

MO 이론에 의한 반응성의 결정 (第16報). 카르보닐炭素의
酸觸媒置換反應에 관한 理論的 研究

李益春 · 李淳起* · 李啓水*
仁荷大學校 理科學 化學科
*全南大學校 文理科學 化學科
(1980. 1. 26 接受)

Determination of Reactivities by MO Theory (XVI).
Theoretical Studies on Acid Catalyzed Displacement
Reactions at Carbonyl Carbon

Ikhoon Lee, Soonki Rhee* and Kae Soo Lee*
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea
*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-05, Korea
(Received Jan. 26, 1980)

요약 : CNDO/2 MO 계산방법을 사용하여 양성자화된 아세트알데히드와 알코올 및 양성자화된 아세트산과 알코올간의 기체반응에 대한 전이상태구조를 최적화하였다. 계산으로 얻은 구조에 따르면 전자의 반응은 공격하는 알코올의 alkyl-O 절단으로 진행되고 후자의 반응은 acyl-O 절단으로 진행될 것임을 보여주어 실험결과와 일치하였다. 또 반응물질들의 eigenvector 성질들로 판단할 때 전자의 반응은 charge controlled인 반면 후자의 반응은 orbital controlled임을 예측케 해주었다. Caserio 등이 제안한 전이상태를 가정한 CNDO/2 활성화에너지 결과에 따르면 후자의 경우는 실험결과와 일치하는 알코올의 반응성 순위를 주지만 전자의 경우는 실험결과와 반대되는 순위를 주었다.

ABSTRACT. The CNDO/2 MO method has been used to study gas phase reactions of protonated acetaldehyde with alcohols and protonated acetic acid with alcohols respectively by optimizing state geometries. Results showed that the former is predicted to proceed by alkyl-O cleavage and the latter by acyl-O cleavage. It has also been found using eigenvector properties of reactants that the former should be a charge controlled while the latter an orbital controlled reaction. According to the calculated activation energies assuming the transition states proposed by Caserio *et al.*, the predicted reactivity order for alcohols agreed with the experiments for the latter but the order predicted was the reverse of the experimental one for the former.

서 론

용액에서의 카르보닐 화합물의 친핵성 치환반응은 흔히 산촉매반응으로 진행된다. 반응메카니즘은 사용된 반응물질과 반응조건에 따라 북

잡하지만 주된 단계는 많은 경우에 있어서 카르보닐 산소에 양성자가 평형적으로 전달된 다음에 친핵체가 카르보닐탄소에 부가되는 것이다. 이렇게 해서 생성된 정사면체형 중간체는 해리하여 삼각형탄소를 다시 생성하지만 생성물은

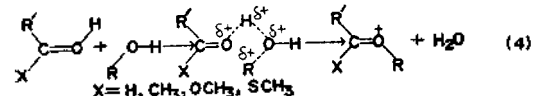
카르보닐 반응물이 유기산이나, 또는 알데히드나 케톤이나에 따라 달라진다^{1,2},

양이온인 양성자화된 카르보닐 화합물은 chemical ionization^{3,4}이나 ion cyclotron resonance^{5,6}(ICR)기술을 써서 기체상으로 생성할 수가 있다. 이 기체상이온들은 용액상반응에서와 형식적으로 유사한 과정으로 중성 알코올들과 축합반응을 하는 것을 볼 수가 있다. 기체상에서의 양이온과 중성 알코올 간의 반응은 기체이온들의 거동을 이에 대응하는 용매화된 이온들의 거동과 비교할 수 있는 기회를 주기 때문에 특별한 관심을 일으키게 한다. 기체상태의 이온들이 용매화된 이온들과 반드시 똑같은 경로를 따라 반응한다고는 생각할 수 없으나 기체상태의 반응을 직접적으로 연구하는 것은 이론적인 측면에서 매우 흥미있는 일이다.

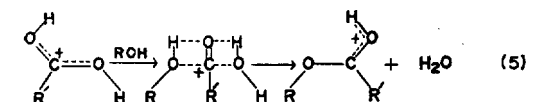
카르복실산이나 에스테르와 알코올과의 기체상 이온-분자간 반응에 관한 연구는 Tiedmann과 Riveros⁷ 및 Coserio⁸ 등에 의해서 보고되어 있다. 이들에 따르면 양성자화된 카르복실산의 에스테르화반응은 산과 알코올의 구조에 민감하며 양성자화된 에스테르는 알코올과 반응하여 물이 제거된다고 (반응(2)) 하였다.



