

o-Terphenyl 型 化合物의 光고리화反應에 대한 HMO 相關圖

林龍進 · 李光祚 · 朴柄珪*

慶北大學校 工科大學 應用化學科

*嶺南大學校 文理科大學 化學科

(1978. 9. 11 授受)

HMO Correlation Diagram for Photocyclization of *o*-Terphenyl Type Compounds

Yong Jin Lim, Kwang Jo Lee and Byung Kak Park*

Department of Applied Chemistry, College of Engineering
Kyungpook National University, Taegu, Korea

*Department of Chemistry, Young Nam University, Kyungsan, Korea

(Received Sept. 11, 1978)

요 약. *o*-Terphenyl 型 化合物들의 고리화반응을 궤도대칭이론과 에너지 상관도로서 해석하였다. 그 결과 *o*-terphenyl 型 化合物들의 고리화반응은 광고리화반응이었다. 이것은 실험적 사실 및 타 이론적 결과와 잘 일치하였다.

ABSTRACT. The cyclization of *o*-terphenyl type compounds were interpreted by means of orbital symmetry theory and energy correlation diagram. Results show that the cyclization of *o*-terphenyl type compounds are photocyclization. This agrees with the experimental result and other theoretical ones.

1. 緒 論

o-Terphenyl 型 化合物 및 stilbene 계 化合物의 탈수소 고리화反應(cyclodehydrogenation)은 여러가지 多重 고리방향족 화합물 및 헤테로 고리 방향족 화합물을 합성하는 實驗的 중요성 때문에 활발한 研究가 進行되었다.^{1,2} 이의 實驗的 研究로서 많은 研究者들은 phenanthrene,^{3,4} triphenylene,⁵⁻⁷ dibenzonaphthacene 등^{1,8} 여러 가지 고리화합물을 합성하였다. 그리고 이들 화합물들의 고리화 反應에 대한 理論的 研究로서는 Güstene 과 Klasinc⁹ 가 Hückel 근사법(HMO) 계산에 의거하여 stilbene의 光化學 고리화반응

은 단일항바닥상태의 높은 진동준위에서 일어난다고 주장하고 荷電密度(electron density)를 反應性 指標(reactivity index)로 제시하였다. 그리고 Laarhoven 과 그의 공동 연구자¹⁰ 및 Sato 와 Morita 등¹¹은 첫번째 들뜬상태에서 각반응 위치에 대한 自由原子價指數(free valance)의 습, ΣF_i^* 및 첫번째 들뜬상태에서의 偏在化에너지(localization energy), L^* 를 反應性 指標로 제안하였다. Laarhoven 과 그의 공동연구자들은 반응성지표로 $\Sigma E_i^* > 1$ 이고 $L^* < 3.45$ 이던 光學的 고리화반응이 가능하다고 제안하였으며, 다만 $\Sigma F_i^* = 0.965$ 이나 光學的 고리화반응이 일어난다는 tetraphenylethylene은 예외로 고려하였

다. 또 Sato와 Morita는 光學的 고리화반응이 가능한 임계치(critical value)를 $\Sigma F_r^* > 0.95$, $L^* < 3.54$ 로 제안하였으며 이들 研究者들이 제시한 ΣF_r^* 및 L^* 는 비교적 反應성과 좋은 상관관계를 보여주고 있고 특히 動的指標(dynamic reactivity index)인 L^* 보다 靜的指標(static reactivity index)인 ΣF_r^* 가 더 좋은 상관관계를 보여주고 있다고 보고하였다.¹¹

한편 李¹²는 첫번째 들뜬상태에서 두 末端原子 r와 s 간의 可動結合次數(mobile bond order)인 P_{rs} 와 그때의 偏在化에너지 L^* 와의 상관관계를 구하고 두 말단원자 간의 고리화반응은 $L^* < 3.45$ 에서 $P_{rs} < 0$ 이면 光學的 고리화반응이 可能하고 $P_{rs} > 0$ 이면 不可能함을 밝혀 $P_{rs} = 0$ 를 광고리화반응의 可能性 如否에 대한 임계치로 잡았다. 한편 이들 반응의 메카니즘에 대하여는 末端 탄소원자의 π 전자가 σ 결합을 한 dihydro 중간체를 거쳐 진행된다는 것이 일반적으로 보고되어 있다.^{2,13}

本 研究에서는 σ -terphenyl형 화합물의 고리화 반응을 最近 有機反應機構 해석에 유력한 에너지 相關圖(energy correlation diagram)와 軌道對稱理論¹⁴으로 해석하였다.

