

배치와 형태에 관한 분자궤론적 연구 (제15보)¹.
에틸렌 디아민의 Through-Space 및 Through-Bond 상호작용

李益春¹ · 孫昌國 · 宋昌鉉
仁荷大學校 理科學 化學科
(1982. 1. 16 접수)

MO Studies of Configuration and Conformation (XV)¹.
Through-Space and Through-Bond Interactions
In Ethylene Diamine

Ikchoon Lee¹, Chang Kook Sohn and Chang Hyun Song,
Department of Chemistry, Inha University Incheon 160, Korea
(Received Jan. 16, 1982)

요약: 여러 형태의 ($n\pi/m$) 및 ($n-\delta^*$) 구조가 에너지에 미치는 구조적인 기여를 살펴보기 위하여 n -프로필아민, n -프로필아민 라디칼, *trans*- 및 *cis*-에틸렌 디아민에 대한 STO-3G 수준의 계산을 수행하였다. 그결과 ($5\pi/5$)구조와 ($4\pi/4$)구조는 각각 인력 및 반발의 비결합 상호작용을 나타내었으며 서로 부가관계를 가짐을 알았다. *anti*($n-\sigma^*$) 구조는 *syn*($n-\sigma^*$)구조보다 강한 hyperconjugation 효과를 보이지만 *anti*($n-\sigma^*$)구조에서 강한 핵간 반발력을 가지기 때문에 결과적으로 불안정한 결보기 효과를 나타내었다. 더욱이 안정화 π -비결합 ($5\pi/5$)구조는 *anti*($n-\sigma^*$)구조를, 불안정화 π -비결합 ($4\pi/4$)구조는 *syn*($n-\sigma^*$)구조를 수반하며 상호 보강적으로 작용함을 알았다. 또한 이러한 상호 보강성이 일반적인 성질임을 알았다. 끝으로 말단의 고립 전자쌍에 의한 through-bond 상호작용을 논의하였으며 이러한 상호작용으로 에너지 준위가 $n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 + n_2)$ 와 $n_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 - n_2)$ 로 갈라지는데 이때 고립 전자쌍의 간단한 overlap pattern으로 n_- 준위가 안정한 준위임을 알았다.

ABSTRACT. STO-3G level computations were performed on n -propylamine, n -propylamine radical and *cis*- and *trans*-ethylene diamines in order to investigate structural contributions of ($n\pi/m$) and ($n-\sigma^*$) structures to the energy variations accompanying the conformational changes. It was found that ($5\pi/5$) and ($4\pi/4$) structures had attractive and repulsive nonbonded interactions, respectively, which were approximately additive. *anti*($n-\sigma^*$) structures had more stabilizing hyperconjugative interactions than *syn*($n-\sigma^*$) structures, but due to the large internuclear repulsion the net effect was destabilizing in the former in contrast with the net stabilizing contribution in the latter. Moreover it was found that the stabilizing π -nonbond structure, ($5\pi/5$) was always cooperatively reinforced by the more stabilizing *anti*($n-\sigma^*$) interaction, whereas the destabilizing ($4\pi/4$) structure was accompanied by the less stabilizing *syn*($n-\sigma^*$) interaction. This type of cooperativity was found general through-bond interaction of the terminal lone pair lobes split the energy levels into two, $n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 + n_2)$ and $n_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 - n_2)$, the latter being the lower level, which can be shown using simple overlap patterns of the two lobes with a common vicinal σ^* orbital.

1. 서 론

여러 화합물의 안정한 형태와 그 안정화 효과를 규명하기 위한 이론적인 연구의 일환으로서 through-bond 및 through-space 상호작용이 널리 연구되어 왔다². 특히 최근의 *n*-부탄, *n*-부틸 라디칼 및 테트라메틸 디라디칼의 분자계도 함수론적인 연구에서 π -비결합 상호작용(π -NBI), n - σ^* 콘쥬게이션 및 through-bond coupling 상호작용이 여러 형태의 상대 에너지에 정량적으로 영향을 미치고 있음이 보고되었다³.

이러한 연구를 바탕으로 고립 전자쌍계에서도 마찬가지로의 추가적인 관계가 지켜질 것으로 기대되었고 이에 따라 *n*-프로필아민, *n*-프로필아민 라디칼, *trans*- 및 *cis*-에틸렌 디아민 등 4종의 아민화합물을 취하여 *ab initio* 계산을 수행하였으며 그 안정화 효과를 고찰하였다.

2. 계 산

각종의 화합물에 대한 기하학적 파라미터는 표준값으로 취하였고⁴ *n*-프로필아민 라디칼의 말단 메틸렌기의 결합각 \angle HCH는 116.4°로 피라미드화 하였다⁵ (Table 1). 또한 각 형태에 대해서는 강제 회전을 가정하여 *ab initio* (STO-3G level) 계산을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) *n*-프로필아민 : *n*-프로필아민의 9가지 형태에 대한 STO-3G 계산 결과를 Table 2에 요약하였다. 각 형태에 대한 기호는 (0, 0)형인 구조

Table 1. Bond parameters for $X_1-C_2-C_3-X_4$ systems.