최근에 Caserio⁹ 등은 ICR 실험의 결과로 양성자화된 알데히드와 에스테르의 경우는 공격하는 알코올의 C-O bond cleavage에 의해서 반응이 진행되며 그 반응성의 순서는 primary alcohol < secondary alcohol < tertiary alcohol 순이라 했다.



또 한편 양성자화된 카르복실산의 경우에는 acyl-O 절단에 의해서 첨가-제거형으로 알코올과 반응하며 그 반응성의 순서는 primary alcohol > secondary alcohol > tertiary alcohol 이라 했다.



본 연구에서는 대표적으로 양성자화된 형으로 아세트알데히드와 아세트산의 것을 택하고 이들의 MeOH, *i*-PrOH 및 *t*-BuOH 과의 반응을 Caserio 등이 제안한 메카니즘에 의거 CNDO/2 MO 계산에 의해서 전이상태의 최적 geometry를 정하고 반응성을 이론적으로 연구검토하였다.

계산

좌표계산. 반응물질과 생성물질의 좌표계산은 Hildebrandt¹⁰의 좌표계산 프로그램으로 계산하였으며, 이에 이용된 결합길이와 결합각은 Niemeyer¹¹가 CNDO/2 계산에 의해서 optimize한 값들을 취했다. 이들 값들은 Table 1에 나타났다. 이 표에서 각 원자기호 밑의 숫자는 그 원자와 결합되어 있는 다른 원자의 갯수를 나타낸다.

전이상태의 Geometry Optimization. 양성자화된 아세트알데히드와 메탄올간의 반응과 양성자화된 아세트산과 메탄올 간의 반응에 대한 전이상태를 각각 Caserio 등이 제안한⁹ 것으로 택하여 geometry optimization을 행하였다. Geometry optimization을 행하기 전의 각 원자들간의 결합길이 및 결합각들은 표준값¹²을 사용했으며, 결합형성에 참여하는 원자들 사이의 결합길이는 표준값의 10%를 가산했다¹³.

Optimization의 출발 geometry는 Fig. 1에 나타났다. 여기서 각 원자에 붙은 번호는 좌표계산순서를 나타내며 결합길이의 단위는 Å이고 원자를 붙이지 않은 자리는 H를 표시한다. Fig. 1의 (A)에서는 O₃-C₄의 결합길이를 변경

Table 1. Bond lengths (Å) and bond angles(°) (CNDO/2 optimized).

C ₃ -C ₄	1.457	C ₄ -C ₃	1.449
C ₄ -O ₂	1.367	C ₄ -H	1.119
C ₃ -H	1.119	O ₂ -H	1.034
C ₃ ...O ₂	1.313	O ₂ ...H	0.999
∠CCH(sp ³)	110.8	∠CCH(sp ²)	117.4
∠CCO	124.4	∠COC	111.9
∠OCO	119.1	∠HCO	116.3
∠COH	110.25		

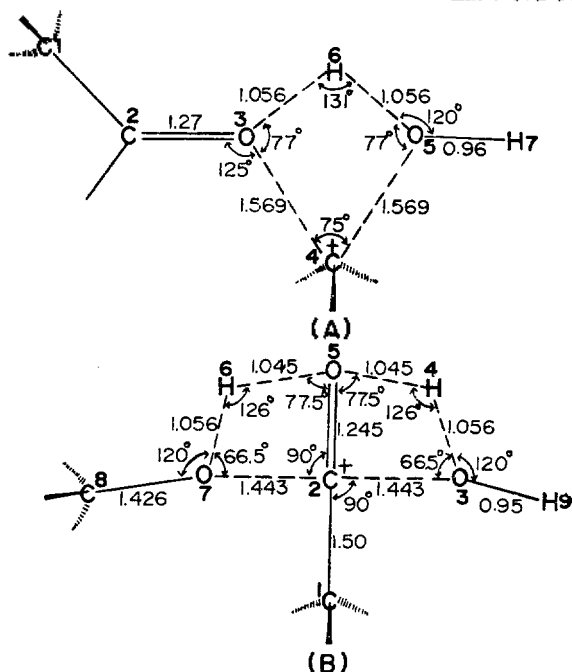


Fig. 1. Geometry of transition state before optimization: (A) protonated acetaldehyde-methanol; (B) protonated acetic acid-methanol.

