

## Benzologous Pyridine계 리간드의 반응성에 대한 HMO의 응용 (제 2 보)

金子弘 · 李啓水\*

전북대학교 사범대학 화학과  
\*전남대학교 물리과학대학 화학과

(1979. 9. 6 접수)

## Application of HMO for Reactivity of the Benzologous Pyridine Ligands (II)

Ja Hong Kim and Gae Soo Lee\*

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju 520, Korea

\*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-05, Korea

(Received Sept. 6, 1979)

**요 약.** Benzologous pyridine계 리간드의 프론티어전자밀도와  $pK$  값을 단순 Hückel 분자궤도함수법을 이용하여 계산하였다.

이들 리간드의 양성자 첨가과정에서 이론적인  $pK$  값을 구하는 기본식을 유도하였으며, 이 식을 이용하여 계산한  $pK$  값은 실험치와 잘 일치하였으며, 리간드내의 질소원자 위치에 대한  $\pi$  전자밀도와 사이에는 병행관계가 성립됨을 보여주었다. 또한 리간드의 프론티어전자밀도의 분포로서 친전자적, 친핵적, 라디칼반응에 대하여 각각 조사하였다.

**ABSTRACT.** The frontier electron densities and  $pK$  values for benzologous pyridine ligands are calculated using the HMO.

Linear regression formula for  $pK$  in protonation of ligands is derived from the electron densities and observed  $pK$  values.

The calculated  $pK$  values are in agreement with those of experimental values and a parallelism is shown between  $pK$  and  $q_N$ . The reactivities for electrophilic, nucleophilic and radical reactions have also been calculated respectively by frontier electron densities.

### 서 론

리간드에 관한 정보는 착물의 안정도에 기여하는 정도를 예측하는 수단으로 이용될 수 있기 때문에 리간드의 염기도 증가에 따르는 착물의 안정도 효과는 이들 리간드의 해리과정에서 산

과 염기의 세기를 평가하고 상관관계를 확립하려는 노력이 이루어지고 있다.

최근 산도 및 염기도에 관한 측정이 용매와 용질사이의 상호작용을 규명하기 위하여 무극성 용매를 사용하거나 기상(gas phase)에서 행해지고 있으며,<sup>1-3</sup> 이론적으로는 분자궤도함수법을

이용하여 분자구조와 염기도사이에 상관관계를 논의하였으며, 헥테로고리 염기는 양성자 첨가 과정에서 방향족아민에 있는 질소원자의  $\pi$  전자 밀도와  $pK$  사이에 병행관계가 있음이 보고되었다.<sup>4~6</sup>

Benzologous pyridine계 리간드와 같은 공액산과 그 염기의 해리상수는 해리과정에서  $\pi$  전자계에 참여하는 원자궤도의 수나 공액염기로 전환될 때의  $\pi$  전자의 변화에 대한 모델을 사용하여 설명되어왔다.<sup>7</sup>

큰주계이트 화합물에서 적용되는 HMO계산은 방향족 치환반응의 경우 전이상태에 있어서  $\pi$  전자계는 원계의  $\pi$  공액계와 유사  $\pi$  궤도와와의 hyperconjugation을 고려함으로써 superdelocalizability라는 양을 계산하고 실험적으로 규명된 반응성과 비교했을 때 좋은 상관관계를 보여주었다.<sup>8,9</sup>

본 연구에서는 benzologous pyridine계 리간드에 대한 반응성을 조사하기 위하여 프론티어 전자밀도를 계산하고, 이론적으로 리간드의 해리상수  $pK$  값을 계산하여 실험치와 비교하고자 한다.

### 계산

큰주계이트 리간드의 반응성은 superdelocalizability와 frontier election density<sup>10,11</sup>와 같은 반응성 지표로서 논의할 수 있다.

Superdelocalizability는 전이상태 에너지를 섭동론으로 풀면 축퇴가 없는 경우  $\pi$  전자의 초공액에 의한 안정화에너지로 주어지며, 반응성은 프론티어분자궤도함수만으로 결정할때 프론티어 전자밀도를 계산하여 리간드내에서 반응성의 큰 위치를 예측할 수 있다.

