

Carbon Dianion의 안정성과 전자구조에 대한 분자궤도합수론적 연구

李本守[†] · 李益春* · 孫國*^{*}

아주대학교 공과대학 화학공학과

*인하대학교 이과대학 화학과

(1980. 12. 27 접수)

MO Theoretical Study on the Stability and the Structure of the Carbon Dianion

Bon-Su Lee[†], Ikchoon Lee and Chang Kuk Sohn

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 170, Korea

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received Dec. 27, 1980)

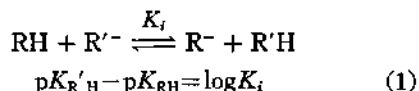
요약. Biindenyl dianion의 존재를 논의하기 위하여 모델 화합물로서 2,3-dimethyl butadiene을 취하여 이의 mono 및 dianion에 대하여 CNDO/2 계산을 수행하였다. 또한 부분적으로 기하학적 구조를 최적화함으로써 이들의 전자구조의 변화를 조사하여 보았다. 이 결과 dianion에 미치는 안정화 효과는 mono-anion에 미치는 안정화 효과와 현저하게 다르다는 사실을 알았다.

ABSTRACT. In order to discuss the existence of the biindenyl dianion, we chose the 2,3-dimethyl butadiene as a model compound and attempted the CNDO/2 calculations for its mono-anino and dianion. We investigated the changes in the electronic structures by means of the partial geometry optimization. We found the stability effects on dianion were markedly different from those on monodianion.

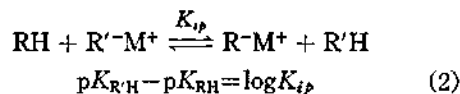
1. 서론

많은 유기반응은 산-염기반응으로 진행되며 탄소산의 산도측정방법과¹ 산도에 미치는 탄소산 구조의 영향이 광범위하게 연구되어 왔다. 특히 Streitwieser와 Hammons 등은² 시클로헥실아민(CHA) 용매계에서 평형을 이루는 탄소산의 산도에 관하여 많은 연구를 하였다.

탄소산의 산도측정은 이온평형 또는 이온쌍평형과 관련되어 있으며 산도에 미치는 탄소산 구조의 영향은 다음 식 (1)과 같이 정의되는 이온성 산도의 차이로부터 얻어질 수 있다.



그러나 많은 이온성 유기반응은 실제적으로 이온쌍을 거쳐 일어나며 이 때 상대적인 이온쌍의 산도는 다음과 같이 식 (2)로부터 얻어진다.



이온쌍에 대한 연구는 이온쌍의 금속화반응(metallation)과 밀접하게 연관되어 왔다³. 많은 방향족 화합물의 dianion은 알칼리금속과의 반응으로 연구되어 왔다. 이온쌍의 평형산도에 대한 연구는 처음 Conant와 Wheland⁴ 및 McEwen⁵에 의하여 이루어졌고, 이들은 탄화수소와 유기 나트륨 및 유기칼륨염을 에테르나 벤젠용매에서 반응시켜 많은 탄소산에 대한 pK_{ether} 값을 제시하였다. 또한 Applequist와 O'Brien⁶은 유기리

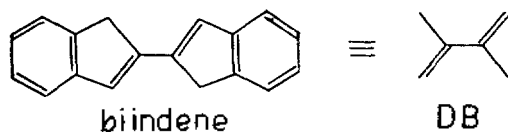
흡염과의 반응을 연구하였고 Dessy 및 Salinger⁷ THF 용매에서 유기마그네슘과 유기수은염과의 반응에 대한 평형을 연구하였다. 그리고 이들의 결과는 탄소산의 산도에 대한 MSAD (McEwen-Stretwieser-Applequist-Dessy) 척도로써 Cram에 의하여 종합되었다⁸. 예컨대 9,10-dihydroanthracene에 대한 세슘 시클로헥실아민 (CsCHA) 용액에서의 pK_1 및 pK_2 값은 각각 30.6 및 34.1로써 보고되었다⁹. 그러나 biindene의 pK_1 및 pK_2 값은 각각 19.85, 20.94로써¹⁰ 9,10-dihydroanthracene의 pK 값이 4 unit의 차이를 보이고 있는 반면에 biindene의 pK 값은 indene의 pK 값인 19.93¹¹과 매우 유사한 값을 갖는다. 즉 탄소산의 구조에 따라 산도에 미치는 영향은 서로 현저한 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. Biindene의 pK 값들이 indene의 pK 값과 매우 유사한 값을 갖는다는 사실로부터 biindene의 구조는 두개의 indenyl기가 서로 독립적으로 이루어져 있는 화합물로써 고려될 수 있을 것이며, 따라서 이온화반응 역시 두개의 indenyl기가 서로 독립적으로 이온화되는 것으로 생각될 수 있을 것이다. 이러한 vicinal dianion의 존재에 대하여 합성적으로 연구되어 확인된 바 있다^{12,13}.

