를 간단히 하기 위하여 쿨롱적분은 일정하고 공명적분만이 변한다고 가정하였다. 즉 반응물 ($r=0$)와 생성물 ($r=1$)사이에 반응좌표 r을 따라서 여러점에서의 분자궤도 에너지를 결정하였다 (3항 참조).

반응좌표를 따라서 고리화반응이 진행함으로서 반응중심원자와 이웃한 원자사이의 π결합이 파괴되며 두 반응중심원자사이에 새로운 σ결합이 생성된다. σ결합이 π결합보다 더 강하므로 임의로 새로 생성될 C—C사이의 σ결합의 공명적분을 2β로 가정하였다.[8] Hückel 분자궤도를 계산함에 쿨롱적분과 공명적분은 다음과 같이 취하였다.

$\alpha_r=\alpha$, $\alpha(-\ddot{O}=)=\alpha+1.5\beta$, $\alpha(-\ddot{O}-)=\alpha+2.5\beta$, $\alpha(-N=)=\alpha+0.5\beta$, α(saturated carbon, pseudo heteroatom)$=\alpha+2\beta$로 취하였으며 공명적분은 $\beta(C-\ddot{O}-C)=0.64\beta$ (ester linkage), $\beta(C=O)=0.88$ (carbonyl), $\beta(-C\equiv N)=1.20\beta$ (nitrille), $\beta(C_{sp^3}-C_{sp^2})=0.70\beta$를 취하였다. 그리고 계산한 모형은 *Fig.* 1에 나타내었다. 전술한 값의 변화는 대표적으로 [I]형에 표시했다. r는 $0\leq r\leq 1$ 범위의 값을 취하였다. [I], [II], [IV], [V], [VII], [VIII]의 모형은 동시첨가기구에 따른 모형이고 [III], [VI], [IX]는 diradical intermediate 기구에 따른 모형이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 표시된 모형에 대하여 계산한 결과를

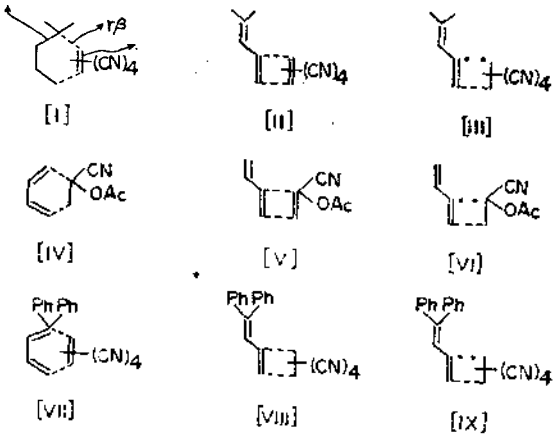


Fig. 1. Reaction types.

Table 1에 총괄하였다.

Table 1 에서 $r=0$일때의 전 π전자에너지는 두반응물질의 π전자에너지의 합이고, HO 및 LU 값은 생성물의 그것과 상대적으로 비교하는 것이므로 그림의 복잡성을 피하기 위하여 두 반응물의 HO 및 LU 중에서 더 높은 쪽의 HO 및 더 낮은 쪽의 LU 값을 취하였다.

Table 1의 자료를 기초로 하여 반응좌표에 따른 frontier 분자궤도에너지와 전전자에너지를 *Figs.* 2 ~ 4에 나타내었다.

Fig. 2는 1,1-dimethylbutadiene과 tetracyanoethylene이 반응할 때 *Fig.* 1에 표시한 [I], [II], [III]의 모형에 대한 상관도이고 *Fig.* 3 및 *Fig.* 4는 butadiene과 1-cyanovinylacetate의 반응형 [IV], [V], [VI] 및 1,1-diphenylbutadiene과 tetracyanoethylene의 반응형 [VII], [VIII], [IX]에 대한 상관도이다. ≈로 표시된 윗부분은 frontier 분자궤도에너지이고 아랫부분은 전 π전자에너지에 대한 상관도이다. 에너지 단위는 $(E-\alpha)/\lambda=\lambda$의 단위로 표시 되었다. 단 frontier 분자궤도의 에너지는 $\lambda\times10$의 값이고 π전자 에너지는 λ값 그대로이다.