각 리간드에 대한 프론티어 전자밀도는 다음과 같이 정의된 양으로 계산하였다.

$$Fr(E) = 2C_{jr}^{HOMO^2} \quad (1)$$

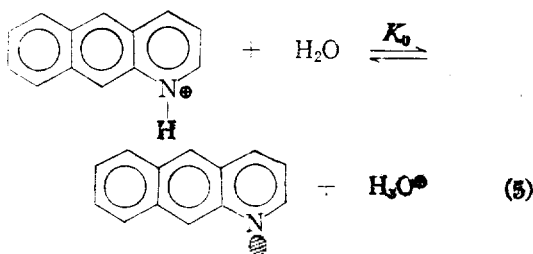
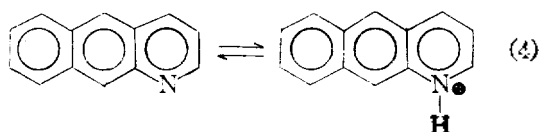
$$Fr(R) = C_{jr}^{HOMO^2} + C_{jr}^{LUMO^2} \quad (2)$$

$$Fr(N) = 2C_{jr}^{LUMO^2} \quad (3)$$

여기서  $C_{jr}$ 은 궤도  $\phi_j$ 의  $r$ 원자에 대한 AO계수이며, HOMO는 최고점유궤도함수, LUMO는

최저비점유궤도함수를 뜻한다. 이 계산에 사용된 parameter는 전보와 동일하게 취하였다.<sup>12</sup>

Benzologous pyridine계 리간드의  $pK$  값은 다음과 같은 헥테로고리 염기의 양성자 첨가과정에 대한 모델에 근거를 두었다.



(4,5)식에서 중심원자  $\mu$ 에 대한 염기 및 양성자가 첨가된 산의 질소에 대해서 섭동의 크기는 다음식으로 주어진다.

$$\delta\alpha_N(\text{base}) = h_N\beta \quad (6)$$

$$\delta\alpha_N(\text{acid}) = h_N^{\oplus}\beta \quad (7)$$

이때  $h$ 는 섭동파라미터이며, 주어진 섭동은 다음과 같이 계산되어진다.

$$\delta E_\pi(\text{base}) = q_\mu \delta\alpha_N = q_\mu h_N\beta \quad (8)$$

$$\delta E_\pi(\text{acid}) = q_\mu \delta\alpha_N^{\oplus} = q_\mu h_N^{\oplus}\beta \quad (9)$$

또한  $\Delta E_\pi$ 의 값은

$$\delta \Delta E_\pi = q_\mu (h_N - h_N^{\oplus})\beta \quad (10)$$

으로 나타낼 수 있으며  $(h_N - h_N^{\oplus})$ 와  $\beta$ 는 일정한 parameter이므로 benzologous pyridine계 리간드의  $\delta \Delta E_\pi$ 는 전하차수인  $q_\mu$ 에 비례한다. 전하차수  $q_\mu$ 는 다음 (11)식으로 정의되며,

$$q_\mu = \sum_j n_j C_{jr}^2 \quad (11)$$

여기서  $n_j$ 는 특정한 점유분자궤도의 전자수이며  $C_{jr}$ 은  $j$ 번째 MO에 대한  $r$ 원자의 계수이다.

전하차수와 프론티어 전자밀도에 대한 계산은 HEWLETT PACKARD-3000으로 행하였다.

Table 1. The frontier electron densities for benzologous pyridine ligands.

Atom No.	1, 5-Phen $Fr(E)$	1, 10-Phen $Fr(E)$	4, 5-Phen $Fr(E)$	6, 7-Ben. q. $Fr(E)$
1	0.1266	0.1025	0.0203	0.0797
2	0.0238	0.0369	0.1257	0.0852
3	0.0708	0.0484	0.0019	0.0318
4	0.0797	0.0811	0.1129	0.1392
5	0.0169	0.0099	0.0349	0.0318
6	0.0131	0.0368	0.2161	0.0852
7	0.0494	0.0257	0.1479	0.0797
8	0.1259	0.1265	0.0050	0.0366
9	0.0003	0.0001	0.1220	0.1228
10	0.1314	0.1296	0.0061	0.0044
11	0.0252	0.0201	0.0998	0.1390
12	0.1602	0.2421	0.0597	0.0044
13	0.1236	0.1220	0.0043	0.1228
14	0.0533	0.0183	0.0434	0.0366

Table 2. The frontier electron densities for hydroxyquinolinato ligands.

