

MO 이론에 의한 반응성의 결정 (第12報),  
N-아세틸피페리돈의 친핵성 치환반응

李益春 · 金時俊\* · 李錫瑾\*\* · 朴東煥\*\*\* · 全容求\*\*\*\*

仁荷大學校 理科學 化學科

\*漢陽大學校 文理科學 化學科

\*\*釜山大學校 文理科學 化學科

\*\*\*韓國煙草研究所

\*\*\*\*大田機械廠

(1978. 9. 1 접수)

Determination of Reactivities by MO Theory (XII).  
Nucleophilic Substitution Reactions of N-Acetylpiperidone

Ikchoon Lee, Shi Choon Kim, Suk Kee Lee, Dong Whan Park and Young Gu Jeon

Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

\*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul, Korea

\*\*Department of Chemistry, Busan National University, Busan, Korea

\*\*\*Korea Tobacco Research Institute, Seoul, Korea

\*\*\*\*Daejeon Machine Development, Daejeon, Korea

(Received Sept. 1, 1978)

**要約.** N-아세틸피페리돈과 그 양성자 첨가물의 형태 및 산-촉매 친핵성 치환반응에 대하여 EHT 및 CNDO/2 MO법과 궤도함수 혼합법을 적용하여 연구하였다.

계산 결과는 분자의 형태가 half-chair, cis-trans 형이 가장 안정하며 양성자화는 아세틸카르보닐 산소에서 더 용이하게 일어남을 나타내고 있다. 이결과를 콘쥬케이션, 정전기적 및 입체효과로서 설명하였다.

그리고 전하-조절 반응에서는 카르보닐 탄소원자의 양전하의 증가가, 궤도함수 조절반응에서는 LUMO AO 계수의 증가가 양성자화된 카르보닐 탄소의 반응성을 크게 증가시켜 친핵성 치환반응에서는 아세틸 결단이 개환반응보다 용이함을 밝혔다.

**ABSTRACT.** MO theoretical studies on the conformation and the acid-catalyzed nucleophilic substitution of N-acetylpiperidone were carried out by EHT, CNDO/2 and the orbital mixing analytical methods.

MO calculations show that the most preferred conformation is the half-chair, cis-trans form and the protonation occurs most readily on the acetyl carbonyl oxygen. These results were interpreted in terms of conjugative, electrostatic and steric effect.

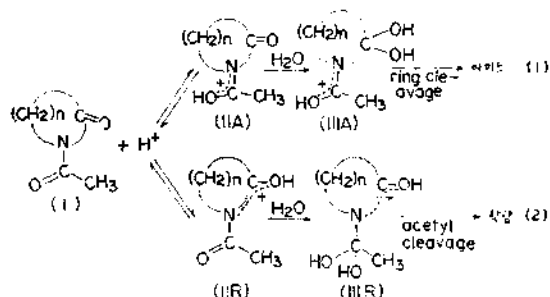
From orbital mixing analysis, we found also that the reactivity of protonated carbonyl carbon is greatly enhanced due to increase in positive charge (for charge controlled reaction) of the carbonyl

carbon atom.

Accordingly, the acetyl cleavage will be preferred in the nucleophilic substituton (acid-catalyzed hydrolysis) to the ring cleavage.

### 序 論

N-아세틸 락탐(lactam)의 酸 觸媒 加水分解는 락탐 고리의 크기에 따라 開環反應(ring cleavage) 對 아세틸 切斷(acetyl cleavage)의 比가 달라지는 흥미로운 反應이며 Laurent 등<sup>1</sup>은 실험 결과를 종합하여 다음과 같은 메카니즘으로 進行될 것이라고 제안한 바 있다. 즉 먼저 O-陽性子添加型 (IIA 및 IIR)이 형성되면, 물이 親核體로 공격하여 四面體型 中間體를 만들고 이것이 (1) 및 (2)式으로 分解된다고 하였다.