Compounds	Angle (deg.)	Length (Å)
<i>n</i> -propylamine ($X_1=C_1, X_4=N_4$)	$\angle C_1C_2C_3=109.5$	$C_1C_2=C_2C_3=1.54$
	$\angle C_2C_3CN_4=110.0$	$C_3N_4=1.47$
	$\angle HNH=106.8$	$NH=1.014$
	$\angle HCH=109.5$	$CH=1.09$
<i>n</i> -propylamine radical ($X_1=C_1, X_4=N_4$)	$\angle HC_1H=116.4$	
Ethylene diamine ($X_1=N_1, X_4=N_4$)	$\angle N_1C_2C_3$	$N_1C_2=C_3N_4$
	$=\angle C_2C_3N_4$ $=110.0$	$=1.47$ $C_2C_3=1.54$

를 기준으로 하여 좌측의 말단 탄소를 시계바늘 방향으로 90°회전시킨 것을 (90, 0)형으로, 시계바늘 반대방향으로 90°회전시킨 것을 (-90, 0)형으로 정하였고 다른 형태에 대해서도 마찬가지로 기호를 정하였다. Table 2를 보면 (90, 90)형⁶이 가장 안전하고 (-90, -90)형이 가장 불안정한 형태임을 알 수 있다. (n - σ^*)_{anti} 구조는 (5 π /5)구조와 병행해서 나타나며 이 때는 1-전자에너지가 안정화되는 대신에 2-전자반발에너지가 크게 증가되었고 (4 π /4)구조와 병행해서 나타나는 (n - σ^*)_{syn} 구조는 1-전자에너지를 증가시키고 2-전자 반발에너지를 감소시킨다⁷. 1-전자 및 2-전자에너지를 안정한 순서대로 나열해보면 다음과 같다.

$$2\Sigma E_i : (90, \ddot{90}) > (0, \ddot{90}) > (-90, \ddot{90}) > (90, \ddot{0}) > (0, \ddot{0}) > (-90, \ddot{0}) > (90, \ddot{-90}) > (0, \ddot{-90}) > (-90, \ddot{90})$$

$$V_{nn} : (90, \ddot{-90}) > (0, \ddot{-90}) > (-90, \ddot{-90}) > (90, \ddot{0}) > (0, \ddot{0}) > (-90, \ddot{0}) > (90, \ddot{90}) > (0, \ddot{90}) > (-90, \ddot{90}).$$

이 순서로 부터 (5 π /5)구조는 1-전자 및 2-전자

Table 2. Relative energies and overlap populations for *n*-propylamine.

conformations	π -NBI	$(n-\sigma^*)$ interaction	ΔE_T kcal/mol	order of stability			P_{ij}^2
				$2 \times \Sigma E_i$	V_{nn}	V_{ee}	
(90, $\ddot{90}$)	2(5 π /5)	anti	0	1	7	7	0.6×10^{-3} 1.2×10^{-3}
(90, $\ddot{0}$)	5 π /5	0	1.48	4	4	4	0.5×10^{-3}
(0, $\ddot{90}$)	5 π /5	anti	1.75	2	8	8	1.2×10^{-3}
(90, $\ddot{-90}$)	5 π /5 4 π /4	syn	2.71	7	1	1	0.7×10^{-3} -14×10^{-3}
(0, $\ddot{0}$)	0	0	3.23	5	5	5
(-90, $\ddot{90}$)	4 π /4 5 π /5	anti	3.52	3	9	9	-11×10^{-3} 1.2×10^{-3}
(0, $\ddot{-90}$)	4 π /4	syn	4.47	8	2	2	-14×10^{-3}
(-90, $\ddot{0}$)	4 π /4	0	5.03	6	6	6	-11×10^{-3}
(-90, $\ddot{-90}$)	2(4 π /4)	syn	6.26	9	3	3	-11×10^{-3} -14×10^{-3}

ΔE_T ; relative to -171.19094 a. u.

에너지항을 모두 안정화시키며 ($4\pi/4$) 구조는 1-전자 및 2-전자에너지를 모두 불안정화시킴을 알 수가 있다. 이에 준하여 $n-\sigma^*$ 상호작용과 함께 n -비결합 상호작용이 각 형태의 상대에너지 순서에 부가적으로 영향을 미칠 것으로 기대된다. ($5\pi/5$) 구조에서는 π -overlap population, p_{ij}^* 가 양의 값으로서 인력(즉, 안정화 효과)으로, ($4\pi/4$) 구조에서는 $P_{ij}^* < 0$ 으로서 반발력(즉, 불안정화 효과)으로 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 탄소로 이루어진 계에서의 P_{ij}^* 의 크기 및 고립 전자쌍을 가지는 질소 원자를 포함

하는 계에서의 P_{ij}^* 크기를 비교하여 봄으로써 전자의 인력($P_{ij}^* \sim 0.6 \times 10^{-3}$)이나 반발력의 크기($p_{ij}^* \sim -11 \times 10^{-3}$) 보다는 후자의 경우에서 (p_{ij}^* 는 각각 1.2×10^{-3} 및 -14×10^{-3}) 확대되어 나타남을 알 수가 있다.