Atom No.	8-Hydroxyquinolinato			8-Hydroxyquinazolinato		
	$Fr(E)$	$Fr(R)$	$Fr(N)$	$Fr(E)$	$Fr(R)$	$Fr(N)$
1	0.2674	0.3166	0.3658	0.2442	0.2896	0.3349
2	0.0376	0.1628	0.2879	0.1119	0.1268	0.1417
3	0.1601	0.1219	0.0838	0.0773	0.1109	0.1444
4	0.2260	0.3426	0.4593	0.1408	0.3645	0.5883
5	0.0043	0.0030	0.0017	0.0013	0.0009	0.0006
6	0.4385	0.3631	0.2877	0.4407	0.3650	0.2894
7	0.1599	0.1258	0.0917	0.2115	0.1383	0.0651
8	0.1451	0.1481	0.1511	0.1028	0.1433	0.1839
9	0.4459	0.3442	0.2424	0.4889	0.3406	0.1923
10	0.0955	0.0548	0.0141	0.1120	0.0619	0.0117
11	0.0197	0.0172	0.0147	0.0687	0.0582	0.0477

### 결과 및 고찰

Benzologous pyridine계 리간드의 최고점유체도함수와 최저비점유체도함수는 HMO법<sup>13</sup>을 이용하여 계산하고, 이들 분자계도함수만으로 결정되는 프론티어 전자밀도를 Table 1, 2에 수록하였다.

Table 1, 2에서 보면 프론티어 전자밀도의 계산 결과 8-hydroxyquinolinato와 8-hydroxyquinazolinato 리간드의 경우에  $Fr(N)$  값이  $Fr(E)$

나  $Fr(R)$  값보다 훨씬 크게 나타났으며, phenanthrolinato 및 6, 7-benzoquinolinato 리간드는  $Fr(E)$  값이 크게 주어졌다. 즉  $Fr(N)$  값이 큰 리간드는 친핵적 반응이 우세하며, 바닥상태에 있어서 최저비점유체도함수에 2개의 전자가 배치되었을때 그 전자 밀도가 가장큰 위치를 나타내주며,  $Fr(E)$  값이 큰 리간드는 친전자적 반응이 지배적으로 일어날 수 있다는 사실과 Fig. 1에서 나타낸  $Fr(E)$  값은 바닥상태에 있어서 최고점유체도에 속하는 2개의 전자가 들어가는 경우에

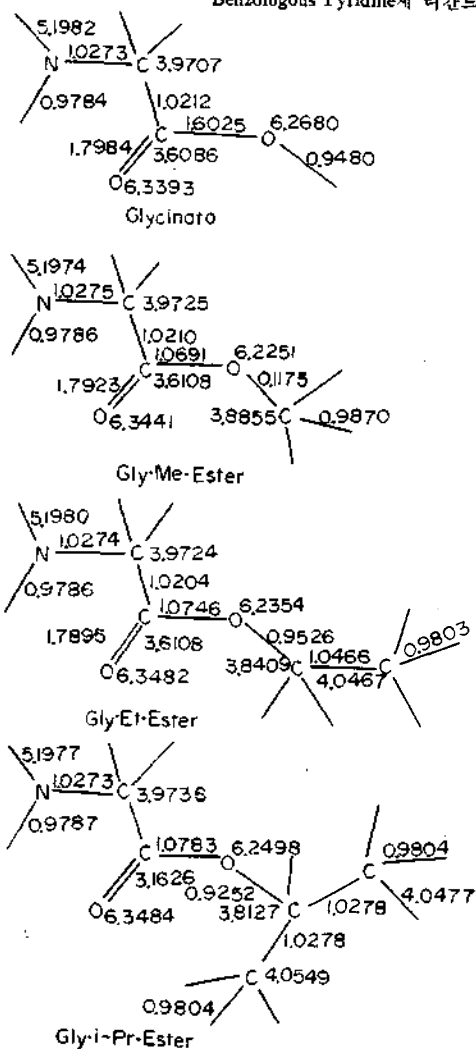


Fig. 1. Frontier electron densities,  $Fr(E)$  of benzologous pyridine ligands.

전자밀도가 가장 큰 위치를 나타낸다. 이와 같은 결과는 천이상태의 안정화에너지에 좌우되는 superdelocalizability 양에 대한 전보<sup>14</sup>의 계산 결과와도 비교하여 볼 수 있다.

또한 프론티어 전자밀도로 예측되는 반응성의 위치도 8-hydroxyquinolinato 리간드의 경우에 N 위치에서 0.3658이라는 큰 값을 나타냄으로서 전보에서 얻은 결과를 잘 지지해 주고 있으며, 금속이온의 침전제로 사용되는 8-hydroxyquinolinato 리간드는 N 및 O 위치에서 양쪽성 프로톤화물의 특징을 잘 나타내어 주고 있어서 Cu(II) 등과 같은 전이금속원소와 anhydrous 형

Table 3. The  $pK$  value of benzologous pyridine ligands.

