

분자궤도론에 의한 반응성 결정(제32보). 3-부테노산의 기체상 탈탄산반응에 미치는 치환기 효과의 분자궤도론적 연구

趙正基 · 李益春[†] · 吳赫根* · 趙仁浩*

인하대학교 이과대학 화학과

*전북대학교 자연과학대학 화학과

(1984. 1. 12 접수)

Determination of Reactivity by MO Theory (Part 32).
 MO Studies of Substituent Effects on the Gas-Phase
 Decarboxylation¹ of But-3-enoic Acid

Jeoung Ki Cho, Ikchoon Lee[†], Hyuck Keun Oh* and In Ho Cho*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

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

(Received January 12, 1984)

요약. but-3-enoic acid의 retro-ene 탈탄산 반응에 있어서 그 반응성에 대한 β -치환기 효과를 이론적으로 연구하였다. 그 결과 전하 효과에서, 실험에서의 치환체에 의한 π -전자 전달만이 관여되는 것이 아니라, CH_3 -치환같은 경우는 편극 효과도 상당히 관여됨을 알 수 있었다. 그러나 이들 반응성을 전하 효과로만 결정지을 수 없으며, HOMO와 LUMO 간의 에너지 간격이 또한 반응성에 크게 영향을 미친다. 결과적으로, 일반적으로 논하는 치환체의 π -전자 주개 능력이 클수록 반응이 빨라진다는 사실에는 변함이 없었다.

ABSTRACT. β -Substituent effect on the reactivity of retro-ene decarboxylation of but-3-enoic acid was investigated theoretically. It was found that charge effect is important not only through π -electron transfer as has been claimed to rationalize experimental results but also through polarization as found for the CH_3 substituent. The reactivity was not determined by the charge effect alone but the HOMO-LUMO energy gap was also found to affect the reactivity. In general it was confirmed that the greater the π -electron donating power of the substituent, the greater is the reactivity.

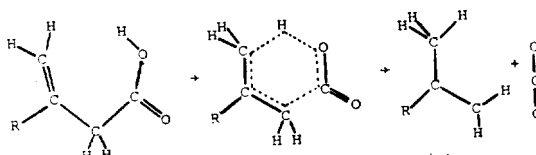
1. 서 론

β -치환된 but-3-enoic acid는 다음과 같이 프로펜 유도체와 CO_2 로 분해한다.²(Scheme 1)

but-3-enoic acid의 분해반응에 관해서는 실험^{2,3}과 이론^{1,4}으로 이미 많이 연구되어 있다.

α -, β - 그리고 γ -치환에 관한 실험적 결과를 살펴보면 β -치환의 경우가 전자 효과에 있어서 가장

크게 작용하는 반면 입체 효과에서는 가장 작게



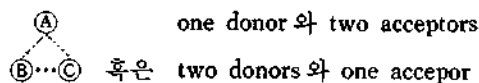
$R = \text{CF}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$
 Scheme 1

작용한다. β -치환에서 속도증가의 순서는 $\text{CF}_3 < \text{H} < \text{Cl} < \text{CH}_3$ 이었는데, 구조에서 특징적인 6각고리 구조를 이루므로 반응과정을 통해 입체 효과에 의한 큰 영향을 받지 않게 된다. 이들 치환체에 대한 반응성을, 실험에서, CF_3 는 π -전자 받기, Cl 은 π -콘쥬게이션 그리고 CH_3 는 π -전자 주기로 설명하였다.^{2,3}

본 연구에서는 이와 같은 치환기들의 효과를 이론적으로 고찰하였으며, 이들 반응성을 설명하는데, 위와 같은 전하 효과⁵에서는 유발효과와 콘쥬게이션 효과에 관련되는 π -전자 전달 그리고 편극 효과를 고려하였다. 그러나 Cl -치환의 경우는 이러한 효과로만은 설명할 수 없고, HOMO AO 계수와 에너지 준위를 계산해 본 결과 에너지 간격^{5a, d, 6}에 따르는 반응성의 차이로서 보충설명할 수 있었다.

2. 이론 및 방법

본 연구에서 다룬 반응은 대칭성이 아주 부족하여 대칭성으로 불리한 반응인 경우이어서 실험결과를 MO 이론적으로 설명하기 위해 3-계제도 상호작용⁷을 고찰하였다.