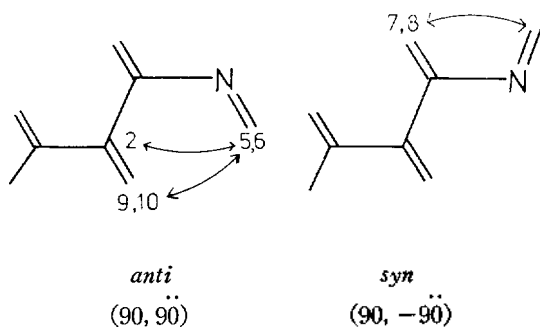
Table 2에서 ($n\pi/m$) 구조가 전체 에너지에 미치는 결보기 기여는 ($5\pi/5$) 구조에 대해서 $-1.75 \pm 0.01 \text{ kcal/mol}$, ($4\pi/4$) 구조에 대해서 $+1.79 \pm 0.01 \text{ kcal/mol}$ 로 계산되었고 ($n-\sigma^*$) 구조에 대해서는 n -부탄에서의 결과³를 이용하여 다음식으로 그 크기를 계산하였다.

$$\begin{array}{ll}
 (n-\sigma^*)_{anti}; & (90, \overset{\cdot\cdot}{0}) + (90, 90) \rightarrow (90, \overset{\cdot\cdot}{90}) + (90, \overset{\cdot\cdot}{0}), & \Delta E = 0.33 \\
 & (0, \overset{\cdot\cdot}{0}) + (0, 90) \rightarrow (0, \overset{\cdot\cdot}{90}) + (0, \overset{\cdot\cdot}{0}), & \Delta E = 0.32 \\
 & \underline{(-90, \overset{\cdot\cdot}{0}) + (-90, 90) \rightarrow (-90, \overset{\cdot\cdot}{90}) + (-90, \overset{\cdot\cdot}{0})} & \underline{\Delta E = 0.31} \\
 & & \Delta E = 0.32 \pm 0.01 \text{ kcal/mol} \\
 (n-\sigma^*)_{syn}; & (90, \overset{\cdot\cdot}{0}) + (90, -90) \rightarrow (90, -\overset{\cdot\cdot}{90}) + (90, \overset{\cdot\cdot}{0}), & \Delta E = -0.59 \\
 & (0, \overset{\cdot\cdot}{0}) + (0, -90) \rightarrow (0, -\overset{\cdot\cdot}{90}) + (0, \overset{\cdot\cdot}{0}), & \Delta E = -0.60 \\
 & \underline{(-90, \overset{\cdot\cdot}{0}) + (-90, -90) \rightarrow (-90, -\overset{\cdot\cdot}{90}) + (-90, \overset{\cdot\cdot}{0})} & \underline{\Delta E = -0.61} \\
 & & \Delta E = -0.60 \pm 0.01 \text{ kcal/mol}
 \end{array}$$

계산 결과를 보면 ($5\pi/5$) 및 ($n-\sigma^*$)_{syn}은 안정화 효과를, ($4\pi/4$) 및 ($n-\sigma^*$)_{anti}는 불안정화 효과를 보이고 있음을 알 수가 있다. 여기서 ($n-\sigma^*$)_{anti}가 1-전자항을 안정화시킴에도 불구하고 전체에너지에 불안정하게 기여하는 이유는 핵간 반발력 V_{nn} 이 더 큰 정도로 불안정화되기 때문이다. 예컨대 *anti* 형과 *syn* 형사이의 핵간 반발력 V_{nn} 값의 차이를 나타내는 ($90, 90$) 형과 ($90, -90$) 형 사이의 ΔV_{nn} 을 구하기 위하여 다음 식을 사용하였다.

$$\Delta V_{nn} = \Delta \left[\sum_{i=5} Z_i Z_H / R_{i5} + \sum_{i=6} Z_i Z_H / R_{i6} \right] = 1.18 \text{ a. u.}$$

($Z_H=1, Z_C=6, Z_N=7$)