2. 理論 및 計算

化合物的 選擇 및 假定. 많은 σ -terphenyl型 화합물 중에서 고리화반응이 용이하게 일어나는 σ -terphenyl, 1,2,3-triphenylbenzene 및 光化學적으로 고리화가 일어나지 않는다고 알려진 1,2,4,5-tetraphenylbenzene 등 세가지 화합물을 선택하였다. 그리고 σ -terphenyl型 화합물의 고리화반응은 dihydro 중간체를 거쳐 진행된다는 일반적인 보고에 의하여 그 반응경로를 σ -terphenyl 하나만을 대표적으로 Fig. 1과 같이 나타내었으며 고리화가 진행됨에 따라 반응중심

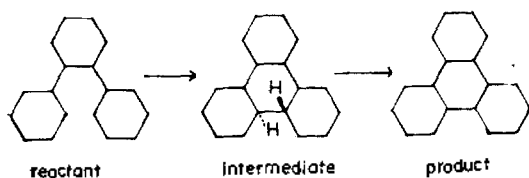


Fig. 1. Cyclization mode of σ -terphenyl.

탄소의 π 電子가 σ 結合을 형성하게 될 것이므로 이 σ 結合의 共鳴積分(resonance integral)은 2β 로 잡았다.

반응물에서 中間體까지는 반응중심 탄소의 sp^2 混成結合인 π bond가 깨어지면서 sp^3 혼성체도인 σ 결합이 생성되고 中間體이후 탈수소가 일어나면서 다시 sp^2 탄소인 생성물이 된다는 模型을 취했다. 여기서 中間體에서 生成物까지의 탈수소 과정은 실제 계산해야 되나 계산하지 않았다. 즉 반응중심에 결합되어 있는 수소가 떨어져 나갈 때의 共鳴積分도 고려해야 되나 간단히 하기 위해서 이 공명적분을 고려하지 않고 반응이 진행됨에 따라 수소가 점차 떨어져 나간다고 상상하고 반응중심 탄소원자의 π 電子의 生成만을 고려하였다.

計算. 고리화 反應이 진행됨에 따른 π 電子의 변화는 관계되는 부분(relevant part)만 고려하여 생성되는 σ 결합과 함께 그 위치를 Fig. 2에 나타내었다. 反應物에서 中間體까지는 π 결

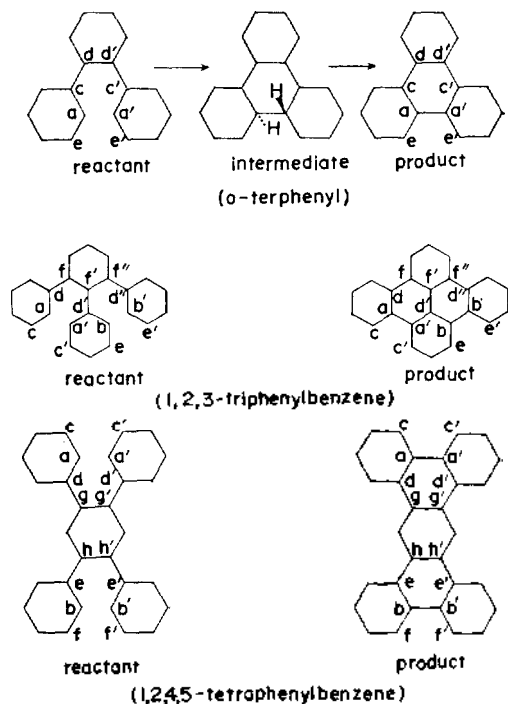


Fig. 2. Representation of relevant part for cyclization of σ -terphenyl type compound.