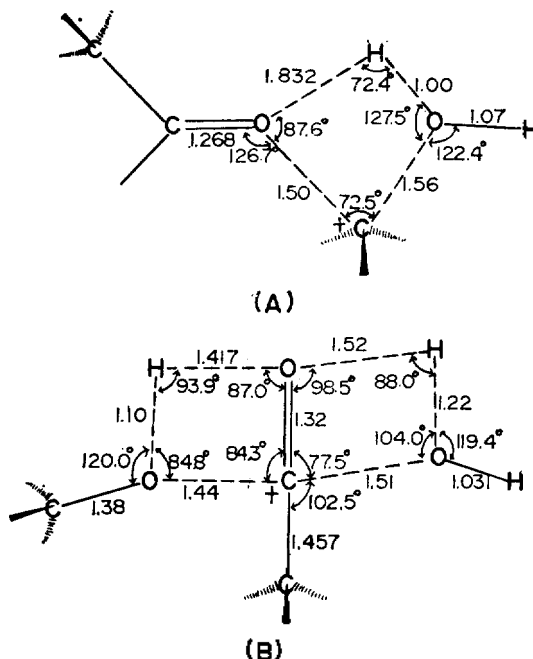


Fig. 2. Results of geometry optimization of transition states. (A) protonated acetaldehyde-methanol; (B) Protonated acetic acid-methanol.

해가면서 CNDO/2계산에 의해서 전체에너지가 최소인 결합길이를 구하고 결합길이가 정해지면 $\angle O_3C_4O_5$ 를 변경시켜가면서 전체에너지가 최소인 결합각을 구했다. $\angle O_3C_4O_5$ 가 정해지면 다시 O_3-C_4 의 결합길이를 정한 다음 C_4-O_5 의 결합길이를 구하고 이 길이가 정해지면 다시 $\angle O_3C_4O_5$ 를 반복계산했다. 이러한 방법으로 결합형성에 참여하는 결합길이와 결합각을 정했다¹⁴.

Fig. 1의 (B)에서는 결합길이 C_2-O_3 , C_3-O_5 및 C_2-O_7 을 먼저 정하고, 다음에 결합각 $\angle O_3C_2O_5$, $\angle O_5C_2O_7$ 을 정한 후에 결합각 $\angle C_2O_3H_4$ 를 정하고, 이것이 정해지면 순서대로 결합길이 O_3-H_4 를 정했다. 이런 방법으로 cycle을 이루고 있는 결합길이와 결합각들을 정한 후에 cycle 밖의 결합길이와 결합각들을 정했다. 이렇게 해서 얻어진 결과는 결과 및 고찰란의 Fig. 2에 나타냈다.

결과 및 고찰

원칙적으로 전이 상태는 local energy maximum

이지만 본 연구에서 얻은 optimize된 geometry를 가진 구조는 local energy minimum에 해당하는 중간체이다, 그러나 Hammond Postulate에 의거¹⁵ 본 연구에서는 이 중간체를 전이상태로 보고 논의하기로 한다.

양성자화된 아세트알데히드 및 양성자화된 아세트산과 메탄올간의 반응에 대한 Caserio 등이 제안한⁹ 전이상태의 geometry optimization 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2의 (A)에서 보는 바와 같이 C_4-O_5 의 결합길이가 C_4-O_3 의 결합길이보다 길고, O_3-H_6 의 결합길이가 O_5-H_6 의 결합길이보다 길어졌다, 따라서 양성자화된 아세트알데히드와 알코올과의 반응에서는 C_4-C_5 와 C_3-H_6 간의 결합이 끊어지는 즉 공격하는 알코올의 alkyl-O 결합에 의해서 반응이 일어나리라는 것을 예측할 수 있다, Fig. 2의 (B)에서는 C_2-O_3 의 결합길이가 C_2-O_7 의 결합길이보다 길고, O_5-H_4 의 결합길이도 O_5-H_6 의 결합길이보다 길어졌음을 볼 수 있다. 따라서 양성자화된 아세트산과 알코올간의 반응에서는 C_3-O_4

와 C₅-H₄의 결합이 끊어지는 즉 acyl-O 절단에 의해서 반응이 일어나리라는 것을 예측할 수가 있다.