그들은 (I)에서  $n=3$ 인때는 경로 (1)을 통하여 開環反應을 일으켜 아미드를 생성하는 쪽이 우세하고  $n=4, 5$ 일때는 경로 (2)를 통하여 아세틸切斷을 일으켜 락탐을 생성하는 쪽이 우세하다고 결론 지었다.

우리는 이 反應의 메카니즘을 이론적으로 연구할 목적으로 이미 前報에서<sup>2,3</sup> N-아세틸피롤리돈(I,  $n=3$ )에 관한 형태와 酸 觸媒 反應메카니즘을 MO理論으로 연구 보고한 바 있다.

본 연구에서는 N-아세틸피롤리돈(I,  $n=4$ )에 대하여 前報에서와 같은 MO理論으로 酸 觸媒 親核置換反應의 메카니즘 해명을 試圖하였다.

### 計 算

計算 方法 (EHT 및 CNDO/2)과 사용된 결합 길이 및 결합각 등은 前報<sup>3</sup>에서 사용된 것과 같

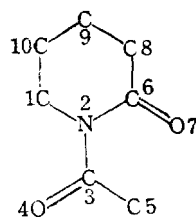


Fig. 1. Numbering scheme of heavy atoms.

다. Fig. 1에 수소 이외의 원자들의 위치를 번호로 표시하였다.

N<sub>2</sub> 원자에는 강력한 전자끄는基 (C=O)가 두 개나 붙어 있으므로 sp<sup>2</sup> 혼성으로 결합을 이루고 있을 것이 예상되며<sup>4a</sup> 또 O<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-O<sub>7</sub>은 큰 7원체 구조에 의하여 평면 구조일 것이 예상된다.<sup>3</sup> 따라서 EHT 계산으로 일단 이와 같은 것이 사실임을 확인하고, 고리 탄소의 형태를 조사하였다.

Table 1에는 각 형태에 대하여 계산한 에너지가 표시되어 있으며, Table 2에는 가장 안정한 half-chair 형에 대한 trans-trans 및 cis-trans 형의 CNDO/2 계산 결과가 표시되어 있다. Table 1에서 보면 half-chair 형이 가장 안정하다. EHT 계산 결과에 의하면 half-chair 형에 대한 trans-trans 및 cis-trans 형의 에너지차는 얼마되지 않는다. CNDO/2 계산 결과를 보면 cis-trans 형이 trans-trans 형보다 안정한다. EHT 法보다는 CNDO/2 法이 電子의 分布상태를 실제적으로 더 잘 나타내기 때문에<sup>4b</sup> 앞으로 형태와 반응성의 논의는 half-chair 형에 대해서만 하기로 한다.

### 考 察

1. 형태. Table 2의 에너지 성분 분석<sup>5</sup>을 보면 cis-trans 형이 보다 안정하며 trans-trans와의 에너지 차는 주로 attractive potential (V<sub>nc</sub>)에 기인함을 알 수 있다. 즉 아세틸基의 CH<sub>3</sub>와 고리의 카르보닐 산소 사이의 electrostatic attraction이

Table 1. Determination of conformation of N-acetylpiperidone by EHT and CNDO/2. (Values in parenthesis are the result by CNDO/2)

	Form	N-Atomic orbital	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\tau$	$\theta$	class	total energy(kcal/mole)
1	Chair	sp <sup>3</sup> (equatorial)	60	350	50	310	50	TT	-24963.31
2	Chair	sp <sup>3</sup> (equatorial)	240	350	50	310	50	CT	-25004.43
3	Chair	sp <sup>3</sup> (axial)	300	110	50	310	50	TT	-24928.80
4	Chair	sp <sup>3</sup> (axial)	120	110	50	310	50	CT	-25003.66
5	Half-chair	sp <sup>2</sup>	0	0	0	310	60	TT	-25059.23(-66994.66)
6	Half-chair	sp <sup>2</sup>	180	0	0	310	60	CT	-25059.08(-67024.81)
7	Twist-half chair	sp <sup>2</sup>	0	45	45	315	60	TT	-25045.67
8	Twist-half chair	sp <sup>2</sup>	180	45	45	315	60	CT	-25047.74
9	Twist-half chair	sp <sup>2</sup>	0	45	45	340	60	TT	-25039.27
10	Twist-half chair	sp <sup>2</sup>	180	45	45	340	60	CT	-25031.28
11	Twist-half chair	sp <sup>2</sup>	0	45	45	330.25	60	TT	-24837.61
12	Twist-half chair	sp <sup>2</sup>	0	45	45	345.25	60	TT	-24879.09
13	Twist-half chair	sp <sup>2</sup>	0	45	45	332.75	60	TT	-24686.53
14	Boat	sp <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	TT	-24546.92