합이 깨어지면서 반응중심 탄소원자 사이에 σ 결합이 생성되는 과정이다. 즉 반응물의 a, a', b, b', c, c', d, d', e, e', f, f' 탄소들은 모두 sp^2 탄소이다. 그런데 고리화 반응이 일어나면 반응중심 탄소인 a, a', b, b' 탄소가 고리화함에 따라서 a-a', b-b' 사이에는 σ 결합이 생성되고 a-c, a'-c', a-d, a'-d', a'-e, a'-e', b-d', b'-d', b-e, b'-e', b-f, b'-f', d-f, d'-f', d'-f'', d-g, d'-g', e-h, e'-h' 간의 π 결합은 파괴된다. 이와 같이 반응이 진행함에 따른 변환 매개변수 r 은 다음과 같이 두었다. 즉 反應진행에 따라 π 결합과 파괴(π -bond breaking)는 $r\beta$, 이때 남은 π 결합은 $1-r\beta$ 이고 σ 결합생성(σ -bond forming)은 $2r\beta$ 로 된다. 여기서 r 의 변화 범위는 0에서 1까지이며 $\gamma=0$ 일 때는 반응물 상태이며 $\gamma=1$ 일 때는 중간체 상태를 나타낸다. 이때 중간체의 σ 결합이 형성된 a, a', b, b' 탄소들은 sp^3 탄소이다. 다음에는 중간체에서 생성물까지는 σ 결합이 형성된 a, a', b, b' 탄소에 결합하고 있는 수소가 떨어져 나감으로 이들의 탄소는 다시 sp^2 탄소가 변하게 된다. 즉, 반응물에서 중간체까지의 과정에서 π 결합이 파괴되었던 a-c, a'-c', a-d, a'-d', a-e, a'-e', b-d', b'-d', b-e, b'-e', b-f, b'-f', d'-f', d'-f'', d-g, d'-g', e-h, e'-h' 間과 σ 결합만이 형성된 a-a', b-b' 間에 중간체 이후 탈수소가 진행됨에 따라 다시 π 결합이 생성하게 된다. π 결합의 생성량은 변환매개변수 r 을 도입하면 $r\beta$ 로 표시된다. 여기서 $r=0$ 은 중간체 상태이며 $r=1$ 은 최종生成物 상태인데 생성되는 공명적분은 0에서 β 이다. 本 研究에 필요한 frontier 軌道에너지인 最高占有軌道에너지(HOMO)와 最低被占有軌道에너지(LUMO) 및 全 π 電子에너지(TE)는 단순 Hückel 法으로 계산했다.

3. 結果 및 考察

Fig. 2에 圖示한 *o*-terphenyl, 1, 2, 3-triphenylbenzene 및 1, 2, 4, 5-tetraphenylbenzene 의 고리화 반응이 진행됨에 따라 각 물질의 π 결합의 파괴와 σ 결합의 생성 및 π 결합의 생성에 대한 변환매개변수 r 의 변화정도에 따른 각 상태에

서의 계산된 HOMO 에너지와 LUMO 에너지 및 全 π 전자에너지 값을 각 물질에 대하여 Table 1, 2 및 3에 나타내었다.

한편 각 물질의 軌道對稱 如否를 조사하기 위한 필요한 對稱要素는 각 反應中心 탄소원자의 對稱性만을 고려하였는데 그 고유 vector 의 부호 및 크기는 Table 4에 총괄하였다. 여기서 a, a', b, b'는 Fig. 2에 표시한 각 물질의 반응중심 탄소를 나타낸다.

Table 4에서 보면 *o*-terphenyl 의 반응물(R)에

Table 1. HOMO, LUMO and total energies of *o*-terphenyl (in β unit).

r	Energy		
	HOMO	LUMO	Total
0.0	0.610320	-0.610320	24.77756
0.2	0.687874	-0.687874	23.58353
0.4	0.409304	-0.409304	22.68174
0.6	0.174339	-0.174339	22.23009
0.8	0.038817	-0.038817	22.33097
1.0	0.000000	-0.000000	22.92820
0.2	0.030275	-0.030275	22.49428
0.4	0.107353	-1.087353	24.33828
0.6	0.116342	-0.083797	24.94039
0.8	0.323947	-0.323947	26.57464
1.0	0.433902	-0.433902	27.86920

Table 2. HOMO, LUMO and total energies of 1, 2, 3-triphenylbenzene (in β unit)

r	Energy		
	HOMO	LUMO	Total
0.0	0.589901	-0.589901	33.17130
0.2	0.597098	-0.597098	30.91741
0.4	0.338679	-0.338679	29.21132
0.6	0.134526	-0.134526	28.35828
0.8	0.028174	-0.028174	28.56594
1.0	0.000000	-0.000000	29.75663
0.2	0.020659	-0.020659	30.88980
0.4	0.072743	-0.072743	32.56340
0.6	0.142775	-0.142775	34.60447
0.8	0.220058	-0.220058	36.89123
1.0	0.295984	-0.295984	39.34750