이와 같은 예측을 뒷받침하기 위해서 이들 전이상태에서의 각 결합의 overlap population을 계산해서 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3의 (A)에서 보면, C₄-O₅의 overlap population이 C₄-O₃의 overlap population보다 작고, C₄-O₃의 overlap population도 O₅-H₆의 overlap population보다 작음을 알 수가 있다. 역시 예측한 바와 같이 (A)에서는 C₄-O₅결합과 O₅-H₆결합이 끊어지는, 즉 공격하는 알코올의 alkyl-oxygen 결합절단으로 물이 제거되는 치환반응에 의해서 반응이 일어남을 알 수가 있다. Fig. 3의 (B)에서도 역시 C₂-O₃의 overlap population이 C₂-O₇의 overlap population보다 작고, O₅-H₄의 overlap population도 O₅-H₆의 overlap population보다 작음을 볼 수가 있다. 따라서 (B)에서는 O₅-H₄ 결합과 O₅-H₆ 결합이 끊어지는 acyl-oxygen 절단으로 addition-elimination에

의해서 반응함을 알 수가 있다. 따라서 optimize 된 전이상태의 구조상 특징으로 판단할 때 MO 계산결과가 실험결과와 일치하고 있음을 알 수가 있었다.

Fig. 4에는 양성자화된 아세트알데히드와 알코올과의 반응에서 결합형성에 관계하는 원자들의 formal charge¹⁴를 나타냈다. 이 반응에서는 양성자화된 알데히드의 O와 알코올의 α -carbon이 결합을 형성하는데 알코올의 α -carbon의 formal charge는 Fig. 4의 (B)에서 보는 바와 같이 MeOH < *i*-PrOH < *t*-BuOH 순서로 증가하고 있다. 따라서 반응성도 역시 위의 순서로 빨라질 것이 예상된다. 또 결합형성에 참여하는 양성자화된 알데히드의 수소원자와 알코올의 O 원자를 볼 때 Fig. 4의 (C)에서 보는 바와 같이 O 원자의 formal charge는 MeOH < *i*-PrOH < *t*-BuOH 순서로 증가하므로 반응성 역시 이 순서로 증가되리라는 것을 예상할 수가 있다. 따라서 반응물질들의 charge 만을 고려했을 때 Caserio 등의 실험결과와 일치함을 알 수가 있다. 따라서 양성자화된 알데히드와 알코올간의 반응은 charge controlled reaction¹⁶으로 진행하리라 생각할 수 있다.

Fig. 5에는 양성자화된 알데히드와 알코올간

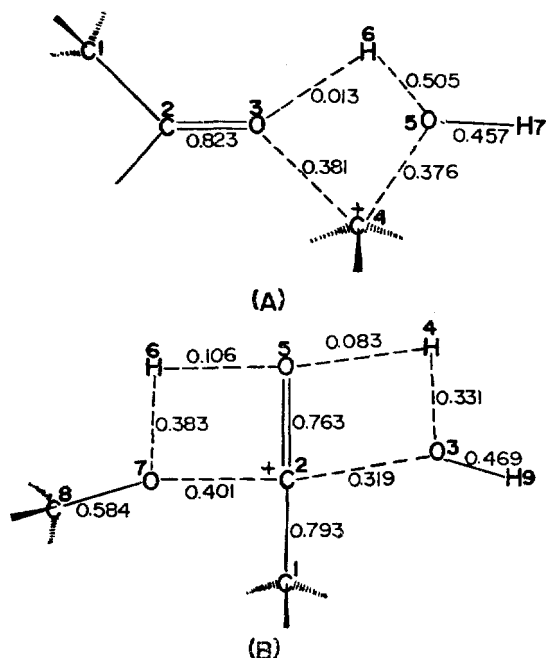


Fig. 3. Overlap populations of transition states. (A) protonated acetaldehyde-methanol; (B) protonated acetic acid-methanol.