이러한 vicinal dianion으로써 biindenyl dianion의 구조적인 영향을 MO론적으로 살펴보고자 하였으며 아울러 형태에 대한 전자구조를 고찰하여 보고자 하였다.

2. 계산 및 결과

MO 계산을 위하여서는 CNDO/2법을 사용하였다. 그러나 biindene의 구조가 매우 크기 때문에 계산상의 편리를 위하여 biindene의 모델로써 2,3-dimethylbutadiene을 취하였다. Indene의 구조는 벤젠과 cyclopentadienyl, 또는 벤젠과 propenyl기로 이루어진 구조와 동일한 전자구조적인 특성을 갖는다. 그러나 cyclopentadienyl anion은 매우 큰 비편재화 안정화에너지를 가지므로 propenyl을 indene의 모델로 취하였다. 따라서 biindene은 두개의 propenyl기로 이루어

진 2,3-dimethylbutadiene으로써 모델화하였다.



Indene 및 biindene의 전자구조적인 고찰을 위하여 모델화합물들의 에너지를 partial geometry optimization으로 구하였고 이의 결과를 Table 1에 요약하였다.

이들 값을 이용하여 indene의 deprotonation 에너지를 구하기 위하여 propene, propenyl anion 및 allyl의 에너지를 계산하였고 이 결과를 Table 2에 요약하였다. 한편 biindene의 deprotonation 에너지를 구하기 위하여서는 2,3-dimethylbutadiene(DB), 2,3-dimethylbutadiene anion(DBA), dianion(DBDA) 및 biallyl dianion(BDA)의 에너지를 계산하여 Table 3에 요약하였다. 여기서 DB(A), DBA(A), DBDA(A), DBDA(C) 및 BDA(A)는 두개의 기가 같은 평면상에 있는 구조를 나타내며 DB(B), DBA(B), DBDA(B), DBDA(D) 및 BDA(B)는 두개의 기가 수직으로 있는 구조를 나타내고 있다. 각각의 경우에서 두개의 기가 평면상에 있는 구조의 V_{nn} 및 E_{cc} 의 값이 큰 값을 나타냄에 따라 수직인 구조의 에너지가 유리한 것을 볼 수 있었다.

Table 1. Values of the optimized bond length for model compounds.

Compounds	CNDO/2(Å)	Ref. val. (Å)	Reference
Propene			
C—C	1.46	1.501	14
C=C	1.34	1.336	14
C _{sp2} -H	1.08	1.078	14
C _{sp3} -H	1.09	1.110	14
Allyl			
C—C	1.38	1.38	15
C—H	1.09	1.08	15
2,3-dimethylbutadiene			
C _{sp2} -C _{sp2}	1.46		
Biallyl			
Central bond	1.48		

Table 2. Energy components for propene, propenyl dianions and allyl anions (a. u.).

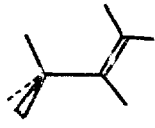
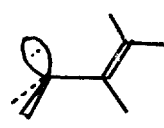
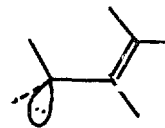
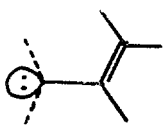
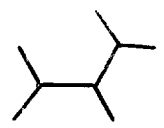
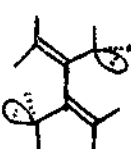
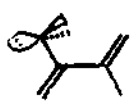


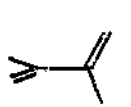
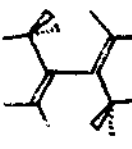
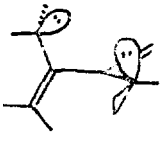
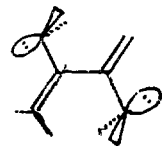
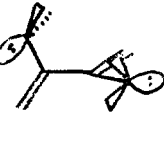
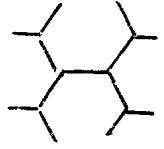
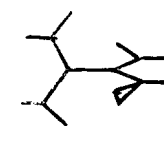
Energy	Propene	Propenyl anions			Allyl anion
					