서는 반응중심 탄소 a, a' 원자의 고유 vector의 부호가 HOMO는 對稱(S) LUMO는 反對稱(A)이고 생성물[P]에서는 HOMO가 反對稱(A) LUMO는 對稱(S)인데 이것을 Table 1에 기재한 HOMO, LUMO 에너지 및 π 전자 에너지 값으로 작도한 에너지 상관도와 함께 나타내면 Fig. 3과 같다. 여기에 對稱性 이론을 적용시키면 [R]의 HOMO와 [P]의 LUMO가 다같이 對稱으로서 對稱성이 保存되었고 [R]의 LUMO와 [P]의 HOMO가 다같이 反對稱으로서 對稱성이 保存되어 HOMO 에너지 곡선과 LUMO 에너지

Table 3. HOMO, LUMO and total energies of 1, 2, 4, 5-tetraphenylbenzene (in β unit).

r	Energy		
	HOMO	LUMO	Total
0.0	0.504284	-0.504284	41.56261
0.2	0.616565	-0.616565	39.16918
0.4	0.370566	-0.370566	37.36261
0.6	0.045557	-0.173908	37.11046
0.8	0.002134	-0.039209	37.53988
1.0	0.000000	-0.000000	38.82094
0.2	0.042740	-0.157595	40.51326
0.4	0.287647	-0.248193	42.08520
0.6	0.420783	-0.356075	44.64376
0.8	0.528846	-0.436338	47.45909
1.0	0.559855	-0.475998	50.39926

곡선은 서로 교차하게 되므로 光反應으로 고리화가 진행됨을 알 수 있다. 마찬가지로 方法으로 Table 4에서 1, 2, 3-triphenylbenzene과 1, 2, 4, 5-tetraphenylbenzene의 반응중심탄소 a, a', b, b' 원자의 고유 vector의 부호의 對稱性を Table 2, 3의 각 에너지 값으로 그린 상관도와 함께 나타내면 Fig. 4, 5와 같으며 이것도 前述한 o-terphenyl처럼 HOMO, LUMO 에너지 곡선이 교차되므로 光反應으로 진행됨을 보여준다.

그러나 1, 2, 4, 5-tetraphenylbenzene의 고리화 반응에 대한 많은 理論的 研究는 光反應이 불가능하다는 것이 前述한 바와 같이 보고되었고 또 실제 실험적으로도 立證하지 못했다.

本 研究에서는 1, 2, 4, 5-tetraphenylbenzene의 고리화 반응은 光反應이 可能함을 보여주고 있다. 그런데 실험적으로 성공하지 못한 것은 電子의 效果보다는 실제 입체장애 효과(steric effect)가 더 크게 作用하기 때문이라 생각된다.

Fig. 3~5에서 보면 π 전자 에너지가 가장 클 때는 $r=0.6$ 일 때이다. 이것은 中間體($r=1$) 앞의 전이상태로 볼 수 있으며 中間體 이후 촉매에 의한 탈수소 반응으로 급격히 안정되었음을 볼 수 있다. 좀 더 구체적인 계산을 하면 中間體 이후의 에너지 곡선은 점선과 같이 나타날 것으로 추측된다. 왜냐하면 o-terphenyl型 化合物

Table 4. Signs and values of eigen vector on reaction center.

	Position	Compound					
		o-Terphenyl	1, 2, 3-triphenylbenzene	1, 2, 4, 5-tetraphenylbenzene	o-Terphenyl	1, 2, 3-Triphenylbenzene	1, 2, 4, 5-tetraphenylbenzene
		HOMO*			LUMO*		
Reactant	a	-0.458470	-0.171024	0.193621	0.458469	-0.171023	0.192631
	a'	-0.134225	-0.274317	0.193621	-0.134225	0.274318	-0.193620
	b		-0.274317	-0.193620		0.274318	-0.193621
	b'		-0.171022	-0.193621		-0.171023	0.193621
Product	a	-0.293550	-0.141874	0.020611	-0.141875	-0.141875	-0.219647
	a'	0.309664	0.138073	-0.011612	-0.309591	-0.138074	-0.217393
	b		-0.138074	0.224431		0.138074	-0.287677
	b'		0.141874	-0.232911		0.141874	-0.091489

*Energy

物의 탈수소 고리화 반응은 방향족 화합물의 치환 반응 메카니즘과 유사하게 볼 수 있기 때문이다. 즉 本 研究에서의 中間體는 방향족 화합물 치환반응의 中間體인 σ -complex 에 대응한 것이라 볼 수 있다. 이러한 화합물들의 고리화 반응을 에너지 상관도와 반응중심 탄소의 軌道 對稱理論으로 보아 光反應으로 진행된다는 사실은 他 研究者들의 보고와도 잘 일치하며 1,2,4,5-tetraphenylbenzene 의 경우 理論上 光反應의 가능성을 보여주는 電子的 效果보다 입체장애가 크기 때문에 고리화가 이루어지지 않는 것은 특이한 사실이다.