$\alpha$ : dihedral angle between  $\Delta O_3C_3N_2$  and  $\Delta C_3N_2C_6$ ,  $\beta$ : dihedral angle between  $\Delta C_3N_2C_6$  and  $\Delta N_2C_6O_7$ ,  $\gamma$ : dihedral angle between  $\Delta C_1N_2C_6$  and  $\Delta N_2C_6C_8$ ,  $\tau$ : dihedral angle between  $\Delta C_6C_8C_9$  and  $\Delta C_8C_9C_{10}$ ,  $\theta$ : dihedral angle between  $\Delta N_2C_6C_8$  and  $\Delta C_6C_8C_9$ , TT: *trans-trans*, CT: *cis-trans*.

Table 2. Energy component analysis for half-chair forms of N-acetylpiperidone.

	$E_T$	$E_{elec}$	$2\sum_{i,j}^{occ} e_{ij}$	$V_{nn}$	$V_{nn}$	$V_{ee}$
<i>cis-trans</i>	-106.7676	-405.8300	-51.9152	-439.5620	299.1224	353.9748
<i>trans-trans</i>	-106.7636	-405.0847	-51.9120	-437.9666	298.3211	353.1727

$E$  in Hartrees

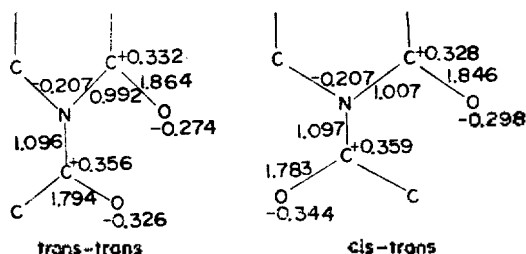


Fig. 2. Formal atomic charges and bond indexes for pentadienyl systems of *trans-trans* and *cis-trans* N-acetylpiperidones.

nuclear-nuclear ( $V_{nn}$ ) 및 electron-electron ( $V_{ee}$ ) repulsion을 증가하여 *cis-trans* 형태의 안정성에 기여하고 있다.

Fig. 2에 두 형태의  $\pi$ -전자 혼쥬케이션 효과를 좌우하는 pseudo-pentadienyl system ( $O_4-C_3-N_2-C_6-O_7$ )<sup>2</sup>의 formal atomic charge와 bond index

가 주어져 있다. 이것을 보면 *cis-trans*형에서는 O원자들의 陰電荷가 *trans-trans*에서 보다 크고 또 두  $C_3-N_2$  및  $N_2-C_6$  결합들의 bond index가 *trans-trans*에서 보다 큼을 알 수 있다. 즉 (3)式 보다는 (4)式이 더 효과적이며 따라서 *cis-trans*에서의 pentadienyl system의  $\pi$ -혼쥬케이션이 *trans-trans*에서 보다 강함을 알 수 있다. 이 효과가 또한 *cis-trans* 형태의 안정성에 기여하고 있다.

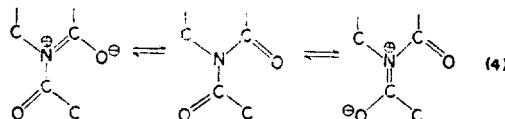
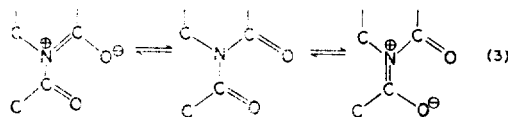


Table 3. Energy component analysis for protonated forms (in hartrees).