		A	B	C	
E_{tot}	-25.7732	-24.7860	-24.8024	-24.8100	-24.8291
E_{elec}	-66.7959	-60.8182	-61.0698	-61.0135	-61.1005
$2\Sigma E_i$	-16.0140	-9.5590	-9.4912	-9.5082	-9.5208
V_{nn}	41.0277	36.0322	36.2674	36.2035	36.2714
E_{cc}	50.7810	51.2592	51.5786	51.5053	51.8509

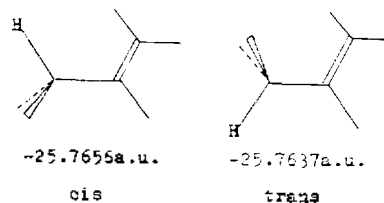
Table 3. Energy components for DB, DBA, DBDA and BDA (a. u.).

Energy	DB(A)	DB(B)	DBA(A)	DBA(B)	DBA(C)	DBDA(A)
						
E_{tot}	-50.1350	-50.1406	-49.1756	-49.1886	-49.1517	-48.0458
E_{elec}	-174.5039	-173.6200	-166.3462	-165.5152	-166.5429	-158.1384
$2\Sigma E_i$	-30.7020	-30.7326	-21.7758	-21.9092	-21.7860	-12.7502
V_{nn}	124.3689	123.4794	117.1706	116.3266	117.3912	110.0926
E_{cc}	143.8019	142.8878	144.5704	143.6060	144.8069	145.3882

Energy	DBDA(B)	DBDA(C)	DBDA(D)	BDA(A)	BDA(B)
					
E_{tot}	-48.0698	-47.3732	-47.9801	-48.0841	-48.1142
E_{elec}	-157.4321	-156.8831	-156.9397	-158.4214	-157.4389
$2\Sigma E_i$	-13.0162	-12.1854	-13.0790	-12.6746	-13.0164
V_{nn}	109.3623	110.5099	108.9596	110.3374	109.3247
E_{cc}	144.4159	144.6977	143.8607	145.7468	144.4225

3. 고찰

1. 모델화합물의 전자구조. Propene의 기하학적 구조를 살펴보기 위하여 메틸기의 C-H 결합하나가 C-C 이중결합에 *cis*인 형태와 *trans*인 형태에 대한 에너지를 표준 결합길이와 각도를 사용하여 계산하였다.



CNDO/2 계산은 *cis* 형태가 *trans* 형태보다 1.19 kcal·mole⁻¹ 정도로 안정한 값을 보였으며 *ab initio* 계산값과 비슷한 크기를 나타내고 있다^{16,17}. 따라서 형태의 회전에 관한 계산에서는 CNDO/2 계산으로도 만족스러운 결과를 줄 것으로 기대할 수 있었다. Propene의 *cis* 형태가 유리한 이유에 대해서는 이미 Hehre 및 Salem이 MO론적으로 논의한 바 있다¹⁸.

Table 2로부터 propen의 deprotonation은 가장 안정한 에너지를 가지는 allyl anion을 형성하게 될 것으로 예상할 수 있으며 이때의 deprotonation 에너지는 *cis* 형태인 propene과 allyl anion 사이의 에너지 차이로 계산될 수 있고 0.9441 a. u.인 값을 갖는다. 이 값은 indene의 deprotonation 에너지에 대한 척도로써 사용될 수 있을 것이다. 또한 propenyl anion은 *cis* 위치의 C-H 결합에서 수소가 제거되는 propenyl anion A보다 분자평면에 수직인 C-H 결합에서 수소가 떨어져나간 형태 C가 15 kcal·mole⁻¹만큼 안정한 것을 볼 수 있으며 형태 C와 allyl anion의 에너지 차이는 불과 12 kcal·mole⁻¹ 정도임을 알 수 있었다. 따라서 indene의 이온화는 형태 C를 거쳐 allyl anion과 같은 구조를 가지게 되는 과정으로 고려될 수 있을 것이다.

전자적인 구조를 살펴보기 위하여 propenyl

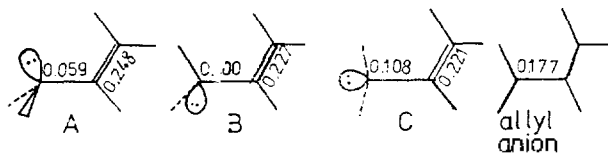


Fig. 1. Overlap population for propenyl anions and allyl anion.

