

말단 헤테로원자가 산소(O)와 황(S)인계의 1,5-수소원자 이동반응에 관한 MO 이론적 연구

金鎬順 · 李奎春

인하대학교 이과대학 화학과
(1985. 12. 19 접수)

MO Theoretical Studies on 1,5-Sigmatropic Hydrogen Shifts in Systems with Terminal Heteroatoms, O and S

Ho Soon Kim and Ikchoon Lee

Department of Chemistry, Inha University, Inchon 160, Korea

(Received December 19, 1985)

요 약. β -Diketones, β -thioxoketones, β -dithioketones 류의 tautomeric form(6π 전자계)의 1,5-H shift에 관해서 MNDO 방법으로 전이상태 구조를 결정하고, 활성화 에너지 장벽에 미치는 구조적 안정성을 분석하였다. 그 결과 1전자항 $\Delta(2\sum^{\text{occ}}\epsilon_i)^*$ 이 증가할수록 활성화 장벽이 큼을 알았다. 또한 말단 헤테로원자의 하전분리가 클수록 바닥상태 분자의 안정성이 크며, 활성화 에너지 장벽(ΔE^*)이 크다.

ABSTRACT. MO studies have been carried out on 1,5 hydrogen shifts between tautomeric forms (6π system) of β -diketones, β -thioxoketones and β -dithioketones by determining transition state and analyzing structural stability effects on the activation barriers using MNDO method. The barrier was found to increase with the stability of the ground state having greater charge separation and with the increase (less stabilization) in the one electron energy $\Delta(2\sum^{\text{occ}}\epsilon_i)^*$ in the activation process.

1. 서 론

최근에 β -diketone 류의 keto-enol tautomerism에 관한 연구가 실험 및 이론분야에서 많이 다루어져 왔으며¹, tautomerism은 유기화학 및 생화학계에서 많이 볼 수 있는 현상으로써 관심분야가 되고 있다. 또한 산소원자 하나를 황원자로 치환한 β -thioxoketone 류에 관해서도 반응속도 및 열역학적인 관계에 미치는 황원자의 영향을 알아내기 위해서 많이 연구되고 있다²⁻⁴.

Thioxoketone 구조자체는 관측된 바 없고, tautomeric form인 enol form($-\text{OH}$)과 enethiol form($-\text{SH}$)으로 빠르게 상호전환하는 것으로 알려져 있다^{3,5}. β -diketone 류의 tautomerism 보

다 상호전환이 빠르다는 것은 β -thioxoketone의 tautomerism에서 활성화 에너지 장벽이 보다 낮은 것으로 예측된다.

말단 원자가 산소인 경우에는 tautomerism을 H-shift로서 이론적인 계산방법인 MINDO/3 방법으로 연구된 바 있다⁶. 그러나, 말단원자가 황인 경우에는 전이 상태나 활성화 에너지 장벽에 관해서는 연구된 바가 별로 없으며, 각 헤테로원자가 바뀔 때 따른 변화는 이론적으로 논의하기가 용이하다. 본 연구에서는 이들 관련구조의 전이상태 구조를 밝히고 활성화 에너지 장벽의 차이에 관계되는 요인을 분석하고, 또한 이들 구조에 cyclohexene ring이 fused되어 있는 경우에는 ring이 chair 및 half-chair conformation.

이 가능하기 때문에^{14,7} 기하구조에 따른 총에너지 관련성을 알아보려고 한다.

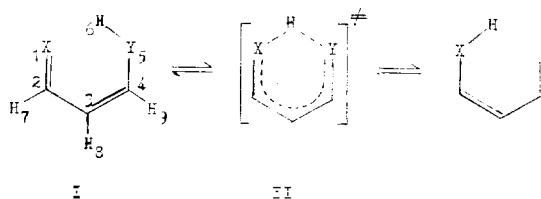
2. 계 산

MNDO 방법⁸으로 기하구조를 fully optimization 하여 계산하였다. Cyclohexene ring이 있는 경우는 computer 계산시간을 줄이기 위해서 ring의 수소결합길이만 1.1Å으로 고정시키고 나머지는 이면각까지 최적화 하였다.

전이상태는 반응좌표를 변화시키면서 계산하여 에너지 최대점을 찾은 후 전이상태를 확인하는 MNDO-TS program⁹을 써서 계산하여 successfully를 확인하고 정확한 전이상태인지를 확인하기 위해서 MNDO force constant program¹⁰을 사용하여 gradient norm이 zero임을 확인하고 Hessian matrix가 하나의 음의 값을 가짐을 확인함으로써 정확한 TS임을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

[A] Planar 1,5-H Shift



(a) X=Y=O. (b) X=O, Y=S. (c) X=S, Y=O. (d) X=Y=S.

구조 I의 X, Y가 둘다 산소(O)인 경우(Ia), 하나는 산소(O)이고 하나는 황(S)인 경우(Ib 또는 Ic), 그리고 둘다 황(S)인 경우(Id)를 고려했다. 이 구조들은 모두 1,5-H shift로써 방향족성 안정성이 있는 6 π 전자계의 전이상태(II)를 거쳐서 상호전환이 용이하게 일어날 것으로 예측된다. 이들 각 구조와 확인된 전이 상태 구조에 관한 기하 파라미터를 Table 1에 수록하였다.