즉 *anti* 형이 *syn* 형 보다 1.18a.u. 만큼 핵간 반발력이 크며 이의 주요인은 ($90, 90$) 형의 $H_{5,6}-C_2$ 및 $H_{5,6}-H_{9,10}$ 간의 핵간 반발과 ($90, -90$) 형의 $H_{5,6}-H_{7,8}$ 간의 핵간 반발의 차이로 주어진다. 이 때의 V_{nn} 의 차이는 4.40a.u.이며 ($90, 90$)에서의 $H_{5,6}-C_2$ 간의 핵간 반발에너지의 차이는 4.58 a.u.로서 대부분이 $H_{5,6}-C_2$ 간의 반발에너지에 기인하는 것으로 예측할 수 있다. ($90, 90$) 및 ($90, -90$) 형 이외의 다른 경우에서도 마찬가지로의 결과를 확인할 수 있었다. 이처럼 ($n-\sigma^*$)_{anti} 상호작용이 결보기 효과로서 전체에너지에는 불안정하게 기여하지만 $H_{5,6}-C_2$ 간의 반발을 제외시킨 순수한 ($n-\sigma^*$)_{anti} 효과는 ($n-\sigma^*$)_{syn} 효과보다 훨씬 큰 안정화 효과를 가질 것이며 이 효과를 살펴보기 위하여 Fig. 1에 electron density 및 bond population을 보였다. N_4 의 하전은 $syn > anti$ 이고 C_2 의 하전은 $syn < anti$ 이므로 *anti* 구조의 경우에서 고립 전자쌍에 의한 $n-\sigma^*$ 상호작용이 유리하며 또한 $P_{23}(syn) > P_{23}(anti)$, $P_{34}(anti) > P_{34}(syn)$ 의 bond population을 비교함으로써 ($n-\sigma^*$)_{anti} 효과가 ($n-\sigma^*$)_{syn} 효과보다 크다는 것을 확인할 수 있다. ($n-\sigma^*$)_{anti}에 대해

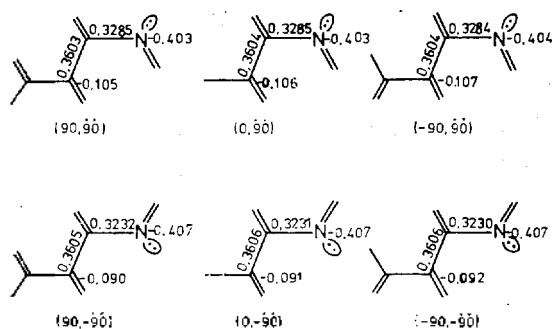


Fig. 1. Electron densities and bond populations for the *n*-propylamine.

서 정전기적 입체효과가 강하게 작용하여 전체 에너지를 불안정하게 하여 주는 결과는 *n*-알킬 라디칼의 결과와 일치하고 있다.³

또한 Table 3의 σ 및 π 전자에 대한 1-전자에너지를 보면 Brunck 및 Weinhold의 결과⁸와 마찬가지로 σ - σ^* 효과가 π -NBI 보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 또한 vicinal bond-antibond 가 서로 antiperiplanar 한 것이 synperiplanar 한 것보다 더 큰 상호작용을 하며 디라디칼에서 이러한 효과가 더욱 크다. 그리고 $(5\pi/5)$ 구조는 항상 $(\sigma$ - $\sigma^*)_{anti}$ 구조를 수반하고 $(4\pi/4)$ 구조는 항상 $(\sigma$ - $\sigma^*)_{syn}$ 구조를 수반하므로 형태의 안정화 및 불안정화 효과에 이 두가지 구조가 상호보강적으로 작용함을 알 수 있다.

(2) *n*-프로필아민 라디칼: 이에 대한 계산 결과는 Table 4와 같다. 이 경우의 π -NBI 및 n - σ^* 상호작용도 *n*-프로필아민과 유사한 결보기 부가 관계를 가지며 $(n$ - $\sigma^*)_{anti}$ 구조는 항상 $(5\pi/5)$ 구조를 수반하고 1-전자에너지를 낮추므로 전체 에너지의 순서는 1-전자에너지의 순서와 거의 비례한다. $(n$ - $\sigma^*)_{anti}$ 에서의 핵간 반발력도 $H_{5,6}$

Table 3. 1-Electron energy components for π - and σ -electrons.

	$2\Delta\sum E_i$	$2\Delta\sum E_i$	ΔV_{nn}
(90, 90)	0.0	0.0	20.0
(-90, 90)	3.5	9.9	0.0
(90, -90)	27.5	89.6	412.2
(-90, -90)	31.5	98.3	391.9

(in kcal/mol.)

-C₂형의 핵간 반발을 주요인으로 하여 큰 값을 보이고 있음을 Table 4로 부터 살펴볼 수 있다. P_{ij} 값을 보면 라디칼의 경우에서 보다 고립 전자쌍에서 인력 및 반발력이 확대되어 나타나는 것을 알 수 있으며 이러한 현상이 *anti*: (고립 전자쌍)형의 1-전자에너지를 *anti*: (라디칼)형의 1-전자에너지 보다 안정하게, 또한 *syn*: 형의 1-전자에너지를 *syn*: 형의 1-전자에너지 보다 불안정하게 나타내도록 하는 것으로 예상된다. *n*-프로필아민 라디칼의 경우 *n*-프로필아민과 다른 성질을 가지는 또 하나의 부가적인 효과는 through-bond coupling 효과이다.⁵ 라디칼과 고립 전자쌍의 상호작용으로 에너지가 높은 에너지 준위와 낮은 에너지 준위로 나뉘게 될 때 일어나는 coupling 에너지(δE)는 아민 라디칼과 같은 3-전자계에 대해서는 $\delta E = \Delta E_k - 2\Delta E_l$ 로 주어질 것이므로 (Fig. 2) 4-전자계나 삼중항 2-전자계의 경우에서 보다는 안정한 쪽으로 기여할 것이다.