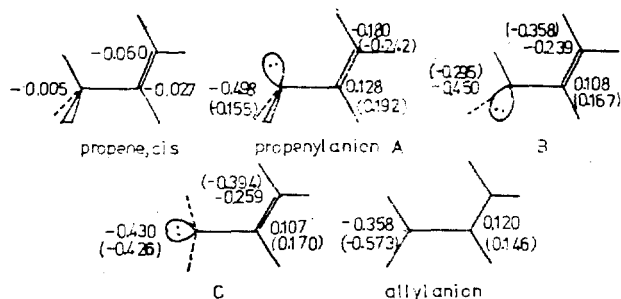


Fig. 2. Total charges; values in parentheses are π charges.

anions 및 allyl anion의 π overlap population을 Fig. 1에 보였다. π Overlap population 값을 보면 propenyl anion A에서 C를 거쳐 allyl anion으로 될 수록 $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 에서 더욱 큰 값을 가지게 되고 $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 에서 결합성이 점점 작아짐을 알 수가 있다. 즉 형태 C에서의 π -전자 혼잡계이션의 효과가 이의 안정성에 크게 기여하는 것으로 고려할 수 있었다. 이 현상은 allyl anion에서 가장 크게 나타나게 되어 완전하게 비편재화 구조를 가지게 된다. 아울러 전체 하전을 Fig. 2에 나타내었다.

전체하전 역시 A에서는 매우 편재화된 구조를 나타내고 있으며 C에서는 상당한 정도로 비편재화 효과를 나타내어 allyl anion과 유사한 전자적인 구조를 갖고 있음을 알 수가 있다.

한편 biindene의 deprotonation을 살펴보기 위하여 DB, DBA, DEBA 및 BDA에 대한 형식하전을 구하여 Fig. 3에 나타내었다. Table 3으로부터 볼 수 있듯이 2,3-dimethyl butadienyl mono anion 중에서 가장 안정한 형태는 DBA(B)이며 DBA(B)와 DB(B)사이의 에너지 차이는 1.1045 a. u. 로써 biindene의 pK_1 값에 대한 척도를 나타낼 것이다. 또한 BDA(A) 및 BDA(B)와 DBA(B)사이의 에너지 차이는 각각 1.1045 a. u., 1.0744 a. u. 로써 pK_2 값에 대한 척도로써 사용될 수 있을 것이다.

2,3-Dimethylbutadiene의 구조는 두개의 propenyl기 사이의 C-C 길이가 1.46 Å로써 propenyl기의 C-C 단일결합길이와 동일하게 최적화되었고 전체하전의 모습도 propene에서와 큰 차이가 없는 것으로 보아 두개의 propenyl기 사이의 혼잡계이션이 없이 서로 독립적으로 존재하는 것으로 기대된다. 이 사이의 π overlap population 값 역시 0.068로써 propene에서의 0.059와 별 차이가 없었다.

이와 같은 현상은 DBA(B)에서도 볼 수 있으며 이온화된 기의 하전은 propenyl anion B의 하전과 매우 유사한 값을 가지며 DB(B)의 하나의

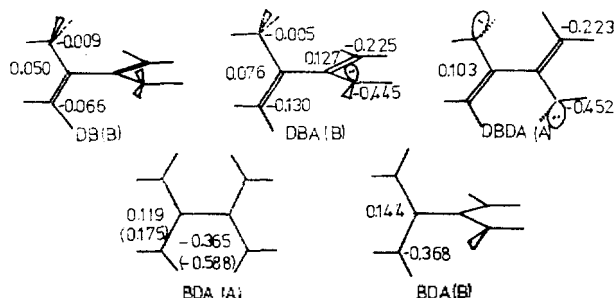


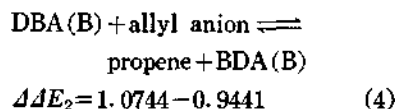
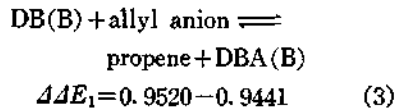
Fig. 3. Total charges for DB(B), DBA(B), DBDA(A), BDA(A) and BDA(B).

propenyl기가 이웃기의 영향이 없이 DBA(B)로 이온화되는 것으로 고려될 수 있다. Biallyl의 하전 역시 두개의 allyl기가 독립적으로 존재하고 있는 현상을 보이고 있다.