즉 한 분자를 세 조각으로 나누어 HOMO(A), HOMO(B) 그리고 LUMO(C)가 상호작용하는 계와 LUMO(A), LUMO(B) 그리고 HOMO(C)가 상호작용하는 계로 나눌 수 있는데 HOMO-HOMO 간에는 불안정화 상호작용으로써 out-of-phase interaction을 하겠고 그의 HOMO-LUMO 그리고 LUMO-LUMO 간에는 안정화 상호작용으로써 in-phase interaction을 한다. Fig. 1에 주요한 전자배열과 계도중첩 상관계를 나타내었다. 이러한 고찰로부터 본 연구에서의 치환된 but-3-enoic acid가 안정화 상호작용을 하기 위한 계도중첩 형태를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서, 반응에 중요한 전자는 H_1-O_1 MO와 관련된 σ -전자, 그리고 $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$ MO와 관련된 π -전자이다. 본 연구에서는 이 계에 대하여 CNDO/2 방법⁸으로 반응중심인 C_γ 에 대한 치환체 R의

영향을 명확하게 보기 위하여, HOMO 부분을 LUMO 부분과 나누어 하나의 조각^{9,10}으로써 계산하였다. 반응성을 결정해 주는 요인만을 비교하면, 그 경향성에 있어서는 조각들로 나누지 않았을 때와 같게 나타났다. 본 반응에서 고찰한 치환체는 $\text{R}=\text{H}$, CF_3 , CH_3 , Cl 이며 각각의 분자구조는 MINDO/3 방법으로 최적화된 것을 이용하였다. $\text{R}=\text{CH}_3$ 인 경우, 유사 π -계 구조¹¹로써 콘쥬게이션을 이룬다(Fig. 3).

C_γ -위치에 미치는 R의 영향을 고려하는데 있어서 반응성을 결정지을 수 있는 요인들을 다음과 같이 고찰해 볼 수 있다.

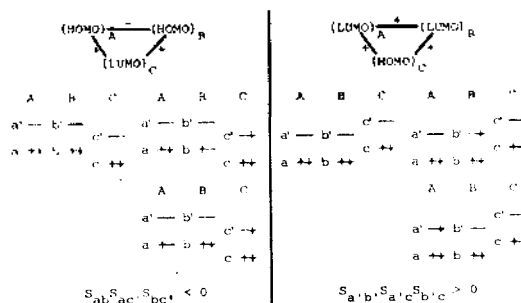


Fig. 1. The orbital interactions in three systems: the most important combinations of electron configurations and the conditions for stabilization.

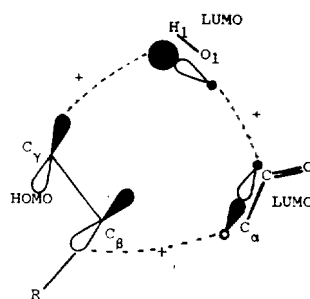


Fig. 2. The orbital phase relation for the stabilizing interaction, in the decarboxylation of β -, γ -unsaturated carboxylic acid.

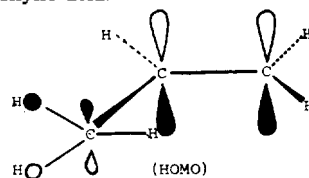


Fig. 3. Orbital pattern of methyl substituted HOMO fragment.

1. 전하⁵ $\left\{ \begin{array}{l} \pi\text{-전자 전달} \\ \pi\text{-전자 편극} \end{array} \right.$
2. HOMO AO의 계수¹²
3. HOMO-LUMO 에너지 간격^{5a,6}

전하는 친핵성의 척도가 되며, AO 계수는 O₁-H₁ LUMO와의 중첩 정도에 의한 안정화 상호작용의 척도가 된다. 또한 점유(highest occupied) 그리고 비점유(lowest unoccupied) 궤도간의 상호작용으로부터 얻어지는 안정화 에너지(S.E.)로써 반응성을 예측할 수 있다. 이 경우 두 에너지 준위간의 간격이 작을수록 유리하게 반응이 진행된다(Fig. 4). B-조각의 경우, A-보다, X-조각에 가까우므로 상대적으로 안정화 에너지가 크겠으므로 반응성이 커진다.