Table 2 및 4로부터 coupling 에너지를 구해 보면 다음과 같다.

Table 4. Relative energies and overlap populations for *n*-propylamine radical.

conformations	π -NBI	$(n$ - $\sigma^*)$ interaction	ΔE_T kcal/mol	order of stability			P_{ij}^7
				$2\sum E_i$	V_{nn}	V_{ca}	
(90, 90)	$2(5\pi/5)$	<i>anti</i> : <i>anti</i> :	0	1	9	9	0.5×10^{-3} 1.2×10^{-3}
(0, 90)	$5\pi/5$	<i>anti</i> :	1.24	2	8	8	1.2×10^{-3}
(90, 0)	$5\pi/5$	<i>anti</i> :	1.70	4	7	7	0.5×10^{-3}
(-90, 90)	$4\pi/4$ $5\pi/5$	<i>syn</i> : <i>anti</i> :	2.11	3	6	5	-7.0×10^{-3} 1.3×10^{-3}
(0, 0)	0	0	2.77	5	4	6
(90, -90)	$5\pi/5$ $4\pi/4$	<i>anti</i> : <i>syn</i> :	2.78	7	5	4	0.6×10^{-3} -14×10^{-3}
(-90, 0)	$4\pi/\pi$	<i>syn</i> :	3.63	6	2	3	-7.1×10^{-3}
(0, -90)	$4\pi/4$	<i>syn</i> :	3.82	8	3	2	-14×10^{-3}
(-90, -90)	$2(4\pi/4)$	<i>syn</i> : <i>syn</i> :	4.73	9	1	1	-7.0×10^{-3} -14×10^{-3}

ΔE_T ; relative to -170.54012 a. u.

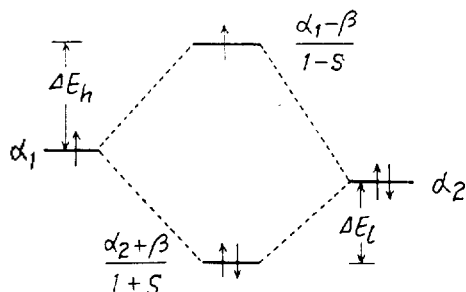


Fig. 2. Three-electron coupling energy⁹; isolated atomic energy levels are chosen to be arbitrary. α_1 and α_2 are the energies associated with having the electron localized on the C· and N·, respectively.

(anti-anti) coupling;

$$(90, 0) + (90, 90) = (90, 90) + (90, 90),$$

$$\delta(\Delta E) = -0.22 \text{ kcal/mol}$$

(syn-syn) coupling;

$$(-90, 90) + (-90, -90) = (-90, -90)$$

$$+ (-90, 0), \delta(\Delta E) = -0.13 \text{ kcal/mol}$$

syn-및 anti-coupling에 대한 결과는 모두 안정화 효과를 주며 Fig. 2로부터 예측한 바와 같다. 또한 anti-coupling은 syn-coupling보다 유리한데 이것은 일반적으로 antiperiplanar $n-\sigma^*$ overlap이 synperiplanar $n-\sigma^*$ overlap보다 크다는 사실과 부합된다. Fig. 3에 bond population 및 electron density를 나타내었으며 모두 $(n-\sigma^*)_{anti}$ 효과가 $(n-\sigma^*)_{syn}$ 효과보다 유리하다

Table 5. Relative energies and overlap populations for trans-ethylene diamine.

conformations	π -NBI	$(n-\sigma^*)$ interaction	ΔE_T kcal/mol	order of stability			P_{ij}^r
				$2E_i$	V_{nn}	V_{ee}	
(90, 90)	2(5 π /5)	2(anti)	0	1	6	6	1.2×10^{-3} 1.2×10^{-3}
(90, 0)	5 π /5	anti	1.38	2	5	5	1.1×10^{-3}
(-90, 0)	4 π /4 5 π /5	syn anti	2.50	4	3	3	-14×10^{-3} 1.3×10^{-3}
(0, 0)	0	0	3.25	3	4	4
(-90, 0)	4 π / π	syn	3.85	5	2	2	-14×10^{-3}
(-90, -90)	2(4 π /4)	2(syn)	4.44	6	1	1	-14×10^{-3} -14×10^{-3}

ΔE_T ; relative to -186.91639 a.u.

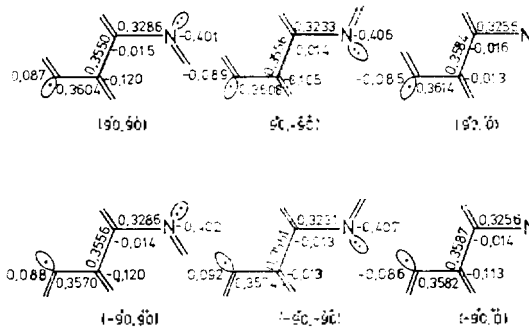


Fig. 3. Electron densities and bond populations for the n-propylamine radical.

