

## 치환체-E-arendiazocyanide, Nitrosobenzene 의 (4+2) 고리첨가 반응에 대한 분자궤도론적 연구

全容求<sup>†</sup> · 朴聖珪\* · 金一斗\* · 李鑫春\*\*

대전기계창

\*조선대학교 문리과대학 화학과

\*\*인하대학교 이과대학 화학과

(1984. 2. 15 접수)

## MO Studies on (4+2) Cycloadditions of Substituted- Arenediazocyanides and Nitrosobenzenes

Young Gu Cheun<sup>†</sup> · Seong Kyu Park\* · Il Doo Kim\* and Ikchoon Lee\*

Daejeon Machine Depot, P.O. Box 35, Daejeon 300, Korea

\*Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 500, Korea

\*\*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 162, Korea

(Received February 15, 1984)

**요약.** 치환체-E-arendiazocyanides와 nitrosobenzenes의 (4+2) 고리첨가 반응의 배향성에 대한 치환기 및 산 촉매효과와 반응성을 예측하기 위하여 Diels-Alder 반응의 열 또는 촉매반응에 대하여 Frontier Molecular Orbital(FMO) 이론을 적용해서 CNDO/2 방법과 EHT-SPD 방법으로 고찰하였다. (1) 위 반응은 Hammett 식의  $\rho(\rho)$  값이 양이므로 Normal electron demand 반응형태를 가지며 4-FMO 및 Anh 방법이 실험적인 주 배향체와 일치함을 알았다. (2) 전자끄는 기로 치환되면 dienophile의 HOMO, LUMO 궤도함수에너지가 낮아지고 반응성이 커지는 것을 알았다. (3) Lewis 산은 dienophile과 착물을 형성하고 dienophile의 LUMO 계수를 정 반대로 분극시켜 주므로 주 배향체는 B형으로 예측된다. (4) diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용의 안정화 에너지 ( $\Delta E$ )와 Hammett 식의 시그마 ( $\sigma$ )값과의 그래프에서는 좋은 직선성을 보여 주었다.

**ABSTRACT.** This paper aims to predict the substituent and Lewis acid catalysis effect or reactivity on the regioselectivity of (4+2) cycloaddition reaction of the substituted-E-arene-diazocyanides and nitrosobenzenes. Frontier orbital theory (FMO) has been applied to thermal and catalyzed Diels-Alder reaction by means of CNDO/2 and EHT-SPD methods. It has been found that: (1) The above reaction is positive  $\rho(\rho)$  values in Hammett equation, so it takes normal electron demand reaction, and four-frontier orbitals and Anh methods are identical with experimental major regioisomer. (2) When electron withdrawing radicals are substituted, HOMO and LUMO energies of dienophiles are reduced, and the reactivity is increased. (3) The major regioisomer is predicted as B type, as the Lewis acid makes complexes of dienophile, and polarizes LUMO coefficients of dienophile in an opposite way. (4) The linear correlation of Hammett is indicated in the graph of stabilized energies ( $\Delta E$ ) and sigma ( $\sigma$ ).

서론

1928년 공액 diene 과 olefine 을 반응시켜 치환된 cyclohexane 을 얻은 이래 Diels-Alder 반응에 대하여 많은 화학자들이 실험적인 연구를 통하여 메카니즘을 규명하여 왔다<sup>1</sup>. Diels-Alder 반응의 주요 관심은 입체선택성과 배향선택성인데 입체화학에 대해서는 많은 문제가 해결되었지만 배향화학(regiochemistry)에 대해서는 많은 문제가 해결되지 않은 상태로 남아 있으며<sup>2</sup> 더우기 heterodienophiles 와 diene 의 반응에 대해서는 체계적인 연구가 되어있지 않은 상태이나<sup>3</sup> 1967년부터 heterodienophiles 와의 Diels-Alder 반응에 대한 포괄적인 연구가 시작되었다<sup>4</sup>. Diels-Alder 반응에서 배향성(regioselectivity)을 전자효과나 입체효과로서 설명할 수 없으며<sup>1a,5</sup> diene 의 전자주기 치환기를 전자끄는 치환기로 치환시켰을 때도 배향성이 변하지 않는다는 연구가 있었다<sup>6</sup>. 그동안 여러 화학자들에 의해서 perturbation molecular orbital(PMO), intermolecular orbital(IMO)등의 MO 방법으로 Diels-Alder 반응에 대해서 연구하여 왔지만<sup>5,7</sup> frontier molecular orbital(FMO)방법이 배향성을 예측하는데 가장 좋은 결과를 주고 있다는 것이 밝혀졌다<sup>8,9</sup>. FMO 방법에서는 frontier orbital의 HOMO-LUMO 쌍만이 고려되며 두 반응물의 말단계수에 의해서 배향성이 결정된다. 어떤 경우에는 primary orbital interaction(POI) 이외에 secondary orbital interaction(SOI)이 배향성을 결정해 주었고 POI와 SOI의 상대적인 중요성에 의해서 배향성이 결정된다는 연구가 있었다<sup>10</sup>. 배향성에 미치는 산 촉매효과에 대해서 여러 연구자들이 이론적으로 고찰하였으며<sup>11,12</sup> 일반적으로 산촉매는 dienophile 에 착물을 형성한다.