	Rotational angles	Symmetry	Total energy $E_{TOT}$	Electronic energy $E_{elec}$	Orbital energy $\sum_{i=1}^{occ} \epsilon_i$	Potential energies <sup>a</sup>			Order of stability
						$V_{nn}$	$V_{ee}$	$V_{ne}$	
	$\theta=120$ $Z=0$	CTA I	-107.2917	-418.0622	-64.9560	310.7705	353.0932	-449.2803	1
	$\theta=120$ $Z=180$	CTA II	-107.2491	-416.6912	-64.6838	309.4623	352.0074	-446.8313	3
	$\theta=120$ $Z=0$	CTR I	-106.5190	-420.6192	-65.0690	314.0302	355.5702	-456.3524	8
	$\theta=120$ $Z=180$	CTR II	-106.9753	-417.7435	-64.3478	310.6562	353.3957	-450.5153	7
	$\theta=120$ $Z=0$	CTA I	-107.2803	-415.7523	-64.6592	309.4723	351.1515	-445.0635	5
	$\theta=120$ $Z=180$	CTA II	-107.8355	-415.0866	-64.6720	308.8021	351.4186	-445.6457	4
	$\theta=120$ $Z=0$	CTR I	-107.2902	-413.1392	-65.0736	310.2490	353.0656	-449.3342	2
	$\theta=120$ $Z=180$	CTR II	-107.2039	-410.0494	-64.8216	309.0705	351.4278	-445.8885	6

한편 Table 2에서 보면  $V_{nn}+V_{ee}$  項은 *cis-trans* 가 *trans-trans*에 비하여 큼을 알 수 있다. 즉 아세틸의  $\text{CH}_3$  基와 고리의 카르보닐 산소간의 반발(즉 입체효과)이 보다 크며 *cis-trans*를 보다 불안정하게 만들고 있다. 그러나 electrostatic attraction 효과와  $\pi$ -공유계이션효과에 기인되는 安定化 에너지는 이 반발에너지를 능가하고 있어 결국 *cis-trans*가 알짜-안정화 (net-stabilize) 되고 있는 것으로 볼 수 있다.

이 결과는 N-아세틸피롤리돈의 경우와는<sup>3</sup> 반대이다. N-아세틸피롤리돈의 경우에는 *trans-trans*에서의 공유계이션이 *cis-trans*에서 보다 컸고 나머지 정전기인력과 반발력은 N-아세틸피롤리돈에서와 같은 경향성이었다. 따라서 N-아세틸락탐의 형태는 pseudo-pentadienyl system의 공유계이트 효과의 크기에 의하여 주로 결정되고 있다고 할 수 있다.

양성자첨가형은 前報의 연구 결과<sup>3</sup>와 기타 報文의 결과에 비추어<sup>6</sup> pentadienyl system과 동일 평면성인 O-양성자첨가물단을 고려하였다. 계산된 각종 양성자첨가형의 기호와 에너지 성분 분석을 Table 3에 요약하였다.

양성자첨가형의 安定度를 보면 *cis-trans*에서나 *trans-trans*에서나 항상 아세틸 카르보닐 산소에 양성자가 첨가된 것 (CTA 및 TTA)이 안정함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 2에서 두 산소

원자중 아세틸 카르보닐 산소의 음전하가 언제나 큰 것으로 보아 타당한 결과라 할 수 있다. 따라서 양성자첨가는 *cis-trans*형에서나 *trans-trans* 형에서나 모두 아세틸 카르보닐 산소에서 이루어질 것이다. 가장 불안정한 것은 *cis-trans*의 고리의 카르보닐 산소에 양성자가 첨가된 것, CTRI이며 이것은 주로  $\text{H}^+$ 와  $\text{CH}_3$ 基간의 입체효과 (반발에너지)에 기인됨을 알 수 있다. *cis-trans* 형이 안정하고 따라서 *cis-trans* 형에서 양성자가 부가될 것이 예상되기 때문에 여기서는 *trans-trans* 형에 대한 다리 (bridge)형 양성자첨가<sup>3</sup> ( $\text{H}^+$ 가 두 O 원자로 부터 等거리에 있는 것)는 고려하지 않았다.