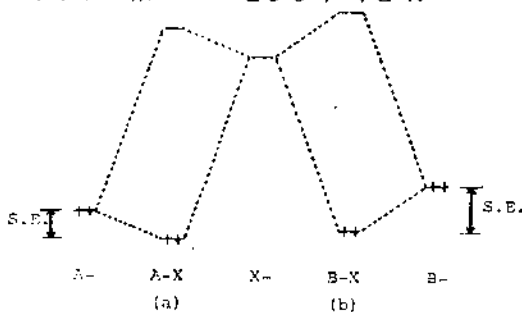


Fig. 4. MO diagram showing the relative stabilization produced by interaction (a) and (b).

3. 결과 및 검토

Table 1. The π -electron densities and HOMO AO's coefficients for various substituents

Substituent	Method	π -Electron Density		HOMO AO's Coefficient
		$C_{\beta}+C_{\gamma}$	C_{γ}	
CF ₃	CNDO/2	1.9882	0.9353	0.6453
	MINDO/3		0.8706	
H	CNDO/2	2.0000	1.0000	0.7010
Cl	CNDO/2	1.9810	0.9778	0.4025
	MINDO/3		1.0655	
F	CNDO/2		1.0595	
CH ₃	CNDO/2	2.0188	1.0435	0.6590

(A) 전하 효과. 본 연구에서 다른 1,5-hydrogen shift에 의한 제거반응의 궤도 형태는 물론 바닥상태 분자의 구조에서, -O₁-H₁의 σ 궤도가 -C _{β} =C _{γ} 의 π 궤도에 겹치어 쉽게 반응이

진행될 수 있음을 보인다. 때문에 전하 효과(σ 와 π 전자 효과)에 의한 반응성에 관계되는 것은 π -유발효과, π -전주게이션 효과 그리고 π -편극효과 등이다. 각 치환체에 대한 π -전자 밀도를 Table 1에 나타내었다.

(i) π -전자 전달: 이 효과는 치환기와 γ -C 사이에 전자이동이 생기는 것으로써, C _{γ} 의 π -전자 밀도가 감소했다면 전체(C _{β} +C _{γ})의 π -밀도로 보았을 때 그만큼 감소하여 치환기로 전자를 빼앗긴다. 각 치환체들의 것을 살펴볼 때 Cl인 경우 이 효과가 잘 나타남을 보인다(Fig. 5).

(ii) π -전자 편극: 이 효과는 치환기의 영향으로 β -C와 γ -C 사이에 전자이동이 생기는 것으로, C _{γ} 의 π -전자 밀도가 어떻게 변화하더라도 전체(C _{β} +C _{γ})의 π -밀도의 변화는 거의 나타나지 않는다. CH₃와 CF₃ 치환체에 대하여 이 효과가 크게 나타난다(Fig. 6).

(iii) 궤도의 영향: 보통의 지식으로 CH₃는 전자 주기 기이고 CF₃와 Cl은 전자 받기 기이기 때문에 앞의 결과가 맞는 것으로 예측될 수 있는데, Cl의 경우 p _{π} -고립 전자쌍이 있기 때문에 π -전자 주기 기가 된다. 이 π -궤도는 뒤에서 언급될 궤도간 상호작용에서 중요하다. Cl-의 π -밀도를 보면 1.9756으로 상당히 감소했음을 보여준다. 그럼에도 불구하고 전자받기 기로

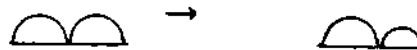


Fig. 5. The changes of electron configuration and electron density by Cl-.



Fig. 6. The changes of electron configuration and electron density by CH₃- and CF₃- respectively.

작용한 것은 낮은 에너지의 빈 d-궤도의 영향 때문이라 생각된다. (Fig. 7) 즉 C=C π -궤도와 같은 방향으로 있는 d-궤도로 전자가 이동하는 현상이다. 다른 예로, Cl-과 같이 낮은 에너지의 빈 d-궤도를 가진 S- 역시 같은 효과를 가진다. 반면 Cl-처럼 강한 전기음성기이지만 낮은 에너지의 빈 d-궤도가 없는 F-치환체에서는 C_r의 π -전자 밀도가 증가하였음을 알 수 있다.