Diels-Alder 반응은 FMO 이론에 따르면 Fig. 1 과 같이 (1)diene HOMO 와 dienophile LUMO 상호작용이 반응을 지배하는 normal electron demand reaction, (2)diene HOMO 와 dienophile LUMO, diene LUMO 와 dienophile HOMO 상호작용이 모두 반응에 기여하는 neutral electron demand reaction, (3)diene LUMO 와 dienophile

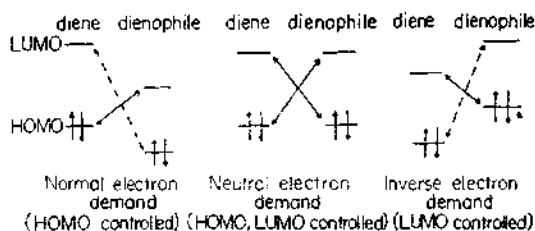


Fig. 1. Types of Diels-Alder reactions according to the FMO model.

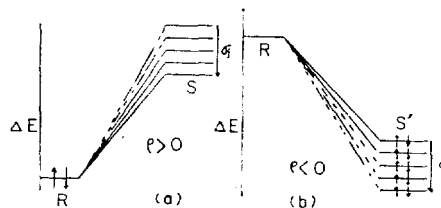


Fig. 2. FMO's interactions and sign of  $\rho$ , (a) S is an electrophile (b) S' is a nucleophile.

HOMO 상호작용이 반응을 지배하는 inverse electron demand reaction 이 있으며<sup>13</sup> Rousseau 등도 FMO 상호작용과 Hammett 식의  $\rho$  값의 부호에 따라 Fig. 2와 같이  $\rho > 0$ 에서는 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 반응을 지배하는 HOMO 조절반응이며  $\rho < 0$ 에서는 diene LUMO-dienophile HOMO 상호작용이 반응을 지배하는 LUMO 조절반응이라고 하였다<sup>14</sup>. 본 연구에서는 Gapinski 등<sup>15</sup>의 실험적인 연구를 (1) mono- or di-methyl butadienes 와 *p*-substituted-E-arenediazocyanides 및 *p*-substituted nitrobenzenes 의 고리화반응에서 반응성과 배향성에 미치는 효과, (2) 이들의 반응에서 Lewis 산이 착물을 이루는 위치 및 배향성에 미치는 효과, (3) Hammett 식과 FMO 이론에 의한 반응성과의 관계등을 분자궤도론적으로 고찰하였다.

계산

(1)좌표 및 파동함수의 계산. diene 과 dienophile 들의 좌표 계산을 위해서 결합길이를 결합각은 표준값<sup>16</sup>을 사용하였으며, 각 치환체들의 이면각은 diene 과 dienophile 골격평면에 대하여 최적화하였다. 각 분자들의 파동함수 계산은 s, p, d 궤도를 보정한 extended Hückel theory (EHT) 방법과 반경험적인 complete neglect of

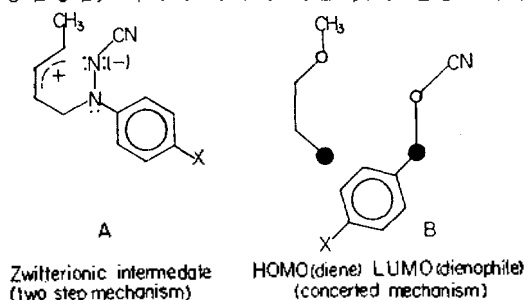
differential overlap(CNDO/2) 방법으로 하였다.

(2) FMO 상호작용 에너지의 계산<sup>17</sup>. 고리화 반응을 Scheme 1과 같이 concerted mechanism으로 생각하고 두 상호작용에 기여하는 4개의 반응중심을 계산에 넣은 4-중심방법, 두 상호작용을 모두 고려하였으나 안정화에너지에 기여하는 궤도함수의 계수가 큰 것만을 계산에 넣은 2-중심방법, 에너지 차이가 작은 것이 안정화에너지

지에 크게 기여하므로 에너지 분리가 작은 상호작용만을 고려한 Herndon 방법, 에너지 분리가 작은 상호작용만을 고려하고 그 중에서도 궤도함수의 계수가 큰 것만을 고려한 Anh 방법<sup>16</sup>, POI에 비결합 상호작용을 함께 고려한 SOI 방법<sup>18</sup>등을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

(1) 치환기 및 산 촉매효과. Table 1에서 보는 바와같이 R<sub>3</sub>에 메틸기가 치환되면 HOMO 계수는 치환기로부터 먼 말단계수를 크게 분리시켰으며 LUMO 계수는 C<sub>1</sub>과 C<sub>4</sub>를 거의 비슷하게 분리시켜 주었다. R<sub>1</sub>이 메틸기로 치환되거나 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>에 메틸기가 치환된 경우에는 C<sub>1</sub>과 C<sub>4</sub>계수를 거의 비슷하게 분리시켜 주었지만 C<sub>2</sub>계수는 C<sub>1</sub>보다 크게 나타났다. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>가 메틸