2. 反應性. N-아세틸피롤리돈의 친핵성 반응성을 고려하기 위해서 CNDO/2 MO를 계산하였다. N-아세틸피롤리돈에서와 마찬가지로<sup>2</sup> pseudo-pentadienyl system에 대하여 다섯개의  $\pi$ -MO를 찾아 낼 수 있었으며 *cis-trans* 및 *trans-trans* 형의  $\pi$ -MO들을 Table 4에 요약하였다. 이  $\pi$ -MO들의 몇가지 특징을 보면  $\pi_3$ 인 HOMO는 中心에 있는 N원자의 AO계수가 매우 크고, 인접되어 있는 두 카르보닐 탄소는 AO 계수가 매우 작아 거의 매듭 (node)으로 되어 있다. 또 LUMO인  $\pi_4$ 는  $\pi_3$ 와는 반대로 N원자 위에 매듭이 있고 두 카르보닐 탄소의 AO 계수가 큰 값을 가지고 있다. 그러나 두 형 (즉 *cis-trans* 및 *trans-*

Table 4. The AO coefficients of  $\pi$ -MO's for pseudo-pentadienyl systems ( $O_4-C_3-N_2-C_6-O_7$ ) of *cis-trans* and *trans-trans* N-acylperidones.

	MO	$E$ (Hartrees)	$O_4$	$C_3$	$N_2$	$C_6$	$O_7$
<i>cis-trans</i>	$\pi_1$	-0.6140	0.3665	0.2876	0.2972	0.1402	0.1422
	$\pi_2$	-0.5671	-0.2777	-0.1684	0.0657	0.1481	0.2776
	$\pi_3$ (HO)	-0.4524	0.5328	0.1114	-0.6731	0.0664	0.3786
	$\pi_4$ (LU)	0.1361	0.2107	-0.2442	-0.1012	0.6612	-0.5402
	$\pi_5$ (NLU)	0.1952	0.4832	0.6348	0.2757	-0.2005	0.1331
<i>trans-trans</i>	$\pi_1$	-0.6384	-0.3023	-0.2448	-0.2121	-0.2143	-0.2717
	$\pi_2$	-0.5616	-0.3331	-0.2073	0.0579	0.2605	0.4290
	$\pi_3$ (HO)	-0.4506	0.5213	0.1122	-0.6779	0.0638	0.3677
	$\pi_4$ (LU)	0.1437	-0.2494	0.2834	0.0755	-0.6353	0.5324
	$\pi_5$ (NLU)	0.1943	0.4665	-0.6032	0.2751	-0.2468	0.1813

*trans*)에서 모두 고리의 카르보닐 탄소인  $C_6$ 의 AO 계수가 월등하게 아세틸 카르보닐 탄소인  $C_3$  것보다 크다. Frontier orbital 이론에<sup>7</sup> 의하면 친핵성 반응성은 LUMO (lowest unoccupied MO)에 의하여 주로 좌우됨으로 反應中心이 되는 카르보닐 탄소가 속해 있는 pseudo-pentadienyl system,  $O_4-C_3-N_2-C_6-O_7$ , 의 LUMO 만을 고려하면 된다. 특히 이 분자의 LUMO는  $\pi$ -MO 였고,  $\pi$ -LUMO였다. 따라서 orbital controlled reaction 에서는 (soft) nucleophile<sup>8</sup>이  $C_3$ 보다는  $C_6$ 를 공격하여 開環反應을 일으킬 가능성이 큼을 시사한다. 그러나 인접 N원자의 AO 계수가 매우 작아  $N_2-C_6$  결합의 反結合性이 매우 작으므로 그리 큰 反應性은 기대할 수 없을 것이다. 만일 hard nucleophile이 공격한다면 charge controlled reaction<sup>8</sup>은 양전하가 큰  $C_3$ 에서 우세하게 일어날 것이 예상된다. 따라서 N-아세틸피페리돈이 분자 상태로 친핵성 반응을 일으킬때는 nucleophile의 hard-soft 성격에 따라 差가 있겠으나 開環反應이나 아세틸切斷反應의 정도에는 과히 큰 差가 없을 것이다. 즉 어느 한쪽이 월등하게 우세하게 진행되지는 않을 것이다.