는 증거를 보이고 있다. 또한 coupling이 존재하는 경우의 P_{23} 값은 coupling이 존재하지 않는 경우의 P_{23} 값보다 작으며 양단의 고립쌍전자에 의한 $n-\sigma^*$ 효과가 부가적으로 작용함을 시사하여 주고 있다. 그리고 C_2 및 C_3 의 하전을 보면 어느 경우에서나 C_2 의 음하전이 C_3 의 음하전 보다 큰 것으로 보아 고립 전자쌍이 라디칼 보다 더 강한 전자공여기로서 더 큰 through-bond 상호작용을 하는 것임을 알 수가 있다. 따라서 $n-\sigma^*$ 상호작용은 anti->anti->syn->syn의 순서이며 syn-보다 syn:의 1-전자에너지가 감소하는 것은 고립 전자쌍의 (4 π /4)구조의 1-전자 불안정화 기여가 라디칼의 (4 π /4)구조의 경우에서 보다 더 크기 때문이다.

n -프로필아민 라디칼의 안정화에 미치는 영향은 이상과 같이 여러가지 상호작용으로 이루어지지만 이중 가장 중요한 기여는 프로필아민에서와 같이 (5 π /5) 구조의 1-및 2-전자 안정화 효과와 anti구조가 가지는 1-전자 안정화 효과이다. 이 경우에서도 전체적인 $(n-\sigma^*)_{anti}$ 의 기여는 불안정한 것이지만 anti구조가 (5 π /5) 구조를 수반함으로써 전체에너지 순서는 1-전자 에너지 의존성을 갖는다.

(3) trans-에틸렌 디아민: 계산 결과는 Table 5와 같다. 이 경우에서도 (90, 90)형이 가장 안정하고 (-90, -90)형이 가장 불안정하며 전체적인 에너지 순서는 (5 π /5)구조와 $(n-\sigma^*)_{anti}$ 상호작용을 가지는 구조의 안정성을 보이고 있다. 또한 전체에너지 순서는 주로 1-전자에너지에

의존하는 성향을 보이고 있다. 이상의 결과는 아민 및 아민 라디칼에서의 논의와 동일하다. 그러나 이 경우에서의 through-space coupling은 4개의 전자가 관여함으로써 coupling 에너지는 삼중항 이라디칼계에서와 마찬가지로 불안정화 요인으로 작용할 것이다. through-space coupling 에너지 δE 는 α 를 임의의 기준점 0으로 취하고 계산하면 (Fig. 2 참조), $\delta E = 2(\Delta E_h) - 2(\Delta E_l) = \frac{-2\beta}{1-S} + \frac{2\beta}{1+S} = \frac{-4\beta S}{1-S^2} \approx \frac{4kS^2}{1-S^2}$ 이 된다 (β 와 S 는 반대 부호이고 β 는 S 에 비례하므로). 따라서 $\delta E > 0$ 이 되므로 전체적으로 에너지 감소가 초래되며 디아민의 경우 불안정화의 coupling 에너지가 기대될 것이고 삼중항 이라디칼계에서 보다 계수 4만큼 그 크기가 더욱 증가될 것이다.

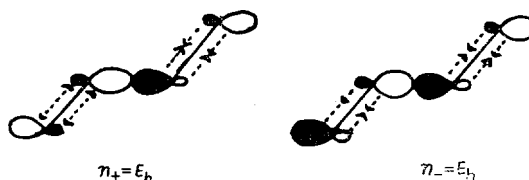
orbital interaction through N bonds (OIT-N-B)¹⁰는 전보¹에서 논의한대로 $n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 + n_2)$ 및 $n_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 - n_2)$ 중 하나를 낮은 에너지 준위 E_l 로 나머지 하나를 높은 에너지 준위 E_h 로 갈라지게 한다. 이때 splitting energy ΔE_{sp} 는 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta E_{sp} \approx \frac{\frac{1}{2} \langle n_1 \pm n_2 | H | \sigma^* \rangle^2}{E_{\sigma^*} - E_n} = \frac{\frac{1}{2} (H_{1\sigma^*} \pm H_{2\sigma^*})^2}{\delta E} \approx \frac{k^2}{\delta E} \cdot \frac{1}{2} (S_1 \pm S_2)^2 \quad (1)$$

즉 S_1 과 S_2 는 크기는 같지만 부호가 같을 수도 상반될 수도 있기 때문에 부호에 따라 다음 두 가지의 경우를 준다.

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2x, & S_1 = S_2 \text{ 일 때} \\ &= 0, & S_1 = -S_2 \text{ 일 때} \end{aligned}$$

여기서 $x = k^2/\delta E$ 이다. 따라서 $S_1 = S_2$ 일 때 $2x$ 만큼의 안정화가 일어나고 이 때가 E_l 이며 $S_1 = -S_2$ 일 때는 안정화가 0이고 이 때가 E_h 이다. 즉 $\Delta E_{sp} = 2x$ 가 된다. 이것은 바로 한개의 $n-\sigma^*$ 상호작용 에너지(x)의 두배에 해당된다. through-space 상호작용에서는 항상 n_+ 가 E_l 이었으나 OIT-N-B에서는 n_- 가 E_l 로 된다. 이것은 간단한 orbital pattern의 overlap을 고려하여 $S_1 = S_2$ 일 때가 n_- 일 때임을 보아 확인된다.