Scheme 1

Table 1. Eigenvectors of mono- or di-substituted 1,3-butadienes

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	CNDO/2										ERT-SPD									
				H O M O					L U M O					H O M O					L U M O				
				C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	Energy (a.u.)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	Energy (a.u.)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	Energy (e.v.)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	Energy (e.v.)
H	X	H	H	-0.5735	-0.4080	0.4171	0.5750	-0.4744	-0.5696	0.4295	0.4158	-0.5653	0.1180	-0.5555	-0.3607	0.3607	0.5555	-12.4477	0.6443	-0.4569	-0.4569	0.6443	-0.2832
H	H	CH <sub>3</sub>	H	-0.6207	-0.4172	0.3490	0.5030	-0.4608	-0.5595	0.4254	0.4073	-0.5559	0.1179	-0.5976	-0.3672	0.3269	0.5208	-12.3885	0.6088	-0.4490	-0.4850	0.6674	-0.2700
CH <sub>3</sub>	H	H	H	-0.5237	-0.4655	0.3384	0.5325	-0.4160	-0.5623	0.4202	0.4001	-0.5401	0.1165	-0.5296	-0.4222	0.3168	0.5521	-12.2924	0.6541	-0.4079	-0.4839	0.6407	-0.1520
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-0.5621	-0.3663	0.3584	0.5576	-0.4478	-0.5519	0.4142	0.7076	-0.5490	0.1165	-0.5653	-0.3320	0.3349	0.5674	-12.3196	0.6276	-0.4743	-0.4759	0.6287	-0.1359
-CH <sub>3</sub>	H	H	H	-0.5735	-0.4494	0.3605	0.5780	-0.4472	-0.5463	0.3506	0.4119	-0.5356	0.1421	-0.5462	-0.4236	0.3181	0.5617	-12.2501	0.6702	-0.3542	-0.4753	0.4768	-0.4285
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	-0.4464	-0.4291	0.3652	0.4724	-0.3862	-0.5592	0.3686	0.4283	-0.5457	0.1373	-0.4778	-0.4609	0.3522	0.5257	-12.8092	0.6614	-0.3660	-0.4045	0.6558	-0.4655

Table 2. Eigenvectors mono-substituted E-arene diazocyanides

-X	CNDO/2						ERT-SPD									
	H O M O			L U M O			H O M O			L U M O			Charge			
	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Energy (a.u.)	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Energy (a.u.)	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Energy (e.v.)	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Energy (e.v.)	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>		
OCH <sub>3</sub>	0.1992	0.3570	-0.4325	0.4752	-0.4954	0.0647	-0.0262	-0.0506	-0.1324	0.3961	-11.551	-0.6863	0.5334	-10.848	-0.2511	-0.2828
CH <sub>3</sub>	0.2387	0.3888	-0.4454	0.4563	-0.4866	0.0610	-0.0287	-0.0468	-0.0927	0.3946	-11.553	-0.6867	0.5462	-10.896	-0.2360	-0.2574
H	0.3005	0.4289	-0.4547	0.4673	-0.4989	0.0593	-0.0306	-0.0421	-0.0374	0.2949	-11.553	-0.6866	0.5570	-10.935	-0.2249	-0.2359
F	0.2606	0.4020	-0.4602	0.4609	-0.4937	0.0536	-0.0279	-0.0436	-0.1041	0.4021	-11.552	-0.6891	0.5418	-10.872	-0.2403	-0.2671
Cl	0.2224	0.3476	-0.4606	0.4175	-0.4745	0.0400	-0.0316	-0.0355	-0.1031	0.3808	-11.553	-0.6609	0.5407	-10.952	-0.2378	-0.2516
CN	0.2513	0.3840	-0.4616	0.4093	-0.4663	0.0409	-0.0312	-0.0380	-0.0171	0.1962	-11.553	-0.6663	0.5577	-10.999	-0.2225	-0.2215
COOEt	0.2369	0.3601	-0.4620	0.3637	-0.4365	0.0312	-0.0323	-0.0354	-0.0046	0.0747	-11.553	-0.6528	0.5577	-11.038	-0.2195	-0.2114
NO <sub>2</sub>	0.3055	0.4051	-0.4832	0.2042	-0.3028	-0.0164	-0.0350	-0.0234	-0.3337	0.3865	-11.561	-0.6199	0.4468	-11.553	+0.5238	+0.2832

렌기로 치환되면 C<sub>1</sub> 과 C<sub>2</sub> 계수가 거의 비슷하고 CH<sub>2</sub> 로 치환되면 계수 C<sub>1</sub> 이 C<sub>4</sub> 보다 크게 나타났다.

Table 2 및 3 에는 p-substituted-E-arenediazocyanides 의 CNDO/2 와 EHT 및 Lewis 산 촉매가 존재할 때의 고유벡터를 나타내었다. Table 2 에서 보는 바와 같이 페닐고리의 파라위치에 전자미는 기로부터 전자끄는 기로 치환됨에 따라서 N<sub>1</sub> 과 N<sub>2</sub> 의 LUMO 계수는 점차로 작아지며 LUMO 궤도함수 에너지도 점차로 낮아지는 것을 볼 수 있다. Table 3 에서 보면 Lewis 산 촉매반응에서는 -CN 기가 질소원자와 착물을 형성하면 산 촉매가 없는 때와는 달리 LUMO 계