다음에 산촉매작용으로 일어나는 加水分解 또는 親核置換反應을 생각해 보기로 한다. Table 5

에 몇가지 양성자첨가형에 대한 pseudo-pentadienyl system의  $\pi$ -LUMO들을 수록하였다. 이 표에서 보면 일반적으로 양성자가 첨가된 카르보닐기의 탄소가 가장 큰 AO 계수를 가지고 있어 orbital controlled reaction에서 우선적으로 공격받을 것이 예상된다. 또 형식양전하 (formal positive charge)도 양성자가 첨가된 카르보닐 탄소가 더 큼으로 역시 charge controlled reaction에서도 양성자가 첨가된 카르보닐 탄소가 우선적으로 親核體의 공격을 받을 것이 예상된다. 따라서 orbital controlled reaction (soft nucleophile인 경우)이건 charge controlled reaction (hard nucleophile인 경우)이건 언제나 양성자가 부가된 카르보닐기의 탄소에서 親核性 置換이 일어나음을 알 수 있다. 이러한 경향성은 N-아세틸피페리돈의 산 촉매 친핵 치환반응에 대한 MO 계산 결과와 같다.<sup>2</sup> 그러나 Laurent *et al.* 이 제안한 메카니즘 (1) 및 (2)<sup>1</sup>와는 一致되지 않으며 상반되는 결론이다. 즉 Laurent *et al.* 은 양성자가 첨가되지 않은 카르보닐기의 탄소에 親核體 ( $H_2O$ )가 공격하여 四面體 中間體를 형성한다고 提案하였던 것이다. 이들의 메카니즘이 不當한 것은 또 C-N 결합의 反結合性으로도 알 수 있다. Table 5에서 보면 양성자가 첨가된 C=O

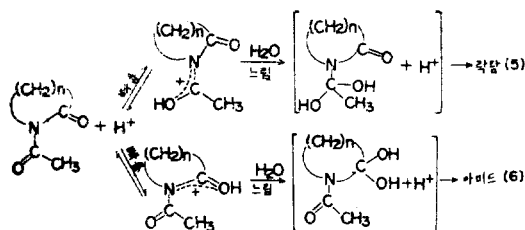
Table 5. AO coefficients of the  $\pi$ -LUMO's ( $\pi_4'$ ) for pseudo-pentadienyl systems of protonated *cis-trans* and *trans-trans* N-acetylperidone.

Protonated forms	Formal atomic charges		AO coefficients of LUMO ( $\pi$ )					E (Hartrees)
	C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	O <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub>	O <sub>7</sub>	
CTA I	0.4399	0.3433	-0.3509	0.7541	-0.3126	-0.2157	0.2421	-0.1250
CTA II	0.4425	0.3420	-0.3479	0.7517	0.3167	-0.2192	0.2457	-0.1225
CTR I	0.3604	0.3043	0.1018	-0.0918	-0.1474	0.5697	-0.5227	-0.0944
TTA I	0.4326	0.3389	-0.3556	0.7490	-0.3230	-0.2066	0.2298	-0.1246
TTA II	0.4434	0.3391	-0.3527	0.7503	-0.3226	-0.2081	0.2298	-0.1247
TTR I	0.3753	0.4409	0.1720	-0.1600	-0.2295	0.7867	-0.4023	-0.1547
TTR II	0.3499	0.4399	0.1652	-0.1217	-0.2624	0.7911	-0.3865	-0.1586

基의 C와 N간의 결합은 항상 강한 反結合性을 가지지만 양성자가 첨가되지 않은 C=O의 C와 N간의 결합은 항상 結合性을 띠고 있다. 따라서 親核體가 공격할 때 결합이 끊어지는 것은 反結合性의 結合이 쉬울 것이므로 앞서의 우리의 결론이 옳음을 알 수 있다.