(iv) 계산방법에 의한 차이: MINDO/13 방법에서는 기본조에 d-궤도를 포함하지 않는다. 그러므로 이 방법으로는 d-궤도의 영향이 나타나지 않게 된다. 실제 계산 예를 들면 S-치환의 경우 MINDO/3 계산에서 C_r의 π -전자 밀도가 크게 증가하였는데 이는 S-의 π -전자의 기여만 나타나고 d-궤도의 영향은 나타나지 않은 것이다. 반면 CF₃-치환의 경우는 d-궤도의 기여가 중요치 않으므로 CNDO/2 방법이나 MINDO/13 방법 둘 다 같은 경향을 보인다.

이러한 전하 효과로부터 반응성의 순서 즉 친핵성을 증가시키는 순서는 CF₃<Cl<H<CH₃로 증가하는 것으로 나타나는데, 이들의 반응을 전하 지배반응으로 생각했을 때 Cl-치환체의 경우는 실험결과와 일치하지 않는다.

(B) HOMO의 AO 계수. 이들에 대한 Table 1의 자료로부터 반응성의 순서는 Cl<CF₃<CH₃<H로 증가하는데, 이것은 실험결과와 전혀 다른 경향이다.

(C) HOMO-LUMO 에너지 간격. 전자 주기기에 의한 C _{β} =C _{γ} π -HOMO 준위의 증가로 O₁-H₁ LUMO 준위와의 에너지 간격이 좁아져서 반응성이 증가하고 전자 받기 기에 의한 C=C π -HOMO 준위의 감소로 O-H LUMO 준위와의

에너지 간격이 커져서 반응성이 떨어진다 (Fig. 8). Cl-은 전자 받기 기로써 d-궤도와 C=C π -궤도간의 2전자 안정화가 예측되나, Cl-의 π -궤도와 C=C π -궤도간의 4전자 불안정화¹⁰에 의하여 R-C=C의 π -HOMO 준위가 상승하는 효과가 더욱 크게 기여된다 (Fig. 9). 이렇게 불안정화된 HOMO와 H₁-O₁의 LUMO와 반응을 하여 제거반응이 일어나게 되는데, 두 MO사이의 에너지 간격이 작을수록 2전자 안정화¹⁰ 정도가 크게 기여하겠으므로 유리한 반응이 된다. O₁-H₁ LUMO도 치환기에 따라서 영향을 받겠지만 크게 중요하지 않다¹³. 또 한편

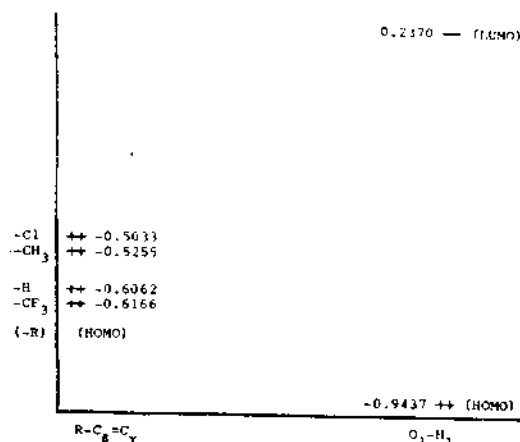


Fig. 8. The HOMO levels for substituted (R) ethylenes and the FMO levels for O-H.

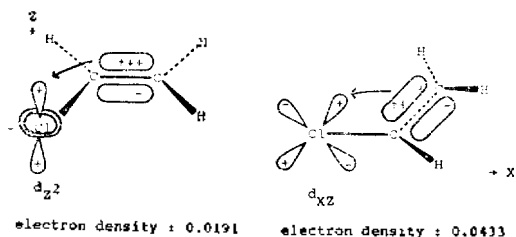


Fig. 7. d-Orbital distributions of the Cl- in Cl-C.

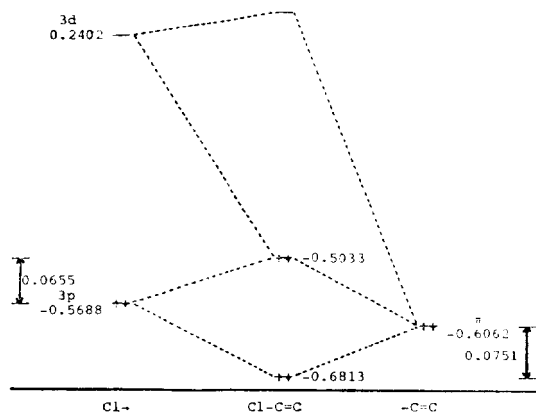


Fig. 9. The orbital interaction scheme between FMOs of Cl- and -C=C π -HOMO.