수를 정반대로 크게 분리시켰으며 LUMO 궤도함수 에너지도 크게 낮아지고 전자끄는 기로 치환될 경우 이러한 현상이 더욱 증대되는 것을 알 수 있다. 이상의 사실에서 1-or 2-methyl-1,3-butadiene 과 p-substituted-E-arenediazocyanides 와의 반응에서 diene 의 말단 계수인 C<sub>1</sub> 과 C<sub>4</sub> 계수가 거의 비슷하기 때문에 Scheme 2 의 A 형과 B 형이 거의 비슷하게 생성될 것이라고 생각되나 실험적인 사실에 의하면 1a 와 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f 의 반응에서는 A 형이 주 배향체로 밝혀졌는데<sup>16</sup> 이러한 사실은 dienophile 의 계수분리가 크며 같은 방향으로 크기 때문에 실험사실과 잘 일치된다. 또한 dienophile 의 LUMO 궤도함수 에너지는 페닐고리의 파라 위치에 전자미는 기에서 끄는 기로 치환됨에 따라 낮아져서 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 더욱 증대되어 안정화 에너지에 크게 기여하므로 반응성은 전자미는 기에서 끄는 기로 치환될 수

-X	H O M O			L U M O			Charges	
	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Energy (a.u.)	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Energy (e.v.)	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>
OCH <sub>3</sub>	-0.0301	0.2744	-0.5858	0.6031	-0.3286	-0.1676	0.0964	-0.0756
CH <sub>3</sub>	-0.0046	0.3396	-0.6121	0.6004	-0.3324	-0.1694	0.0974	-0.0715
H	0.0495	0.3687	-0.6519	0.6017	-0.3410	-0.1769	0.0975	-0.0639
F	0.0160	0.3510	-0.6572	0.6010	-0.3407	-0.1805	0.0990	-0.0670
Cl	0.0106	0.2259	-0.6087	0.5936	-0.3470	-0.1854	0.0970	-0.0613
CN	0.0041	0.3126	-0.6251	0.5928	-0.3447	-0.1829	0.0967	-0.0636
COOEt	0.0028	0.2777	-0.5885	0.5862	-0.3458	-0.1842	0.0957	-0.0611
NO <sub>2</sub>	0.0340	0.3432	-0.5861	0.5608	-0.3553	-0.2068	0.0958	-0.0512

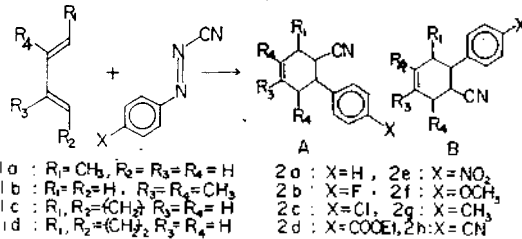


Table 3. Eigenvectors of mono-substituted and protonated E-arenediazocyanides by CNDO/2

Scheme 2

Table 4. Eigenvectors of mono-substituted nitrosobenzenes

-X	CNDO/2										EHT-SPD					
	H O M O			L U M O			Charges		H O M O			L U M O			Charges	
	N	O	Energy (a.u.)	N	O	Energy (a.u.)	N	O	N	O	Energy (e.v.)	N	O	Energy (e.v.)	N	O
OCH <sub>3</sub>	0.0867	0.2936	-0.4404	0.3983	-0.4611	0.0934	0.0522	-0.1435	0.6187	-0.5185	-11.197	0.5108	-0.3143	-10.115	-0.4504	-1.0074
CH <sub>3</sub>	0.1132	0.3299	-0.4384	0.3751	-0.4459	0.0875	0.0528	-0.1398	0.1382	-0.0690	-11.674	0.3397	-0.7405	-10.943	0.1316	-0.7583
H	0.1561	0.3778	-0.4247	0.3934	-0.4650	0.0671	0.0529	-0.1358	0.2314	-0.3811	-11.675	0.7521	-0.5632	-10.995	0.1555	-0.7384
F	0.1254	0.3239	-0.4516	0.3857	-0.4563	0.0799	0.0561	-0.1356	0.1735	-0.2664	-11.676	0.7499	-0.5502	-10.914	0.1226	-0.7664
Cl	0.0922	0.2662	-0.4547	0.3583	-0.4240	0.0613	0.0542	-0.1274	0.2490	-0.3619	-11.675	0.7194	-0.5410	-11.011	0.1299	-0.7559
CN	0.1174	0.3211	-0.4526	0.3266	-0.4121	0.0617	0.0537	-0.1299	0.2215	-0.3657	-11.674	0.7312	-0.5586	-11.072	0.1639	-0.7275
COOEt	0.0983	0.2729	-0.4516	0.2789	-0.3718	0.0478	0.0525	-0.1264	0.2117	-0.3624	-11.674	0.7183	-0.5557	-11.120	0.1722	-0.1789
NO <sub>2</sub>	0.1499	0.3470	-0.4758	0.1508	-0.2418	-0.0117	0.0557	-0.1143	0.1853	-0.3406	-11.675	0.4257	-0.3844	-11.647	0.1941	-0.6885

Table 5. Eigenvectors of mono-substituted and protonated nitrosobenzenes by CNDO/2