[III], [VI], [IX]의 상관도는 diradical 될 때 까지의 상관도를 표시한 것이다 (*Fig.* 1 참조)

Fig. 2~4에서 공통적으로 특정적인 사실은 최고점유궤도에너지 (HOE)와 최저비점유궤도에너지 (LUE)의 변화는 거의 대칭적으로 변화함을 볼 수 있고 반응물과 생성물 사이에서 HOE와 LUE가 서로 교차점이 없으므로 열반응으로 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이것은 반응식 (1), (2), (3)에 명시한 실험사실과 일치한다. 또 하나의 공통적인 사실은 반응물에서 diradical 중간체가 될 때 까지의 에너지장벽이 동시첨가반응

Table 1. Energies at various points along the reaction coordinate.

Energy	HO	LU	Total	HO	LU	Total		LU	Total
Types		[I]			[II]			[III]	
$r=0$	0.4278	−0.1105	28.3798	0.4278	−0.1105	28.3798	0.4278	−0.1105	28.3798
0.2	0.4142	−0.2308	27.0138	0.2965	−0.0808	26.9957	0.3412	−0.1138	27.5816
0.4	0.6045	−0.4902	26.6289	0.2124	−0.0986	28.3836	0.2802	−0.1601	27.2789
0.6	0.8866	−0.7374	27.1749	0.5875	−0.5875	27.2991	0.2776	−0.2024	27.5123
0.8	0.9811	−0.9283	28.3216	0.6849	−0.9316	28.6146	0.2838	−0.2142	28.0705
1.0	1.0000	−0.9757	29.8061	0.6931	−0.9758	30.1394	0.2856	−0.2158	28.8078
Types		[IV]			[V]			[VI]	
$r=0$	0.7538	−0.2412	23.8919	0.7538	−0.2412	23.8919	0.7538	−0.2412	23.8919
0.2	0.6596	0.2419	22.8281	0.2281	−0.5021	23.0232	0.0669	−0.4674	23 3507
0.4	0.6833	−0.5889	22.5152	0.0000	−0.0468	21.4721	−0.0797	−0.2541	22.9351
0.6	0.9043	−0.6674	23.4252	0.0000	−0.0088	21.4415	−0.0158	−0.1458	23.1843
0.8	0.9821	−0.6695	24.7559	0.7715	−0.6414	25.0253	−0.7185	−0.5662	26.0059
1.0	1.0000	−0.6697	26.2909	0.7720	−0.6433	26.5851	0.0000	−0.5154	26.1807
Types		[VII]			[VIII]			[IX]	
$r=0$	0.4054	−0.1105	36.8973	0.4054	−0.1105	36.8973	0.4054	−0.1105	36.8973
0.2	0.4003	−0.2183	35.3777	0.3060	−0.0600	35.5102	0.3434	−0.0828	36.0986
0.4	0.4961	−0.2287	34.3074	0.2230	−0.0559	34.8782	0.2864	−0.0277	35.7612
0.6	0.8196	−0.6901	35.2544	0.5163	−0.4725	35.7860	0.2785	−0.0035	35.9678
0.8	0.7387	−0.4792	36.2987	0.5604	−0.5596	37.0963	0.2839	−0.0001	36.5213
1.0	0.6188	−0.2541	37.2720	0.5645	−0.5645	38.6207	0.2856	−0.0000	37.2584

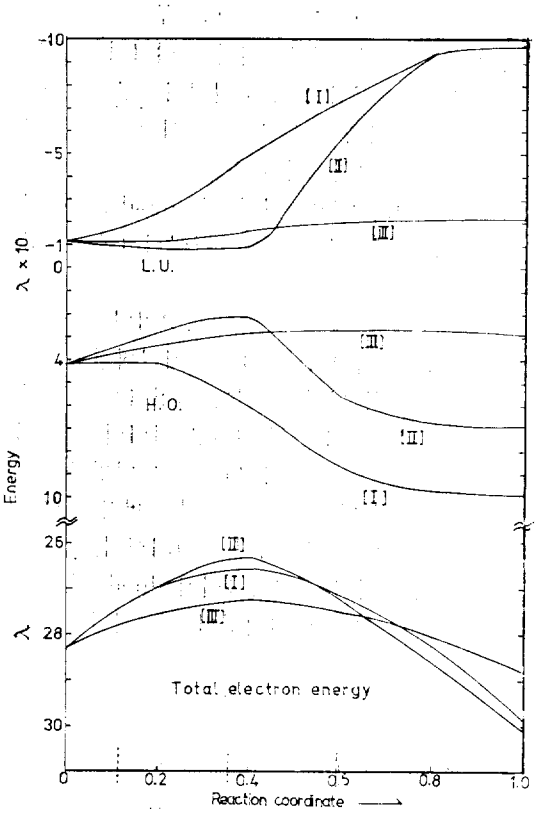


Fig. 2. Correlation diagrams of frontier molecular orbital and total π-electron energy for various reaction types. *λ indicates $(E-\alpha)/\beta$.