ΔE_{sp} 및 δE 는 모두 S 에 비례하는 양이므로 ΔE 를 δE 의 척도로 삼을 수 있다. ΔE_{sp} 를 계산해 보면 $(90, 90)$ 형에서 42.5 kcal/mol , $(-90, 90)$ 형에서 27.0 kcal/mol , $(-90, 90)$ 형에서 19.8 kcal/mol 의 결과를 얻을 수 있고 이 경우 반대칭 준위의 에너지가 대칭 준위의 에너지보다 안정하였으므로 $n-\sigma^*$ orbital interaction scheme 및 Hoffmann 등의 결과¹²와 부합된다. 이 결과로부터 coupling은 $(90, 90) > (90, -90) > (-90, -90)$ 의 순서임을 알 수가 있으며 앞서의 n -프로필아민 라디칼에서와 마찬가지로 결과였다. Fig. 4에 $n-\sigma^*$ 상호작용에 관한 논의로서 bond population 및 electron density를 보였고 *anti* 효과가 *syn* 효과보다 유리한 결과를 보여 주고 있다.

(4) *cis*-에틸렌 디아민: 계산 결과를 Table 6에 요약하였다. *cis*-에틸렌 디아민에서는 다른 경우에서와 같이 $(n\pi/m)$ 구조가 부가적으로 명확하게 분리되지 않고 여러 종류의 $(n\pi/m)$ 구조가 복합적으로 나타난다. 또한 $n-\sigma^*$ 상호작용과 $\pi-$

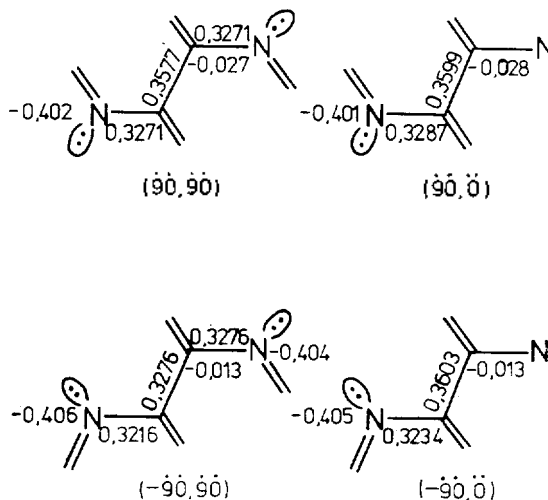


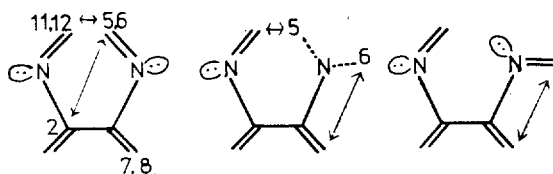
Fig. 4 Electron densities and bond populations for the *trans*-ethylenediamine.

Table 6. Relative energies and overlap populations for *cis*-ethylene diamine.

Conformations	$(n-\sigma^*)$ interaction	ΔE_T kcal/mol	order of stability		
			$2\Sigma E_i$	V_{nn}	$V_{\sigma\sigma}$
(90, 90)	<i>anti</i> <i>syn</i>	0	3	3	3
(0, 90)	<i>syn</i>	1.38	4	2	2
(90, -90)	2(<i>anti</i>)	5.13	1	5	5
(90, 0)	<i>anti</i>	6.72	2	4	4
(-90, -90)	2(<i>syn</i>)	8.54	5	1	1

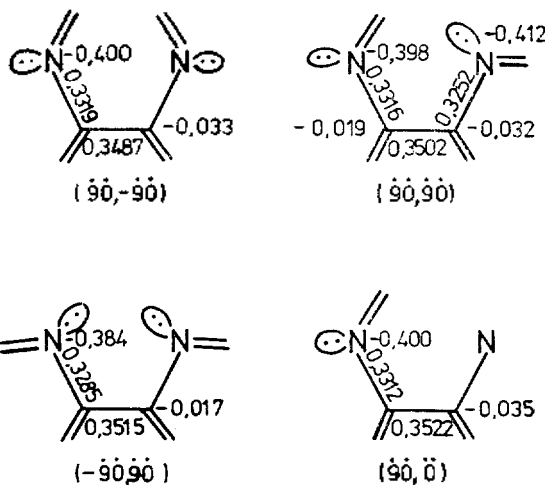
 ΔE_T ; relative to -186.90570 a. u.