-X	H O M O				L U M O				Charges	
	N	O	Energy (a.u.)	N	O	Energy (a.u.)	N	O	N	O
OCH <sub>3</sub>	0.1500	-0.2047	-0.6354	-0.7127	0.4195	-0.2137	0.2299	0.0076		
CH <sub>3</sub>	0.1608	-0.2572	-0.6726	-0.7106	0.4218	-0.2161	0.2323	0.0114		
H	0.0024	0.0023	-0.7050	-0.7163	0.4306	-0.2276	0.2399	0.0186		
F	0.1533	-0.2714	-0.7055	-0.7116	0.4261	-0.2315	0.2390	0.0150		
Cl	0.1084	-0.1959	-0.6546	-0.7019	0.4254	-0.2358	0.2398	0.0188		
CN	0.1441	-0.2345	-0.6830	-0.6994	0.4223	-0.2327	0.2377	0.0170		
COOR	0.0304	-0.0379	-0.6125	-0.6912	0.4200	-0.2334	0.2376	0.0186		
NO <sub>2</sub>	0.1279	-0.2511	-0.6143	-0.6645	0.4140	-0.2606	0.2463	0.0253		

록 더욱 커지는 것을 알 수 있다. 또한 diene-ophile의 질소원자의 계수분리가 더욱 커져서 Scheme 2에서 보는 바와같이 주 배향체 A를 결정할 수 있으며 이러한 사실은 실험 {2f(8:1), 2c(4:1), 2e(2:1)}<sup>15</sup>과 잘 일치한다. Lewis 산 촉매반응에서는 열반응에서와는 달리 LUMO 계수를 정반대로 크게 분리시켜 주었으므로 주 배향체는 B형으로 예측할 수 있으며 궤도함수 에너지도 크게 낮아져서 diene HOMO-dienophile-LUMO 상호작용이 열반응에 비해서 크게 증가되어 안정화에 에너지에 크게 기여하므로 반응성이 크게 증가되는 것으로 예측되며 이러한 현상은 전자끄는 기로 갈수록 더욱 증대된다.

Table 4 및 5에 *p*-substituted-nitrosobenzenes의 CNDO/2, EHT 및 Lewis 산 촉매가 존재할 때의 CNDO/2로 계산한 고유벡터를 나타내었다. 표에서 보는 바와같이 *p*-substituted-nitrosobenzenes의 경우에도 *p*-substituted-E-arene-diazocyanides와 같이 LUMO 계수는 산소원자의 계수를 크게 분리시켰으며 LUMO 궤도함수 에너지도 전자끄는 기로부터 전자끄는 기로 치환됨에 따라 점차 낮아지므로 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 증가되고 안정화에 에너지에 크게 기여하여 주 배향체는 A형으로 결정할 수 있다. 그리고 Lewis 산 촉매반응에서도 diene-ophile의 LUMO 궤도함수 에너지를 더욱 낮추어 주고 원자궤도의 계수분리를 열반응에서와는 정반대로 크게 해주므로 주 배향체는 B형으로 결정할 수 있다.

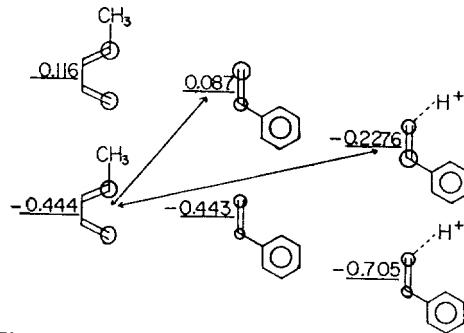


Fig. 3. Frontier molecular orbital interaction of 1-methyl-1,3-butadiene and E-arene-diazocyanide.

Table 6. Reaction of 1-methyl-1,3-butadiene and substituted E-arene-diazocyanides

Substituents		Thermal reaction					Catalyzed reaction					
R	X	4-C	2-C	Hern-don	Anh	S.O.1	Exp.	4-C	2-C	Hern-don	Anh	S.O.1
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	A	A	A	A	B	A	A	B	B	F	B
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	A	A	A	A	B	A	A	A	B	F	F
CH <sub>3</sub>	H	A	A	B	A	B	A	A	A	B	F	B
CH <sub>3</sub>	F	A	A	B	A	B	A	A	A	B	F	F
CH <sub>3</sub>	Cl	A	A	A	A	A	A	A	B	F	F	F
CH <sub>3</sub>	CN	A	A	A	A	A	A	B	A	B	F	F
CH <sub>3</sub>	COOR	A	A	A	A	A	A	A	A	B	F	F
CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	A	A	A	A	A	A	A	A	F	F	F

(2) Normal Electron Demand 반응 · Fig. 3에서 보는 바와같이 1-methyl-1,3-butadiene HOMO-E-arene-diazocyanide LUMO 상호작용의 에너지 분리가 E-arene-diazocyanide HOMO-1-methyl-1,3-butadiene LUMO 상호작용의 에너지 분리보다 작기 때문에 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 주 배향체 형성에 크게 기여하는 normal electron demand 반응이다. 산 촉매가 존재할 때에는 E-arene-diazocyanide의 LUMO 궤도함수 에너지가 더욱 낮아지기 때문에 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 열반응에 비해서 크게 증가되어 안정화에 에너지에 크게 기여한다. 1-methyl-1,3-butadiene과 *p*-substituted-E-arene-diazocyanide의 반응에서는 diene의 HOMO, LUMO 계수와 dienophile