또한 최적화된 중심 C-C 결합길이를 보면 DB의 경우 1.46 Å, biallyl의 경우 1.48 Å으로써 biallyl에서 allyl기 사이의 반발력이 DB에서 propenyl기 사이의 반발력보다 클 것으로 예상될 수 있다. 따라서 본 연구의 모델 화합물들의 동등한 두개의 기로 이루어진 구조에서 정전기적 반발력이 감소되는 수직 구조의 안정성을 설명할 수 있을 것이다.

2. Dianionization. Biallyl의 구조가 단순히 서로 큰중첩이 되지 않는 두개의 allyl기로 이루어진 구조임을 보인 MO론적인 결과는 biindene의 pK_1 , pK_2 값이 indene의 pK 값과 매우 유사한 값을 가진다는 실험적인 결과와 일치하고 있다. 이에 따라 indene에 대한 biindene의 상대적인 pK 값을 살펴보기 위하여 상대적인 deprotonation 에너지를 구하여 보았다.

Indene의 pK 값에 대한 척도로써는 propene에서 H가 제거되어 allyl anion으로 되는 deprotonation 에너지인 0.9441 a. u.로 취할 수 있으며, biindene의 pK_1 및 pK_2 값에 대하여서는 구조적으로 안전한 DB의 수직인 형태 DB(B)가 DBA(B)로 되는 에너지 차이 및 DBA(B)가 BDA(B)로 되는 에너지 차이로 취할 수 있으며 각각 0.9520 a. u., 1.0744 a. u.로 계산된다. 따라서 상대적인 제 1해리 및 제 2해리에너지는 다음과 같은 식으로부터 구해진다.



식 (3) 및 (4)에 따라서 상대적인 mono-anion화 에너지는 4.9 kcal·mole⁻¹로 얻어지고, dianion화에 대한 상대적인 에너지는 81.7 kcal·mole⁻¹로 얻어진다.

따라서 propene이 allyl anion으로 되는 deprotonation 에너지는 DB(B)가 DBA(B)로 되는 에너지와 매우 유사한 값을 가지게 되고, 이 결과는 indene의 pK 값이 biindene의 pK_1 값과 매우 유사하다는 결과와 일치하고 있다. 즉 biindene의 이온화는 이웃 indenyl기의 영향이 없이 하나의 indene기가 독립적으로 이온화되는 현상을 설명하여 주고 있다. 그러나 DBA가 BDA(B)로 되는데 필요한 상대적인 deprotonation 에너지는 81.7 kcal·mole⁻¹로써 dianion형성은 매우 어려운 것으로 예상된다. 따라서 유리된 음이온으로써 dianion의 형성은 기대하기가 어렵고 dianion화에 있어서는 mono-anion화에서와는 다른 dianion의 안정화 효과를 제안하여야 할 것이며, 이에 따라 dianion의 금속화에 의한 정전기적 안정화를 제안할 수 있을 것이다. Mono-anion화에 있어서는 상대적인 에너지차이가 매우 작을 뿐더러 금속화반응이 제안되어도 allyl anion 및 DBA(B)에서의 금속화에 의한 정전기적 안정화 효과는 거의 비슷할 것으로 기대된다. 그러나 DBA(B) 및 BDA(B)에서의 금속화에 의한 정전기적 안정화 효과는 서로 현저하게 차이가 날 것으로 기대된다. 즉 2개의 음이온을 띠고 있는 dianion에서의 정전기적 인력은 mono-anion에서 보다 4배로 크게 나타나게 될 것이기 때문이다 (Fig. 4).

그러나 dianion에서의 금속화가 일어날 수 있는 합리적인 dianion의 구조는 수직인 구조보다는 두기가 동일 평면상에 있는 구조여야 한

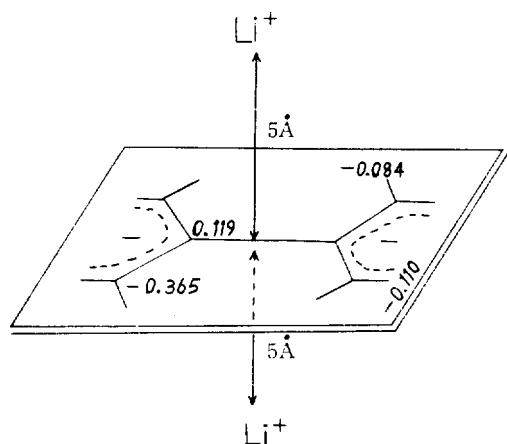


Fig. 4. Point-charge treatment for $[(Li^+)_2-BDA]$ electrostatic attraction.