그리고 이러한 화합물들은 대부분 $4m+2$ 規則을 따르는 화합물¹⁵들이나 1,2,3-triphenylbenzene 만은 유독 $4m$ 의 化合物이다. 그런데 양

쪽에서 동시에 σ 결합 형성이 일어나므로 일종의 동시반응(concerted reaction)이라 볼 수 있다. 동시반응에 있어서 π 전자가 $4m$ 일 때 光反應, $4m+2$ 일 때 熱反應이 일어난다는 것이 Woodward-Hoffmann의 規則¹⁶이다. 이 규칙에 따르면 1,2,3-triphenylbenzene 은 光反應이 일어날 것이 명백하다.

光反應은 電子 1개가 뛰어 올라간 LUMO가 反應을 支配하게 되므로 Table 4에서 반응물의 반응중심탄소 원자 a와 a', b와 b'의 LUMO의 부호가 反對이므로 고리화가 되는 等부호끼리 중첩하기 위해서는 兩端이 分子回轉軸에 대하여 等方性回轉(conrotatory)에 의한 a-a' 탄소간 b-b' 탄소간의 σ 결합이 형성될 것이다. 이것을 그림으로 표시하면 Fig. 6과 같다.

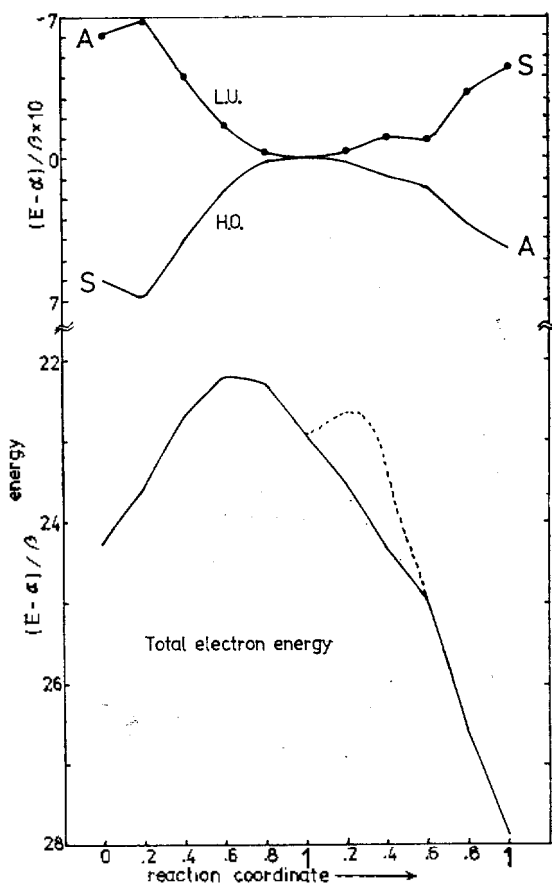


Fig. 3. Correlation diagram for cyclization of *o*-terphenyl.

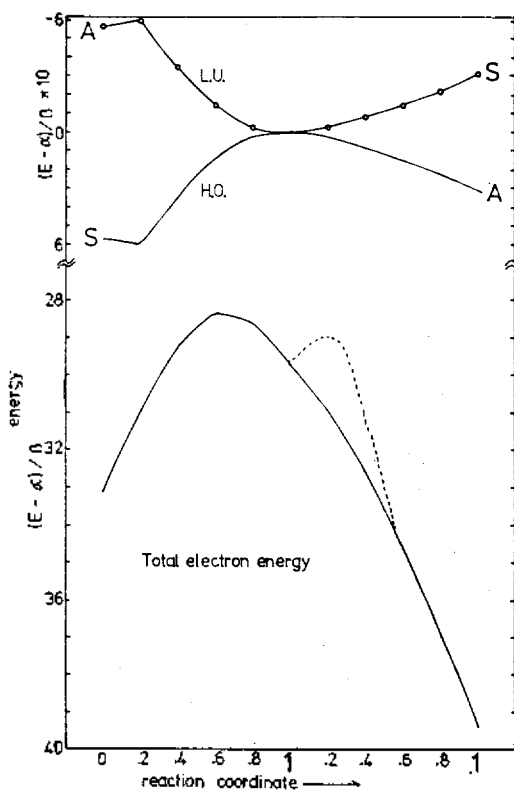


Fig. 4. Correlation diagram for cyclization of 1,2,3-triphenylbenzene.