의 HOMO, LUMO 계수가 같은 방향으로 분리되어 있기 때문에 두 상호작용에 의한 주 배향체는 A형으로 결정할 수 있다. 그러나 Table 6에서 보는 바와같이 4개의 FMO 모두를 고려한 4-중심, 2-중심방법과 2개의 FMO 만을 고려한 Herndon, 및 Anh 방법은 실험결과와 잘 일치하고 있으나 SOI 방법은 잘 일치되지 않는다. 이러한 사실은 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 안정화에너지에 크게 기여하는 normal electron demand 반응에서는 diene LUMO-dienophile HOMO 상호작용은 무시될 수 있기 때문이며, 이러한 경향은 전자미는 치환기가 치환될 경우에 더욱 크게 나타났다. 산 촉매반응에서는 dienophile의 LUMO 궤도함수 에너지가 크게 낮아져서 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 크게 증가되지만 dienophile의 LUMO 계수를 정반대로 크게 분리시켜 주기 때문에 예측되는 주 배향체는 B형으로 결정할 수 있다. Table 6에서 보면 산 촉매반응에서 2개의 FMO 만을 고려한 Herndon, Anh 방법과 SOI 방법이 잘 맞으며 4-중심, 2-중심방법에서는 정반대의 배향성을 보여 주고 있다. 그 이유는 2-FMO 방법은 에너지 분리가 작은 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 크게 기여하는 반응에 유리하기 때문이다.

Fig. 4와 Table 1 및 4에서 보는 바와 같이 1-methyl-1, 3-butadiene 과 p-substituted-nitrosobenzene 의 반응은 diene 에 있는 원자궤도함수의 계수분리가 거의 비슷하기 때문에 dienophile 의 계수분리가 큰 역할을 한다. diene

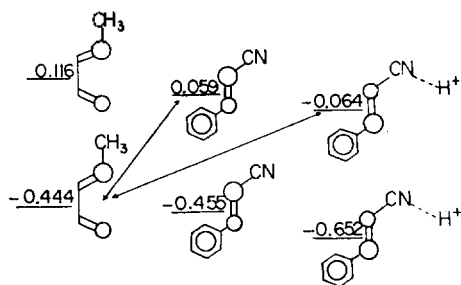


Fig. 4. Frontier molecular orbital interaction of 1-methyl-1, 3-butadiene and nitrosobenzene.

HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 배향성을 결정해주는 normal electron demand 반응이며 diene HOMO, dienophile LUMO 계수의 분리방향이 같아서 주 배향체는 A형으로 결정할 수 있다. 산 촉매반응에서는 nitrosobenzene 의 산소 원자가 Lewis 산과 착물을 형성하여 dienophile의 LUMO 궤도함수 에너지가 낮아지지만 LUMO 계수를 정반대로 분리시켜 주어 주 배향체는 B형으로 예측되고 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 열반응에서보다 크게 증가되어 안정화에너지에 크게 기여한다.

(3) Hammett 식과 FMO 이론에 의한 반응성과의 관계. Hammett 식의  $\rho$  값이 양일때는 normal electron demand 반응이 되어 Fig. 5에서와 같이  $\sigma_j$  값이 증가할수록 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용에너지 분리 ( $\Delta E_j$ )가 작아져서  $\Delta E_j$ 의 효과가 월등하게 커지므로  $\Delta E_j$ 가 반응을 지배하는 에너지 차의 조절반응이며  $\rho$  값이 음일때는 inverse electron demand 반응이 되어  $\sigma_j$  값이 증가할수록 diene LUMO-dienophile HOMO 상호작용에너지 분리가 커져서 반응성이 작아진다<sup>15b</sup>. 2,3-dimethyl-1,3-butadiene 과 p-substituted-E-arenediazocyanides 와의 반응에 대한  $\rho$  값은 2.97<sup>15a</sup>이므로 normal electron demand 반응이며 에너지 차의 조절반응이다. Fig. 6에 이 반응에 대한  $\sigma$  값<sup>19</sup>과 FMO 상호작용 안정화 에너지 ( $\Delta E$ )의 관계를 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 전자미는 기에서 전자 $\pi$ 는 기로 치환됨에 따라  $\sigma$  값은 증가하고 에너지의 차  $\Delta E$

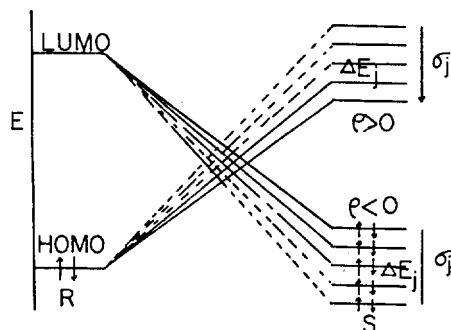


Fig. 5. Change of the favored FMO interaction with increasing  $\sigma$  values.