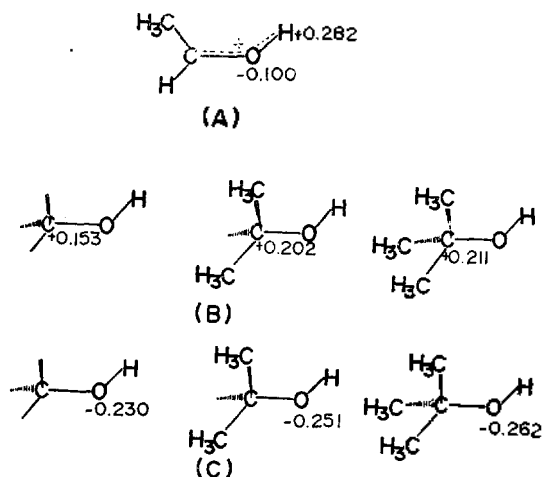


Fig. 4. Formal charges of reactants. (A) protonated acetaldehyde; (B) α -carbon atoms in alcohols; (C) O-atoms in alcohols.

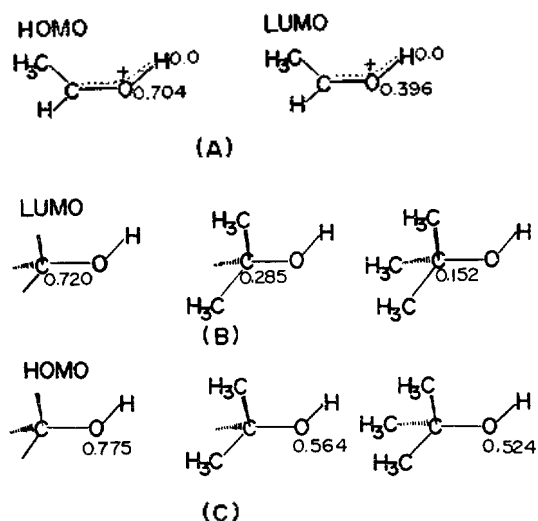


Fig. 5. AO coefficients of reactants. (A) Protonated acetaldehyde; (B) α -carbon atoms in alcohols; (C) O-atoms in alcohols.

의 반응에서 결합형성에 참여하는 반응물질들의 최고점유궤도(HOMO) 및 최저비점유궤도(LUMO)의 원자궤도 계수(AO coefficient)들을 나타냈다. 이 반응에 참여하는 원자들의 frontier orbital(FMO)은 양성자화된 알데히드의 HOMO의 O 원자의 AO와 알코올의 LUMO의 α -carbon의 AO이다.

Frontier orbital(FMO)이론^{16,17}에 따르면 이 반응에 참여하는 중요한 원자궤도(AO)는 각각 양성자화된 알데히드의 HOMO의 O₃ 원자의 AO와 LUMO의 H₆ 원자의 AO, 및 알코올의 LUMO의 C₄ 원자의 AO와 HOMO의 O₅ 원자의 AO이다. 이들 중 알코올 변화에 따르는 반응성은 C₄ 원자의 LUMO의 AO coefficient와 O₅ 원자의 HOMO의 AO coefficient에 의하여 좌우될 것이다. 이들의 크기 순위를 보면 (Fig. 5), C₄의 AO coefficient는 MeOH > i-PrOH > t-BuOH 순이고 O₅의 AO coefficient 역시 MeOH > i-PrOH > t-BuOH의 순이다. 따라서 이 반응이 orbital control¹⁶인 경우 MeOH이 가장 반응성이 크고 t-BuOH이 가장 반응성이 작아야 하므로 Caserio 등의 실험결과⁹와 정반대 순이 된다. 즉 이 반

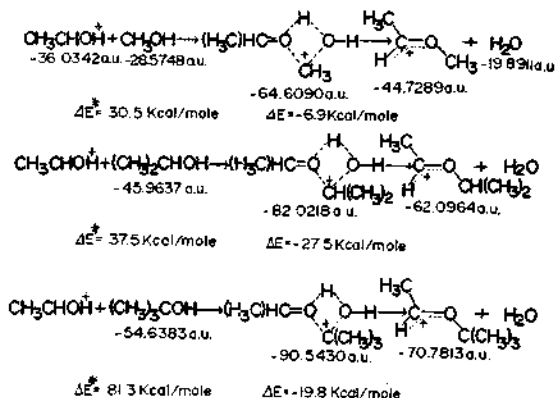


Fig. 6. ΔE^\ddagger and ΔE for the reactions of protonated acetaldehyde with alcohols.