NBI도 서로 병행하지도 않으므로 1-전자에너지에 대한 의존성도 보이지 않는다. 따라서 π -NBI가 구조의 안정화에 미치는 영향을 분리하여 고찰하기는 어렵다. 그러나 $n-\sigma^*$ 상호작용이 1-전자 및 2-전자에너지항에 미치는 영향은 어느 경우에서나 동일하다. 또한 $(n-\sigma^*)_{anti}$ 구조가 가지는 핵간 반발에너지도 앞서의 경우와 동일하지만 그 효과는 더 크리라고 기대된다. *anti*→*syn* 변화에 따른 핵간 반발에너지 순서는 다음과 같다(a. u. 단위).



	2 <i>anti</i> (90, -90)	<i>anti</i> (90, 0)	<i>anti, syn</i> (90, 90)
$(\Delta V_{nn})_{tot}$	2.79	2.04	0.0
$(\Delta V_{nn})_{dash}$	4.80	1.52	0.0
$(\Delta V_{nn})_{H_{5,6}-C_2}$	4.58	1.83	0.0

이로부터 *syn*→*anti* 변화에 따른 ΔV_{nn} 도 주로 $H_{5,6}-C_2$ 간의 반발력에 의존함을 알 수 있다. 또한 *cis* 형에서도 *trans* 형에서와 마찬가지로 불안정화 coupling 효과가 기대되며 ΔE_{sp} 는 계산 결과 (90, -90)형에서 4.5kcal/mol로서 반대칭 준위(A)가 안정하며 (-90, 90)형에서는 9.0kcal/mol로서 대칭 준위(S)의 에너지가 안정한 준위였다. (-90, 90)형에서 S 준위가 낮아지는 현상

Fig. 5. Electron densities and bond populations for the *cis*-ethylene diamine.

은 비결합 궤도함수의 큰 lobe가 모두 안쪽으로 향하여져 있어서 [Fig. 5의 (-90, 90)형 참조] through-space coupling이 강하게 일어나고 있음을 시사하며 양의 겹침에 의해서 에너지가 안정화된다는 Hoffmann 등의 결과와 일치한 것이다¹⁴. Fig. 5에 몇가지 *cis*-디아민형태에 대한 electron density 및 bond population을 보였다. Fig. 5의 결과도 $(n-\sigma^*)_{anti}$ 가 $(n-\sigma^*)_{syn}$ 보다 유리함을 보이고 있다. 결론적으로 입체효과가 크게 나타나는 *cis*-에틸렌 디아민의 경우에는 π -NBI의 효과를 살펴보기 어렵지만 $(n-\sigma^*)$ 상호작용의 해석 결과는 모든 경우에서와 동일하였을 뿐만 아니라 삼중항 이라디칼계의 결과³와도 동일하였다.

6. 결 론

아민 화합물에 대한 STO-3G 수준 계산에서 얻은 결과는 다음과 같다.

(1) $(m\pi/n)$ 구조 및 $(n-\sigma^*)$ 구조가 형태의 안정화에 미치는 효과는 알킬 화합물에서와 동일하게 부가적 관계를 가진다.

(2) 입체효과가 큰 *cis*-에틸렌 디아민을 제외하고는 $(5\pi/5)$ 구조와 $(\pi-\sigma^*)_{anti}$ 구조는 서로 병행하여 나타나며 그 결과 전체에너지 순서는 1-전자에너지에 의존한다.

(3) 프로필아민 라디칼은 3-전자 안정화 coupling 효과를 보이며 에틸렌 디아민은 4-전자 불안정화 coupling 에너지를 보인다. 또한 *cis*-에틸렌 디아민의 $(-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}})$ 형에서는 강력한 through-space coupling 효과가 작용함을 밝혔다.

이상과 같은 전자적 상호작용으로 기하학적 형태체의 안정화를 논의할 수 있음을 보였다.

본 연구는 문교부와 한국 이론 물리 및 화학 연구회의 지원으로 수행되었음에 이에 감사하는 바이다.

REFERENCES

1. Part 14: I. Lee, Y. G. Cheun, and K. Yang, preceding paper in the series, In press.
2. For a review, see N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates and F. Bernardi, "Structural Theory of Organic Chemistry", Topics in Current Chemistry, **70**, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
3. I. Lee and Y. G. Cheun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, In press.
4. "Interatomic Distances" (1958) and "Interatomic Distances Supplement" (1965), Chemical Society, London.
5. W. T. Borden and E. R. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 5409 (1980).
6. The double dot notation in $(90, 90)$ form indicates the lone pair on the nitrogen.
7. The general discussion for $(m\pi/n)$ structure is introduced in the following paper: I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 1 (1980).
8. F. Weinhold and T. K. Brunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3745 (1976); T. K. Brunck and F. Weinhold, *ibid.*, **98**, 4392 (1976).
9. For a treatment of the elementary theory leading to these equations, see A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1961.
10. M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, R. S. Brown and K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5575 (1981).
11. R. Hoffmann, A. Imamura and W. J. Hehr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1499 (1968).
12. I. Lee, *Bull. Inst. Basic Sci. (Inha Univ.)*, **3**, In Press.