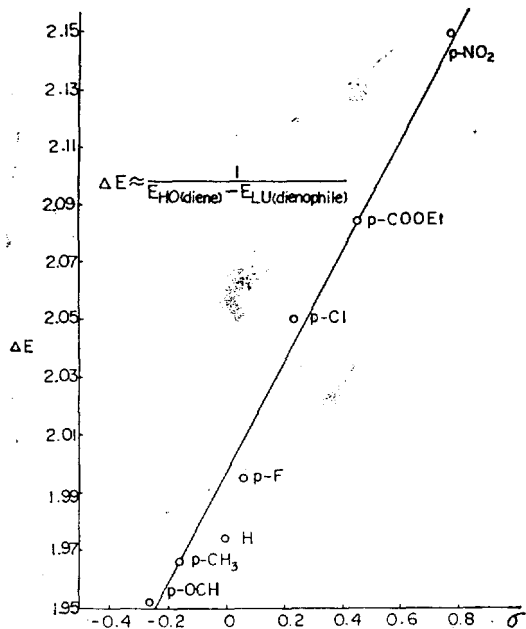


Fig. 6. Correlation of  $\Delta E$  and  $\sigma$  for the cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and *p*-substituted-E-arene diazocyanides.

가 작아져서 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용의 안정화에너지가 증가하므로 반응성은 전자미는 기에서 전자끄는 기로 치환됨에 따라서 증가하고  $\sigma$ 와  $\Delta E$  사이에 좋은 직선성이 나타난다. Fig. 7에는 2,3-dimethyl-1,3-butadiene과 *p*-substituted-E-arene diazocyanides의 Lewis 산 촉매반응에 대한  $\sigma$ 와  $\Delta E$ 의 관계를 그래프로 나타낸 것인데  $\sigma$ 와  $\Delta E$  사이에 좋은 직선성이 성립되며 전자끄는 기로 치환될수록 반응성은 증가되며 안정화에너지  $\Delta E$ 의 값이 열 반응에서 보다 훨씬 커서 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용 에너지 분리가 작아지므로 두 FMO 간의 상호작용이 증가됨을 알 수 있다. 2,3-dimethyl-1,3-butadiene과 *p*-substituted-nitrosobenzene와의 반응에 대한  $\rho$  값은 2.53<sup>15b</sup>이므로 이 반응도 normal electron demand 반응이며 에너지의 차( $\Delta E$ )가 반응성을 좌우하는 에너지 차의 조절반응이다. Fig. 8에는 위 반응에 대한  $\sigma$  값<sup>19</sup>과  $\Delta E$ 의 관계를 그래프로 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 전자미는 기에서 전자끄는 기로 치환되면  $\sigma$  값이 증가하고 에너지

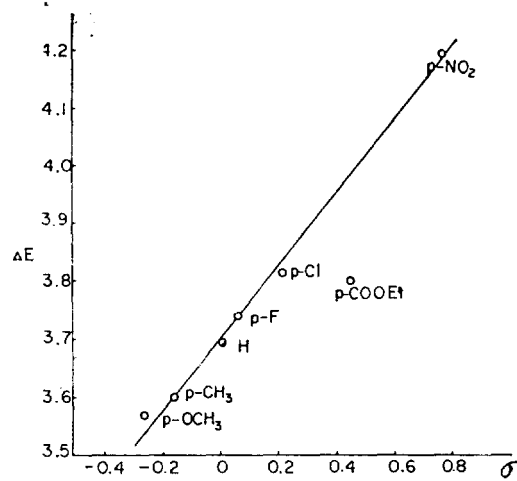


Fig. 7. Correlation of  $\Delta E$  and  $\sigma$  for the cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and protonated-E-arene diazocyanides.

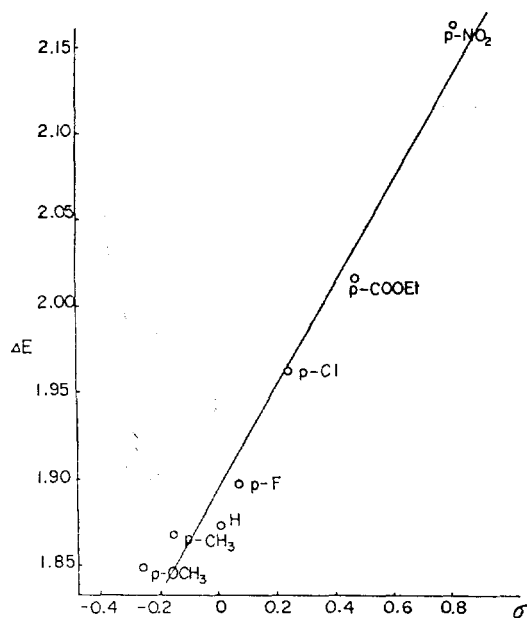


Fig. 8. Correlation of  $\Delta E$  and  $\sigma$  for the cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and *p*-substituted-nitrosobenzenes.