에너지 간격이 상당히 큰 경우는 R=C=C HO-MO와 O-H HOMO 간의 차이가 상당히 작기 때문에, 이들에 의한 4 전자 불안정화 상호작용이 일어나 에너지 상승효과를 가져다 주기 때문에 불리하다. 이는 Cl-치환체에 의한 Cl-C=C의 MO 형성의 경우와 반대 효과이다.

이러한 결과로부터 속도증가의 순서는 $CF_3 < H < CH_3 < Cl$ 이 되는데 이들 반응을 에너지 간격 지배반응이라고 했을때 Cl 역시 실험결과와 일치하지 않는다.

이러한 치환체에 대한 다른 많은 액상실험¹⁴에서는 본 연구에서의 전하 지배반응에서와 같은 경향성을 보이는데, 용액상에서는 전하에 의한 친핵성 기여가 크게 중요하기 때문이다. 그러나 본 연구에서의 기체상반응에 대한 것을, 실험결과와 비교해 볼 때, 전하 효과와 에너지 간격에 의한 영향을 함께 고려함으로써 일치된 경향을 설명할 수 있다. 즉, 액상반응에서와 달리 기상반응에서도 전하 효과가 중요하며 아울러 궤도 상호작용에 의한 혼성 정도가 크게 중요함을 의미한다.

반응	반응성
액상반응	$CH_3 > H > Cl > CF_3$
전하 지배	$CH_3 > H > Cl > CF_3$
궤도 지배	$Cl > CH_3 > H > CF_3$
기상반응	$CH_3 > Cl > H > CF_3$

본 연구는 문교부와 한국 이론물리 및 화학연구회의 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 감사할 드린다.

인용문헌

1. I. Lee, J.K. Cho and B-S. Lee, *J. Comput. Chem.*, **5**, in press.
2. A. Al-Borno and D.B. Bigley, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, **15** (1982).
3. (a) D.B. Bigley, R.H. Weatherhead and R.W.

- May, *ibid.*, **745** (1977), (b) "Comprehensive Chemical Kinetics", Eds. C.H. Bamford and C.P.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, Vol. 5. 1972.
4. M. J. S. Dewar and G.P. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8343 (1977).
5. (a) F. Bernardi, A. Mangini, N.D. Epiotis, J.R. Larson and S. Shaik, *ibid.*, **99**, 7465 1977, (b) W.J. Hehre and J.A. Pople, *ibid.*, **92**, 2191 (1970), (c) W.J. Hehre, L. Radom, and J.A. Pople, *ibid.*, **94**, 1496, 1972. (d) L. Libit and R. Hoffmann, *ibid.*, **96**, 1370 (1974).
6. F. Bernardi, A. Bottoni and N.D. Epiotis, *ibid.*, **100**, 7205 (1978).
7. (a) K. Fukui and S. Inagaki, *ibid.*, **97**, 4445 (1975). (b) S. Inagaki, H. Fujimoto and K. Fukui, *ibid.*, **98**, 4693 (1976). (c) K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, "Springer-Verlag, Heidelberg, 1975.
8. J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill, New York, N.Y., 1970.
9. 실제로 조각으로 나누기 위해서는 섭동 분자 궤도론적 분석 방법을 통해서 조각 궤도간의 결합 그리고 반결합 상관관계를 고려해야 한다¹⁰.
10. M-H. Whangbo, H.B. Schlegel and S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1296 (1977).
11. W.L. Jorgensen and L. Salem, "The Organic Chemist's Book of Orbitals," Academic Press, New York, 1973.
12. I. Lee, K.B. Rhyu and B.C. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 277 (1979).
13. O₁-H₁ 조각은 치환체에 의해 through-bond 또는 through-space interaction 과 같은 영향을 받을 수 있다. I. Lee, *Tetrahedron*, **39**, 2409 (1983).
14. B.N. Geers, G.J. Gleicher and D.F. Church, *ibid.*, **36**, 997 (1980).