Ligand	$q_N$	$pK^{calcd}$	$pK^{obsd}$
1, 5-Phenanthrolinato	1.2695	4.57	4.30
1, 10-Phenanthrolinato	1.3409	4.96	4.96
4, 5-Phenanthrolinato	1.2699	4.58	4.85
6, 7-Benzoquinolinato	1.3799	5.17	5.05
8-Hydroxyquinolinato	1.2300	4.35	4.13
8-Hydroxyquinazolinato	1.2253	4.33	—

\*Observed  $pK$  value from ref 17(20°C)

의 착물을 형성하고 있다.<sup>15,16</sup>

반응성의 위치를 기초로 하여 benzologous pyridine계 리간드의 해리상수  $pK$ 값은 콘슈게이트 모델을 이용하여 계산한 질소의 전자밀도와 실측치  $pK$ 로부터 2개의 변수를 가지는 1차함수로 나타내어 독립변수  $q_N$ 과  $pK$ 값으로부터 다음 (12)식을 유도해 내고, (12)식에 대입하여 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다.

$$pK^{calcd} = -2.332 + 5.439 q_N \quad (12)$$

Table 3에서 (11)식을 이용한  $pK$ 의 이론치와 실험치를 비교하여 보면 phenanthrolinato 리간드종류는 비교적 근사적으로 일치하는 데 반하여 hydroxyquinolinato 리간드들은 환경이 다르기 때문에 (11)식을 보정해 줄 필요가 있으며, 양성자 첨가과정에서  $q_0$ , 즉 O-원자 위치의 전자밀도와  $pK$ 의 관계식으로 나타낼 수도 있다.

Benzologous pyridine 리간드의 해리과정에서 산이나 염기에 첨가된 원자에 대한 섭동의 크기나  $\pi$ 전자 에너지변화는 질소의 전자밀도  $q_N$ 이 증가함에 따라서  $pK$  값도 증가하고 있다는 사실을 알 수 있다.<sup>18-20</sup>

여기서 얻은  $pK$ 값은 리간드가 착물에 기여하는 안정도 효과로서 그 순서는 6, 7-benzoquinolinato > 1, 10-phenanthrolinato > 4, 5-phenanthrolinato > 8-hydroxyquinolinato > 8-hydroxyquinolinato 순으로 나타났다.

이때 두자리 배위자로 작용하는 1, 10-phenanthrolinato 리간드보다 한자리 배위자인 6, 7-benzoquinolinato가 착물을 형성했을 때의 안정도

효과에 대한 비교는 실험적인 방법으로 더 조사해 볼 필요가 있다.

이상과 같이 분자궤도함수법을 이용한 리간드의 전자구조 및 반응성에 관한 연구는 착물의 안정도에 기여하는 리간드에 관한 기초적인 정보를 제공하고, 용매화 효과로 인한 실험의 난이성과 실험적인  $pK$  값의 정량적인 평가를 이론적으로 가능하게 해 주었다.

### 인 용 문 헌

1. J. I. Brauman, J. M. Riveros and L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3914 (1971).
2. J. I. Brauman *et al.*, *ibid.*, **93**, 3911 (1971).
3. F. E. Condon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4481 (1965).
4. H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **18**, 275 (1950).
5. N. S. Hush, *J. Chem. Soc.*, 684 (1953).
6. T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 3029 (1970).
7. A. Streitwieser, Jr., "MO Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, N.Y., 1961.
8. K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **27**, 423 (1954).
9. K. Fukui *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1247 (1957).
10. K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
11. K. Fukui *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1433 (1954).
12. J. H. Kim and G. S. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 75 (1979).
13. E. Heilbronner, and H. Bock, "The HMO Model and its Application", John Wiley & Sons, N.Y., 1976.
14. J.H. Kim and G.S. Lee, *ibid.*, **23**, 77 (1979).
15. J.C. Fanning and H.B. Jonassen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 29(1963).
16. G. W. Inman, Jr., W. E. Hatfield and R. F. Drake, *Inorg. Chem.*, **11**, 2425 (1972).
17. Handbook of Biochemistry, J-136, CRC Press, Cleveland, 1968.
18. B. K. Park, M. S. Lee and Y. S. Hong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **15**, 147 (1971).
19. J.H. Kim and G.S. Lee, *ibid.*, **22**, 317 (1978).
20. T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 3029 (1970).