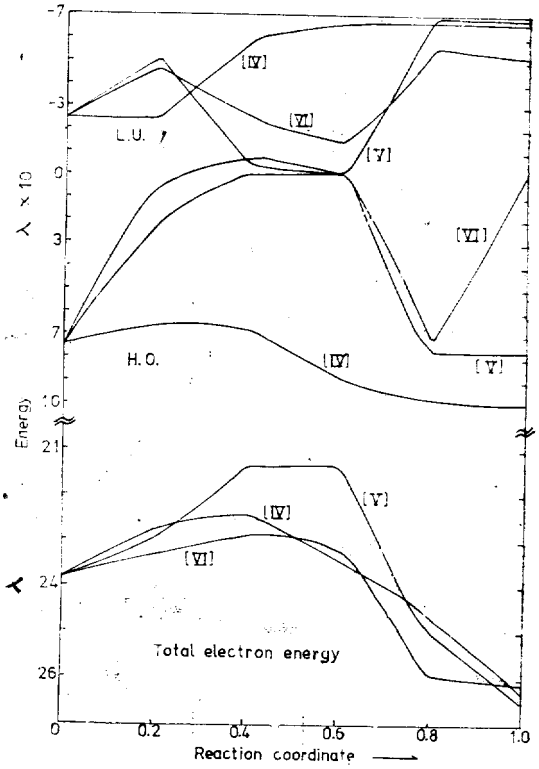


Fig. 3. Correlation diagrams for the reaction of butadiene with 1-cyanovinylacetate. *λ indicates $(E-\alpha)/\beta$.

이 일어나서 생성물이 될 때 까지의 에너지장벽보다 낮음을 볼 수 있다 (전 π전자에너지 측면에서 볼 때). 그런데 반응이 diradical 중간체를 거쳐서 생성물이 되는 두단계기구 (two-step mechanism)로 진행하는 반응이 유리할 것이냐? 혹은 동시첨가 (concerted-addition)에 의해서 생성물로 되는 일단계기구 (one-step mechanism)를 거쳐서 반응이 진행하는 것이 유리할 것이냐를 조사하고자 한다. 이들을 조사하자면 전 π 전자에너지의 상관도에서 에너지장벽이 어느 쪽이 더 높으냐를 조사하면 될 것이다. 왜냐하면 전 π전자에너지가 제일 높은 점이 활성화에너지에 대응할 것이기 때문이다. 그래서 이제부터 1,2-동시첨가반응의 천이상태와, 두단계기구의 천이상태의 활성화에너지를 비교하고자 한다. *Table* 1과 *Fgi.* 2에 1,2-동시첨가형인 [II]의 반응좌표에 따른 에너지변화를 보면 $r=0.4$에서 [II]의 전 π전자에너지가 26.3836으로 다른 어느 r값의 에너지보다 높다 따라서 $r=0.4$ 근방을 1,2-동시첨가반응의 천이상태로 간주할 수있다. 한편 [III]형 (*Fig.* 1)은 diradical 중간체가 생성될 때 까지만의 반응좌표에 따른 에너지변화이다. 이 diradical이 생성되어 생성물이 될때까지 다시 반응을 해야하므로 이 경우에는 $r=1$인 diradical이 생성됐을 때를 천이상태로 볼 수 있다. *Fig.* 3의 [V], [VI]형과 *Fig.* 4의 [VIII], [IX]에 대해서도 동일하게 생각할 수있다. 그래서 $r=0$인 반응물질의 에너지 동시첨가반응의 천이상태로 볼 수 있는 $\gamma=0.4$의 에너지 그리고 두단계기구의 천이상태로 볼수있는 $\gamma=1$일 때의 전 π전자에너지를 *Table* 1에서 발취하여 *Table* 2에 요약하고 변화를 명백히 보기 위해서 *Fig.*