응은 반응물질들의 MO의 eigenvector properties로 볼 때 orbital control이 아니며 charge control이어야 한다는 결론을 얻게 된다.

지금까지는 반응물질들만을 고려해서 반응성을 논의했지만, 이번에는 반응물질, 전이상태 및 생성물질들을 모두 고려하는 에너지 면에서 반응성을 논의해 보도록 한다.

Fig. 6에는 반응물질, 전이상태 및 생성물질들의 에너지와 그리고 활성화에너지 ΔE^\ddagger 및 반응에너지 ΔE 를 나타냈다.

이들을 반응좌표에 대해서 도시하면 Fig. 7과 같다. Fig. 6과 7에서 보는 바와 같이 활성화에너지 ΔE^\ddagger 는 t-BuOH 쪽으로 갈수록 증가하는 경향성을 보이고 있으므로 t-BuOH 쪽으로 갈수록 반응이 일어나기 어렵다는 것을 시사해 주고 있다. 이러한 경향성은 실험결과와 모순되고 있음을 알 수가 있다. 반응에너지 ΔE 는 모두 negative 값을 나타내고 있으므로 생성물질이 반응물질보다 더 안정하다는 것을 보여주고 있으나 Fig. 7에서 보는 바와 같이 어떤 규칙성을 볼 수는 없다.

다음에 동일한 방법으로 MO의 eigenvector 성질과 에너지로부터 양성자화된 아세트산과 알코올간의 반응성을 검토하여 보기로 한다. Fig. 8에는 이 반응에서 결합형성에 참여하는 원자들의 formal charge를 나타냈다. 양성자화된 아세트산의 charge +0.548인 탄소원자와 알코올

의 O-원자, 그리고 charge -0.170 인 O-원자와 알코올의 hydroxyl-H가 결합을 형성하게 될 것이다. 알코올의 원자들의 charge를 보면 Fig. 8의 (B)에서 보는 바와 같이 $\text{MeOH} < i\text{-PrOH} < t\text{-BuOH}$ 순서로 증가하리라 예상된다. 그러나

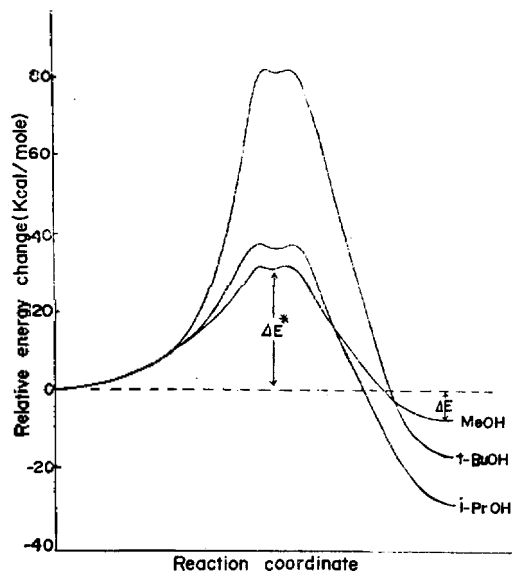


Fig. 7. Plot of relative energy changes vs. reaction coordinate for the reactions of protonated acetaldehyde with alcohols.

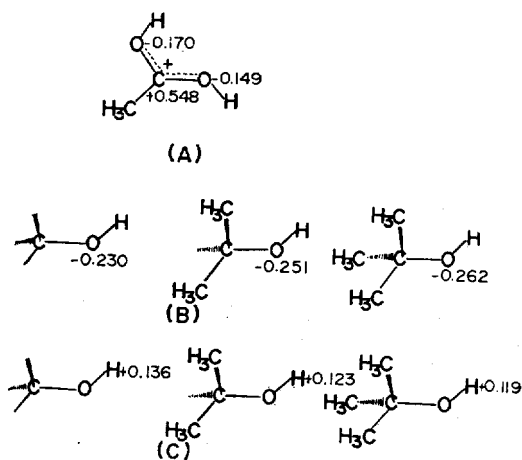


Fig. 8. Formal charges of reactants. (A) Protonated acetic acid; (B) O-atoms in alcohols; (C) hydroxy-H atoms in alcohols.