다. 이 평면 구조의 위, 아래로 금속이온의 배위가 일어나 dianion의 에너지를 안정화시키게 된다.

Biindenyl cesium의 pK 값이 20.94로써 biindene의 pK 값과 비슷하다는 사실을 설명하기 위하여 Cs와 같은 알칼리금속인 Li 양이온과 BDA(A) 사이의 정전기적 인력을 점전하로 고려하여 근사적으로 계산하여 보았고 이 결과 5 Å 거리에서 약 $92 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ 인 값을 얻었다(Fig. 4). BDA(A)는 allyl기 사이의 보다 큰 정전기적 반발력으로 인하여 BDA(B)보다 $18.9 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ 만큼 높은 에너지를 가지며 DBA(B)가 BDA(A)로 될 때의 상대적인 deprotonation 에너지는 $100.6 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ 인 값으로 얻어진다. 비록 BDA(A) 구조가 BDA(B)의 구조보다 정전기적 반발력으로 인하여 불리한 형태이더라도 금속화에 의하여 충분히 상쇄될 정도의 에너지를 얻을 수 있다.

4. 결 론

Indene 및 biindene의 CsCHA 용매계에서의 pK 값들이 서로 비슷하다는 실험적인 결과로부터 biindene의 이온화는 이웃 indenyl기의 영향을 받지 않고 하나의 indenyl기가 독립적으로 이온화하는 것으로 예상하였고 CNDO/2법으로 계산한 MO론적인 연구결과 수소하나의 이온화

과정에서는 실험사실과 일치한 결과를 얻었다. Biindene의 모델로써 취한 biallyl은 두개의 allyl기가 서로 독립적인 구조를 가지고 있음을 알았다. 그러나 dianion화에 대해서는 단순한 이온화로써 고려할 수는 없었고 금속화반응을 제안하였다. Dianion의 상대적인 안정성은 biindenyl dianion의 평면 위, 아래로 금속 양이온에 의하여 이온쌍을 형성함으로써 비롯되는 정전기적 안정화에 기인할 것이다. Carbanion은 2개의 음이온을 띄고 있기 때문에 mono-anion pair의 정전기적 인력보다 4배로 나타나게 될 것이다. Dianion의 정전기적 안정화는 두 금속 양이온의 반발력만큼 감소될 것이나 이 효과는 두 금속이온이 서로 멀리 떨어져 있기 때문에 mono-anion에서의 금속화반응으로 인한 효과에 비하여 dianion에서의 안정화 효과가 훨씬 크게 작용하게 될 것이다. 따라서 biindenyl dianion의 pK 값이 예상외로 작아지게 될 것이므로 실험 결과를 설명할 수 있을 것이다.

인 용 문 헌

1. D. J. Schaeffer, *Chem. Commun.*, 1043 (1970).
2. A. Streitwieser, Jr. and J. H. Hammons, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 3, 41 (1965).
3. J. M. Mallan and R. L. Bebb, *Chem. Rev.*, 69, 693 (1969).
4. J. B. Conant and G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1212 (1932).
5. W. K. McEwen, *ibid.*, 58, 1124 (1936).
6. D. E. Applequist and D. F. O'Brien, *ibid.*, 85, 643 (1963).
7. R. M. Salinger and R. E. Dessy, *Tetrahedron Lett.*, 11, 729 (1963).
8. D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry," Academic Press, New York, 1965.
9. A. Streitwieser, Jr., C. M. Berke and K. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 8271 (1978).
10. A. Streitwieser, Jr. and B. S. Lee, unpublished data.
11. A. Streitwieser, Jr., E. Cuiffarin and J. H. Hammons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 63 (1967).
12. K. G. Bilyard, P. J. Garatt, A. J. Underwood

- and R. Zahler, *Tetrahedron Lett.*, 1815 (1979).
13. M. Pohmakotr and D. Seebach, *ibid.*, 2271 (1979).
14. J. A. Pople, "Application of Electronic Structure Theory", Ch. 1, Plenum, New York, Ed., H. F. Schaefer, 1977.
15. R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 724 (1971).
16. M. L. Unland, J. R. van Wazer and J. H. Lechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1045 (1969).
17. E. Scarafava and L. C. Allen, *ibid.*, 93, 311 (1971).
18. W. J. Hehre and L. Salem, *J. C. S. Chem. Commun.*, 754 (1973).