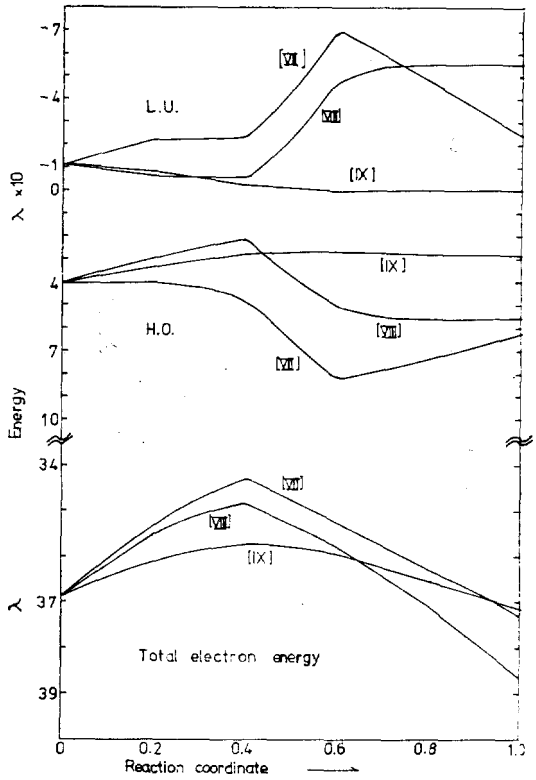


Fig. 4. Correlation diagrams for the reations of 1,1-diphenyl butadine with tetracyanoethylene. *λ indicates $(E-\alpha)/\beta$

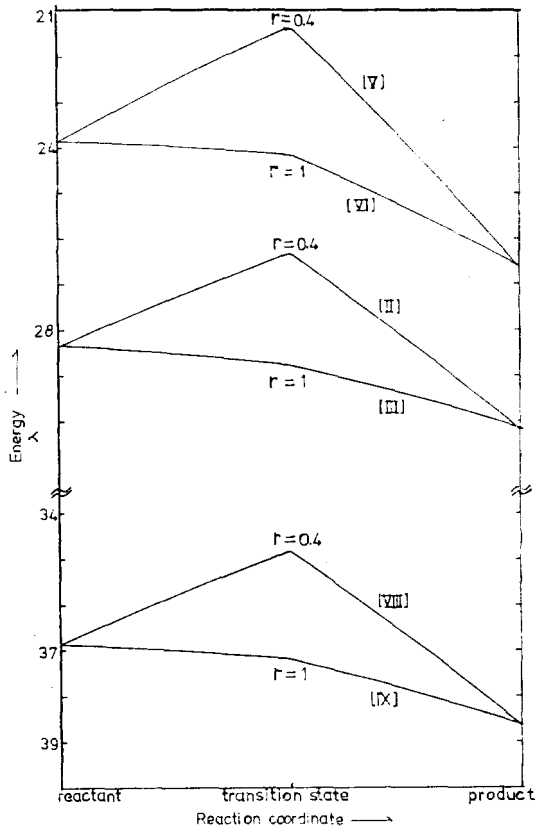


Fig. 5. Total π-electron energy protiles for the various reaction types. *λ indicates $(E-\alpha)/\beta$.

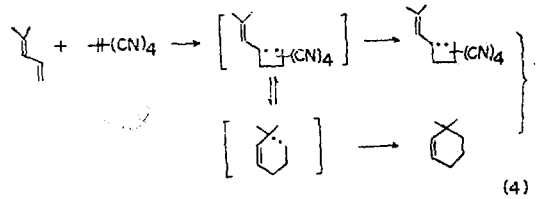
Table 2. Total π-energies of reactants, transition states and products.

Energy / Types	Reactants	Transition states	Products
(II)	28.3797	26.3836	30.1394
(III)		28.8087	
(V)	23.8919	21.4415	26.5851
(VI)		24.1807	
(VIII)	36.8973	34.8782	38.6207
(IX)		37.2584	

5에 그림으로 표시하였다.