Fig. 8의 (C)에서 보는 바와 같이 알코올의 hydroxyl-H 원자의 charge는 역으로 $\text{MeOH} > i\text{-PrOH} > t\text{-BuOH}$ 의 순서이므로 반응성의 순서도 이 순서와 같게 될 것이다. 따라서 charge controlled reaction으로 보면 tertiary alcohol 쪽으로 갈수록 반응이 빨라지려는 경향성과 primary alcohol 쪽으로 갈수록 반응이 빨라지려는 경향성의 모순된 반응성이 나타나기 때문에 이 반응은 charge controlled reaction으로 반응이 진행하리라 고는 볼 수가 없을 것이다.

Fig. 9에는 양성자화된 아세트 산과 알코올들과의 반응에서 결합형성에 참여하는 원자들의 HOMO 및 LUMO의 AO coefficient를 나타냈다. LUMO의 AO coefficient가 0.798 인 탄소원자는 알코올의 O-원자들(HOMO)과 결합을 형성하고 HOMO의 AO coefficient가 0.727 인 O-원자는 알코올의 hydroxyl-H 원자들(LUMO)과 결합을 형성하게 될 것이다. Fig. 9의 (B)에서 보는 바와 같이 알코올의 O-원자들의 HOMO AO coefficient의 순서는 $\text{MeOH} > i\text{-PrOH} > t\text{-BuOH}$ 순이고, Fig. 9의 (C)에서 보는 바와 같이 hydroxyl-H 원자들의 LUMO coefficient의 순서도 $\text{MeOH} > i\text{-PrOH} > t\text{-BuOH}$ 순이며 반응성도 이와 같은 순서가 될 것이 예상된다. 이 경향성은

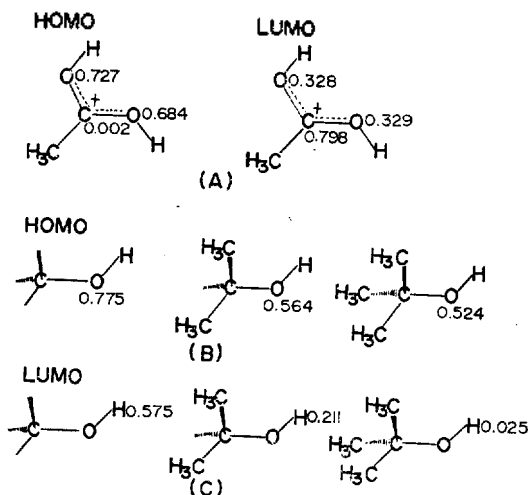


Fig. 9. AO coefficients of reactants. (A) Protonated acetic acid; (B) O-atoms in alcohols; (C) hydroxy-H atoms in alcohols.

Caserio 등의 실험결과와 일치하고 있다. 따라서 이 반응은 orbital controlled reaction 이라고 볼 수가 있을 것이다. 다음에 활성화에너지와 반응 에너지를 Fig. 10에 나타내고 이들의 상대적 크기를 Fig. 11에 나타냈다.

Fig. 10과 11에서 보는 바와 같이 활성화에너지는 $\text{MeOH} < i\text{-PrOH} < t\text{-BuOH}$ 순으로 증가하고 있으므로 $t\text{-BuOH}$ 쪽으로 갈수록 반응이 일어나기 어렵다는 것을 시사해 주고 있다. 또한 반응 에너지도 역시 그 크기가 $\text{MeOH} < i\text{-PrOH} < t\text{-BuOH}$ 순이며 메탄올과의 반응에서는 반응물질

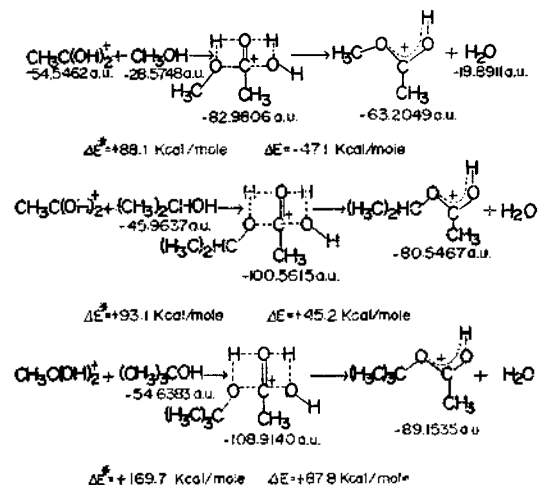


Fig. 10. ΔE^\ddagger and ΔE for the reactions of protonated acetic acid with alcohols.