앞에서 양성자의 첨가는 음전하가 큰 아세틸 카르보닐 산소에 일어나는 것이라 하였으므로 아세틸 탄소에 親核體가 공격하여 反結合性이 큰 C<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> 결합이 끊어질 가능성이 MO 이론상 크다는 것이며 아세틸 切斷이 유리하다는 결론이다. 이것은 물론 실험결과와 一致한다. Laurent *et al.*의 실험에 따르면 N-아세틸피페리돈의 경우 아세틸 切斷이 67.7% 였다<sup>1</sup>.

前報의 N-아세틸피페리돈에 대한 MO 反應性 연구의 결과와 본 연구의 결과를 종합하여 메카니즘을 *cis-trans* 型을 써서 나타내면 다음과 같아야 한다.



上記式 (5)와 (6)에서 괄호안의 四面體 中間體를 거치는가 아닌가에 대해서는 현재의 MO 계산 결과만으로는 말할 수 없다. 四面體 中間體를

거치면  $S_{AN}$  유형의 메카니즘이고 거치지 않으면  $S_{N2}$  유형의 메카니즘이다. 이 두 메카니즘은 그 구별이 실험적으로도 매우 어려워 많은 학자들간의 論爭點이 되어 있다.<sup>9,10</sup>

### ORBITAL MIXING ANALYSIS

분자 A ( $\phi$ )가 접근하는 B ( $\phi$ ) 분자와 點電荷,  $Z_s$ , 에 의하여 擾動 (perturb)되면 분자 A의 一次 MO,  $\phi_I$ 에 다른 MO들이 혼합되어 들어가며 새로운 擾動된 MO,  $\phi_I'$ 가 된다.<sup>2,11</sup>

$$\phi_I' = C_{II}\phi_I + C_{IJ}\phi_J + C_{IK}\phi_K + C_{IM}\phi_M \quad (7)$$

여기서  $C_{JI}$ 는 J번째 MO가 혼합 (mixing) 되어 들어가는 크기를 나타내며 위에 쓴 s는 點電荷 때문에 일어나는 static mixing을 뜻하고 d는 분자 B의 MO를 통하여 일어나는 dynamic mixing을 뜻한다. 여기서는 양성자 첨가 때문에 일어나는 static orbital mixing만을 고려하면 되므로 식 (7)의 마지막 두項은 고려하지 않아도 된다. 그런데

$$C_{JI} = \sum_{J \neq I} \frac{H_{IJ}'}{E_I - E_J} \quad (8)$$

이며  $C_{JI}$ 의 부호는 點電荷에 가장 가까운 원자 r의 AO 계수  $a_{Ir}$ 와  $a_{Jr}$  및 에너지 차로 정해진다.<sup>2,11</sup>

Table 6에 N-아세틸피페리돈의 각  $\pi$ -MO들이 LUMO( $\pi_4$ )에 혼합되어 들어가는 경우의 mixing coefficient를 종합하였다.

Table 6을 보면 양성자가 첨가하는 角度에 따

Table 6. Mixing coefficients,  $C_{J4}$ , of the protonated N-acetylpiperidone.

Protonated form	$C_{14}$	$C_{24}$	$C_{34}$	$C_{44}$	$C_{54}$
CTAII	0.001	0.015	-0.190	0.502	0.656
CTRI	-0.027	0.083	-0.017	0.718	-0.117
TTAI	0.025	-0.012	0.188	0.530	-0.614
TTAII	0.025	-0.012	0.188	0.530	-0.615
TTRII	0.029	-0.105	-0.159	0.804	0.187

e. g. perturbed LUMO ( $\pi_4'$ ) can be represented as (for CTA II)