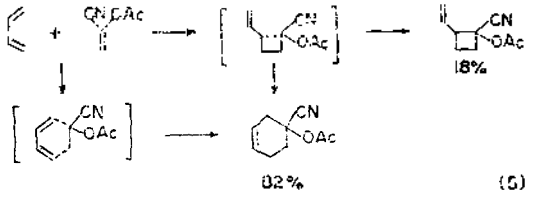
Fig. 5의 (III), (VI), (IX)의 곡선은 반응물질에서 천이상태인 diradical를 거쳐 생성물까지의 반응경로의 전 π전자에너지를 표시한 것으로서 $r=1$까지는 *Figs.* 2~4의 곡선을 압축하여 그린 것이고 $r=1$부터 생성물까지는 계산하지 않고 예상하여 그린 것이다. *Fig.* 5의 (II), (V), (VIII)의 곡선은 *Fig.* 2~4의 곡선과 동일하다. *Fig.* 5에서 명백한 사실은 어느 경우에서나 동시첨가반응인 일단계기구로 진행하여 치환 cyclobutane이 되는 것보다는 diradical 중간체를 거치는 두단계기구로 반응이 진행되어 치환 cyclobutane 되는 것이 에너지장벽이 낮다. 따라서 동시 첨가반응을 거쳐 치환 cyclobutane이 생성되는 것보다는 diradical을 거쳐 치환 cyclobutane이 생성되는 것이 더 유리함을 알 수 있다. 뿐만 아니라 diradical 중간체에서 이성화가 일어나서 보통 Diels-Alder 첨가물 즉 1,4-첨가물인 cyclohexene도 생성될 수 있다.

즉 서론의 (1)반응식에서 예를 보이면 (4)반응식과 같다.



(4)

1,4-위치의 diradical에서 1,6-위치로 이성질화 하는데는 또하나의 에너지장벽이 있을 것이므로 1,4-고리화첨가물이 1,2-고리화첨가물보다 수득률은 낮을 것이라 예상된다. 실제로 서론의 (1), (3)반응은 이 사실과 일치하고 있다. 단 (2)반응만은 오히려 1,4-첨가물의 수득률이 많음을 볼 수 있는데 그 이유를 Herndon은 다음과 같이 설명하였다[8]. Diradical이 이성화가 일어나서 1,4-첨가물이 생성됨과 동시에 경쟁적으로 동시첨가반응 (concerted additition)에 의해서 1,4-첨가물이 생성될 수 있음을 속도식해석으로 설명하였다. 위에 언급된 사실을 명백히 하기 위하여 반응식으로 나타내면 (5) 반응식과 같다.



(5)

이렇게 생각하면 [4+2] 고리화첨가물의 수득률이 많음을 설명할 수 있다.

위의 고찰한 바를 요약하면 다음과 같다. 전 π전자에너지의 상관도의 측면에서 볼 때 동시첨가기구로 1,2-와 1,4-첨가반응이 따로 경쟁적으로 일어나서 [2+2] 고리화첨가물과 [4+2]고리화첨가물의 양 생성물이 생긴다고 하기보다는 오히려 1,4위치 ($\overset{\diagdown}{\underset{\diagdown}{\mathrm{C}}}$-$(CN)_4$)에 diradical이 먼저 생겨 [2+2] 고리화첨가물이 되고 한편 경쟁적으로 1,4-위치의 diradical이 1,6-위치의 diradical ($\overset{\diagdown}{\underset{\diagdown}{\mathrm{C}}}$-$(CN)_4$)로 이성질화가 일어나서 [4+2] 고리화첨가물이 생성된다고 설명함이 타당하다. 환원하면 동시첨가반응인 일단계기구보다는 diradical을 경유하는 이단계기구로 반응하는 것이 유리함을 알았다.

4. 결 론

지금까지 고찰한 바를 결론을 내리면 아래와 같다.

첫째로 최고점유궤도와 최저비점유궤도 사이에 교차가 일어나지 않으므로 본논문에서 취급한 반응들은 모두 열반응으로 허용됨을 알았으며 실험사실과 일치하였다.

둘째는 동시첨가반응기구 보다는 diradical intermediate를 경유하는 이단계기구로 반응이 진행됨이 에너지장벽의 입장에서 유리함을 알았다. 아울러 [2+2]와 [4+2] 고리화첨가물의 생성물분포를 예측할 수 있었다.

계산은 경북대학교 전자계산기 (CDC 3200)로 계산하였으며 전자계산소 여러분에게 감사드린다. 아울러 한국과학원내 이론 물리 및 화학센터의 일부보조로 본 논문이 이루어졌음을 알립니다.

REFERENCES

1. C. A. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 117 (1962).
2. J. C. Little, *ibid.*, **87**, 4020 (1965).
3. G. R. Husketal, *J. Org. Chem.*, **31**, 589 (1966).
4. W. H. Sharkey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 245, 3675 (1958).
5. H. W. B. Reed, *J. Chem. Soc.*, 685 (1951).
6. R. Hoffmann and R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2046 (1965).
7. W. C. Herndon and J. Feuer, *J. Org. Chem.*, **33**, 417 (1968).
8. J. C. Dalton and L. E. Friedrich, *J. Edu. Chem.*, **52**, 721 (1975).