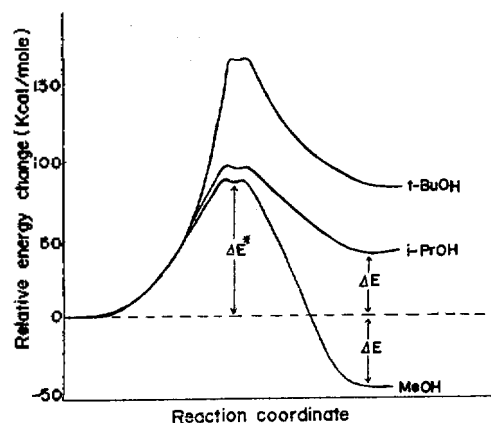


Fig. 11. Plot of relative energy changes vs. reaction coordinate for the reactions of protonated acetic acid with alcohols.

보다 안정한 생성물질이 생성되지만 tertiary butanol 쪽으로 갈 수록 반응물질보다 불안정한 생성물질이 생성됨을 알 수가 있다. 따라서 반응전체를 고려한 에너지면에서도 orbital controlled reaction 일때의 반응성 순위와 같은 순서를 나타내며 이것은 Caserio 등의 실험결과와도 일치하고 있다.

결 론

(1) CNDO/2 방법으로 geometry optimize 한 Caserio 등의 전이상태 구조는 알데히드-알코올 산축매 반응의 경우 알킬기-산소결합의 절단을 시사해주고 아세트산-알코올 산축매 반응의 경우 아실기-산소결합의 절단을 예측케 해주어, 실험 결과와 부합된다.

(2) 전자밀도로 계산되는 형식전하나 FMO의 AO 계수들과 같은 반응물질들의 eigenvector 성질로 볼 때 알데히드-알코올 산축매 반응은 charge controlled 이고 아세트산-알코올 산축매 반응은 orbital controlled 임을 보여주었다.

(3) 활성화 에너지로 볼 때 Caserio 등이 제안한 전이상태는 아세트산-알코올반응에 대해서는 실험결과로 얻은 알코올의 반응성순서를 주지만 알데히드-알코올 반응에 대해서는 실험결과와 반대되는 알코올의 반응성순위를 예측케 해준다.

감사의 말 : 이 연구의 일부분은 한국과학재단의 도움으로 이루어졌으며 이에 대하여 감사한다.

REFERENCES

- (a) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd Ed., Chapter 15, Cornell University Press, (b) J. Hine, "Physical Organic Chemistry", 2nd Ed., Chapter 12, McGraw-Hill, N. Y., 1962; (c) M. L. Bender, *Chem. Rev.*, **60**, 53(1960).
- (a) E. H. Cordes, *Prog. Chem.*, **4**, 1 (1967), (b) E. H. Cordes, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", S. Patai, Ed., Chapter 13, Interscience, New York, N. Y., 1969.
- (a) M. S. B. Munson and F. H. Field, *J. Amer.*

- Chem. Soc.*, 88, 4337 (1966); (b) M. S. B. Munson, *Anal. Chem.*, 43, 28A, No. 13 (1971).
4. C. V. Presbeck and S. E. Buttrill, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6027 (1974).
5. J. D. Balceschwielder, *Science*, 159, 263 (1968).
6. J. M. S. Henis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 844 (1968).
7. P. W. Tiedmann and J. M. Riveros, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 185 (1974).
8. J. K. Pau, J. K. Kim and M. C. Caserio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 120 (1974).
9. J. K. Pau, J. K. Kim and M. C. Caserio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 3831 (1978).
10. R. L. Hildebrandt, *J. Chem. Phys.*, 51, 1654 (1969).
11. H. M. Niemeyer, *Tetrahedron*, 33, 1369 (1977).
12. "Interatomic Distances" (1958) and Interatomic Distances "Supplement", (1965) Chemical Society, London.
13. N. L. Allinger, J. C. Tai and F. T. Wu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 579 (1970).
14. I. G. Csizmadia, "Theory and Practice of MO Calculations in Organic Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1977.
15. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 334 (1955).
16. G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Paths", John Wiley and Sons, New York, 1974, Chapter 4.
17. K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 20, 722 (1952).