$$\pi_4' = 0.001\pi_1 + 0.015\pi_2 - 0.190\pi_3 + 0.502\pi_4 + 0.656\pi_5$$

라서는 (즉 TTA I과 TTA II) 각 orbital이 LUMO에 혼합되어 들어가는 정도가 달라지지 않음을 알 수 있다. 또 아세틸 카르보닐 산소에 양성자가 첨가되는 (TTA 또는 CTA) 경우에는 유독  $\pi_5$ 의 혼입이 크게 일어나고, 고리 카르보닐 산소에 양성자첨가가 되는 경우에는 비교적 擾動이 작아  $\pi_4'$ 의 대부분이  $\pi_4$  自體로 되어 있고 인접 orbital의 혼입 (mixing-in)은 매우 작다. 일반적으로 LUMO( $\pi_4$ )에 혼합되어 들어가는 orbital들 중에서는 NLUMO( $\pi_5$ )가 가장 크고 HOMO( $\pi_3$ )는 다른 두 orbital ( $\pi_1$  및  $\pi_2$ )보다는 약간 클 정도이다. 이것은  $E_{(\pi_3)} - E_{(\pi_4)} \cong \frac{1}{10}(E_{(\pi_4)} - E_{(\pi_5)})$  이기 때문이고 또 HOMO의  $C_3$  및  $C_6$ 의 AO 계수가 매우 작기 때문이다. 이와 같은 경향성도 前報의 N-아세틸피롤리돈에서와 一致한다.<sup>2</sup>

$O_4$ 에 양성자첨가가 되는 경우에는 (TTA 또는 CTA)  $C_{54}$ 의 부호가 LUMO의  $C_3$  AO 계수를 補強, 增大시키도록 되어 있고 또  $O_7$ 에 양성자첨가가 되는 경우에는 (TTR 또는 CTR)  $C_{54}$ 의 부호는  $C_6$  AO의 계수를 補強, 增大시키도록 된다. 이러한 경향은 역시 N-아세틸피롤리돈에서와 마찬가지로이다.<sup>2</sup>

本 研究에서 얻은 主要 結論을 다음과 같이 요약할 수가 있다.

(1) N-아세틸피롤리돈의 安定한 형태는 half-

chair, *cis-trans* 型이다.

- (2) 陽性子添加는 陰電荷가 큰 아세틸 카르보닐 산소,  $O_4$ 에 일어나는 것이 有利하다.
- (3) 陽性子가 添加된 카르보닐基의 탄소는 陽電荷가 증가되고 LUMO의 AO 계수가 增大된다. 따라서 親核體는 陽性子가 添加된 카르보닐基의 탄소를 공격할 것이 豫想된다.
- (4) 陽性子添加는 아세틸 카르보닐 산소,  $O_4$ 에 일어나는 것이 有利하므로 아세틸切斷이 開環反應보다 有利할 것이 豫想된다.
- (5) Static orbital mixing은 주로 NLUMO가 LUMO에 혼합되는 것으로 해석된다.

#### 인용 문헌

1. E. Laurent, S. K. Lee and N. Pellissier, *J. Chem. Research*, in press.
2. I. Lee, D. H. Chang, S. K. Lee and S. C. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **21**, 413 (1977).
3. a) I. Lee, S. K. Lee, S. C. Kim and Y. G. Jeon, *ibid.*, **22**, 55 (1978); b) B. Schneider, D. Doskocilova, P. Schmide, J. Stokr and P. Cefelin, *J. Mol. Struct.*, **35**, 161 (1976).
4. a) W. J. E. Parr and R. E. Wasylishen, *J. Mol. Struct.*, **38**, 272 (1977); b) M. Martin, R. Carbo, C. Petrongolo and J. Tomasi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1338 (1975).
5. J. E. Eilers and A. Liberles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 4183 (1975).
6. J. E. Del Bene and A. Vaccaro, *ibid.*, **98**, 7526 (1976).
7. K. Fukui *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952); **22**, 1433 (1954).
8. a) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968); b) R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, **45**, 581, 643 (1968).
9. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
10. A. Queen, *Can. J. Chem.*, **45**, 1619 (1967).
11. a) L. Libit and R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 1370 (1974); b) A. Imamura and J. Hirano, *ibid.*, **97**, 4192 (1975).