의 차가 작아져서 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용의 안정화에너지가 커지고 반응성이 증가되며  $\sigma$ 와  $\Delta E$  사이에 좋은 직선성이 나타났다. Fig. 9에는 2,3-dimethyl-1,3-butadiene과 *p*-substituted-nitrosobenzene의 Lewis

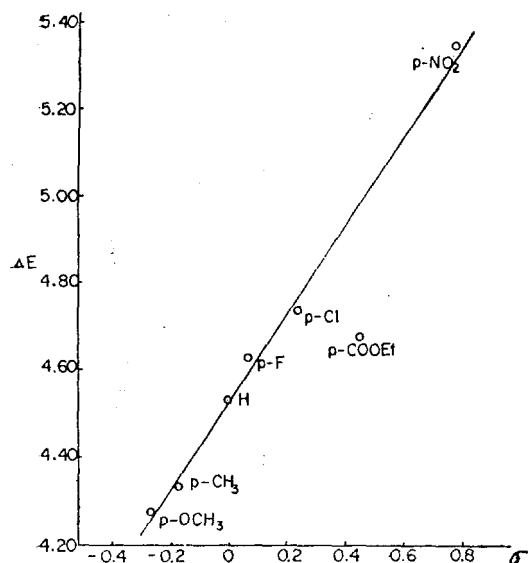


Fig. 9. Correlation of  $\Delta E$  and  $\sigma$  for the cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and protonated-nitrosobenzenes.

산 촉매반응에 대한  $\sigma$  및  $\Delta E$ 의 관계를 나타내었다.  $\sigma$ 와  $\Delta E$  사이에는 좋은 직선성이 있으며 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용의 안정화에너지 값이 열반응의 경우보다도 크게 증가되어 에너지의 차가 작아졌으므로 반응성이 크게 증가된다고 생각된다.

### 결 론

(1) 모든 반응은 normal electron demand 반응이며 전자미는 기에서 전자끄는 기가 dienophile에 치환되면 dienophile의 LUMO 궤도함수의 에너지는 작아지고 LUMO 계수의 분리가 증가되어 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 증대되어 반응의 배향성을 주도하였다.

(2) Lewis 산 촉매반응에서는 diene 보다 dienophile의  $-\text{CN}$ 이나  $-\text{NO}$ 기가 더 큰 음하전을 띄기 때문에 Lewis 산이 dienophile에 배위하여 착물을 형성하며 dienophile의 LUMO 궤도함수 에너지가 낮아지고 LUMO 계수를 정반대로 크게 분리시켜 주므로 주 배향체는 열반응으로 예측할 수 있다.

(3) 열반응에서는 4개의 FMO 모두를 고려한

4-중심, 2-중심방법과 Anh 방법이 실험적인 결과와 좋은 일치를 보였으며 Herndon 방법도 비교적 잘 일치되었다. 또한 Lewis 산 촉매반응에서는 2개의 FMO만을 고려한 Herndon, Anh 방법과 SOI 방법이 좋은 결과를 예측하여 주었다.

(4)  $\rho > 0$ 이므로 normal electron demand 반응이며  $\sigma$  값이 증가함에 따라 FMO 상호작용의 안정화에너지가 증가하여 반응성이 커지고  $\sigma$ 와  $\Delta E$ (또는  $\log k$ ) 사이에 좋은 직선성이 있음을 알았다.

### 인 용 문 헌

- (a) J. Sauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 16 (1967), (b) A. Wasserman, "Diels-Alder Reaction", Elsevier, New York, 1965.
- R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, **33**, 2291 (1968).
- S.M. Weinreb, R.R. Staib, *Tetrahedron*, **38**, 3087 (1982).
- J. Hamer (Ed), "1,4-Cycloaddition Reactions", Academic Press, New York, 1967.
- J. Feuer, W.C. Herndon and L.H. Hall, *Tetrahedron*, **24**, 2575 (1968).
- O. Eisenstein, J.M. Lefour, N.T. Anh and R.F. Hudson, *Tetrahedron*, **33**, 523 (1977).
- T. Inukai, H. Sato and T. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 891 (1972).
- (a) W. C. Herndon, J. Feuer, W.B. Giles, D. Otterson, E. Silber, "Chemical Reactivity and Reaction Paths", G. Klopman Ed., Wiley-Interscience, New York, 1976; (b) K.W. Houk, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 361 (1975); (c) I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reaction", Wiley-Interscience, New York, 1976; (d) R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.*, **40**, 1569 (1975).
- (a) N.T. Anh, O. Eisenstein, J.M. Lefour, *Tetrahedron*, **33**, 523 (1977); (b) C. Minot, N.T. Anh, *Tetrahedron*, **33**, 533 (1977); (c) N.D. Epiotis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 751 (1974).
- P.V. Alston, N.M. Ottenbrite and D.D. Shillacy, *J. Org. Chem.*, **38**, 4075 (1973).
- N. T. Anh and J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **29**, 3259 (1973).



12. K.N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4092 (1973).
13. R. Sustmann, *Tetrahedron Letters.*, 2717 (1971)
14. O.H. Rousseau, F. Texier, *J. Chem. Ed.*, **55**, 437 (1978).
15. (a) D.P. Gapinski, M.F. Akern, *Tetrahedron Letters*, **23**, 38, 3875 (1982); (b) M. Ahmad, J. Hamer, *J. Org. Chem.*, **31**, 2829 (1966).
16. I.E. Sutton, "Table of Interatomic Distance and Configuration in Molecules and Ions", The Chemistry Society, London, (1958 and 1965).
17. K.L. Mok and M.J. Nye, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 1810 (1975).
18. P.V. Alston, R.M. Ottenbrite and T. Cohen, *J. Org. Chem.*, **43**, 1864 (1978).
19. L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry," 2nd Ed., McGraw-Hill Company, New York, 1970.