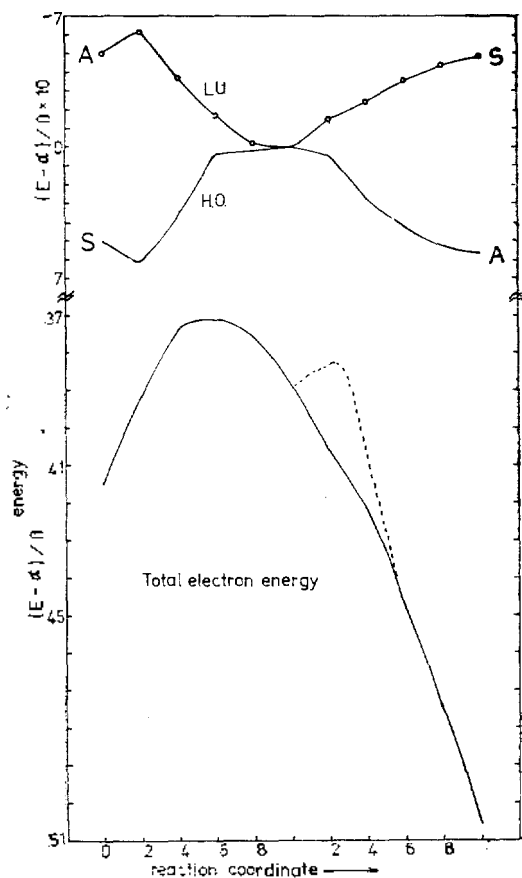


Fig. 5. Correlation diagram for cyclization of 1,2,4,5-tetraphenylbenzene.

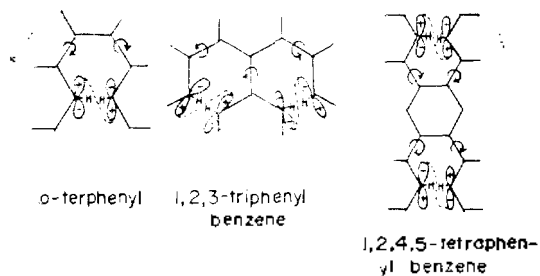


Fig. 6. Conrotatory profiles for π electron of reaction carbon atoms.

여기서 π 電子가 중첩하여 σ 결합이 형성된 중간체까지는 탈수소가 되지 않았기 때문에 等方性回轉에 의해 *trans*-dihydro 중간체가 생성될 것이고 이는 실험사실과 잘 일치한다.^{5,17,18}

REFERENCES

1. T. Sato, S. Shimada and K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2484 (1971).
2. F. R. Stermitz "Organic Photochemistry", Vol. 1. P. 249, O. L. Chapman Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1967; E. V. Blackburn and C. J. Timmons, *Quart. Rev.*, **23**, 482 (1969).
3. F. B. Mallory, C. S. Wood and J. T. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, (3094); C. S. Wood and F. B. Mallory, *J. Org. Chem.*, **29**, 3373 (1964).
4. T. Sato, Y. Goto, T. Tohyama, S. Hayashi and K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2975 (1967).
5. T. Sato, Y. Goto and K. Hata. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1994 (1967).
6. H. B. Lewis and W. Woff, *Chem. Comm.*, 242, (1965).
7. T. Sato, S. Shimada and K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 766 (1969).
8. T. Sato, S. Shimada and K. Hata, *Chem. Comm.*, 766, (1970).
9. H. Güsten and L. Klasinc, *Tetrahedron*, **24**, 5399 (1968).
10. W. H. Laarhoven, Th. J.H.M. Cuppen and R. J. F. Niverd, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas*, **87**, 687 (1968).
11. T. Sato and T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1548 (1972).
12. I. Lee and B. Lee. *J. Korean. Chem. Soc.*, **20**, 138 (1976).
13. K. A. Muszkat and E. Fischer, *J. Chem. Soc. (B)*, 662 (1967).
14. R. B. Woodward and Hoffmann, Academic Press, Inc., New York, 1970.
15. H. Fujinotr, M. Miyagi, S. Yamabe and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1357 (1973).
16. R. B. Woodward and Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2046 (1965).
17. M. V. Sargent and C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, 5544 (1964).
18. F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, L. C. Lindquist and M. S. Savitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 4362 (1962).