Table 1의 결합길이 R₁₅를 보면 Ia의 산소와 산소간의 거리는 3.168Å인데 반해서 원자의 크기가 보다 큰 Id의 황과 황원자간의 거리는

Table 1. Fully optimized geometric parameters for structures (Ia)-(Id) and Transition states (IIa)-(IIId)

Parameter	Structure						
	Ia	IIa	Ib	Ic	IIb	Id	IIId
R ₁₂	1.227	1.287	1.224	1.562	1.262	1.556	1.615
R ₂₃	1.472	1.420	1.482	1.440	1.451	1.451	1.402
R ₃₄	1.362	1.420	1.349	1.374	1.375	1.355	1.402
R ₄₅	1.341	1.287	1.674	1.334	1.644	1.668	1.615
R ₅₆	0.949	1.222	1.303	0.952	1.515	1.308	1.551
R ₁₆	2.545	1.222	2.530	2.550	1.313	2.529	1.551
R ₂₇	1.110	1.100	1.111	1.098	1.104	1.099	1.095
R ₃₈	1.095	1.083	1.097	1.096	1.090	1.100	1.094
R ₄₉	1.103	1.100	1.096	1.103	1.091	1.097	1.095
R ₁₅	3.168	2.332	3.390	3.254	2.704	3.497	2.977
$\angle 123$	125.7	119.4	126.0	128.0	122.3	128.7	125.9
$\angle 234$	116.7	117.2	131.3	130.3	122.8	131.5	125.6
$\angle 345$	129.8	119.4	133.4	129.4	122.8	133.6	125.9
$\angle 456$	116.0	109.6	105.2	116.3	94.4	104.7	97.6
$\angle 723$	113.7	122.2	113.3	114.1	118.8	113.6	118.4
$\angle 832$	113.5	121.4	116.6	114.5	120.4	115.6	117.2
$\angle 943$	119.7	122.2	119.1	119.9	121.2	118.7	⁵ 118.4

*Bond lengths are in angstroms and bond angles are in degrees.

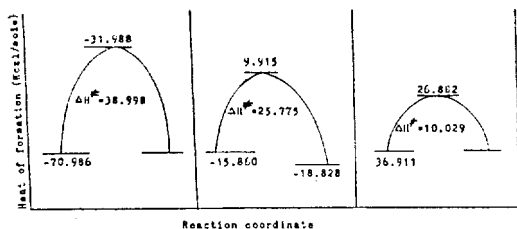


Fig. 1. Energy profiles for the 1,5-H shifts.

3.497Å으로 약 0.33Å만큼 더 떨어져 있다. 그런데 R₁₆의 경우에는 반대로 I_a는 2.545Å이고 I_d는 2.529Å으로서 보다 가까운 거리에 있으므로 (S, S)-H shift에서 활성화 에너지 장벽이 보다 낮을 것임을 시사해 준다.

이때 계산된 에너지를 Fig. 1에 각각 도시하였다. 활성화 에너지 장벽은 1,5-(O, O)-H shift의 경우는 (S, S)-H shift보다 28.97kcal 정도 높았으며, (O, S)-H shift 보다는 13.223kcal가 높음을 알 수 있다. 또한 I_a와 I_d의 전이상태 구조는 C_{2v}대칭성을 가지며, I_b의 경우는 Hammond 가설¹¹과 일치한다. 즉 TS와의 거리를 비교해 보면 I_b에서 ΔR₅₆[‡]=0.212, I_c에서는 0.563으로써 TS는 I_b를 닮은 구조이다.

I_c (enol form)이 I_b (enethiol form)보다 안정한데 많은 연구자들은 O-H...S 수소결합이 O...H-S 수소결합보다 강하기 때문이라고 보고하였다^{3c, 12}. 그러나, 본 연구에서 사용한 MNDO 방법은 수소결합을 잘 고려하지 못하는 방법¹³임에도 불구하고 enol form이 우세한 실험결과^{2~4}와 일치하는 결과를 나타내었다. 따라서 수소결합보다 더 큰 요인이 있을것임을 알 수 있다.

Hartree-Fock-SCF 법에서는 여러 형태변화에 따른 전체에너지 차이 ΔE_i는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta E_i = \Delta(2\sum_{occ} \epsilon_i) - \Delta V_{ee} + \Delta V_{nn}$$

여기서 ε_i는 i번째 채워진 MO의 궤도에너지이고, V_{ee}와 V_{nn}은 각각 전자간 반발 및 핵간 반발에너지의 합이다. 또한 Δ(2∑_{occ}ε_i)는 1전자항이며 ΔV_{nn}-ΔV_{ee}는 입체인자로 볼 수 있다¹⁴.

Table 2. Changes in energy components in 1,5-H shifts (in Kcal/mole)

	ΔE [‡]	Δ(2∑ _{occ} ε _i) ^{‡a}	Δ(V _{nn} -V _{ee}) ^{‡a}	
MNDO	1,5-(O, O)	1.691	0.000	0.000
	1,5-(O, S) _{1c}	1.247	-0.306	-0.138
	1,5-(O, S) _{1b}	1.118	-5.219	4.646
	1,5-(S, S)	0.435	-5.464	4.208
MINDO/3 ^b	1,5-(C, C)	2.267	-1.620	2.199
	1,5-(O, O)	1.219	-1.902	1.433
	1,5-(N, N)	0.779	-3.469	2.560

^a Energy component values are relative to those for the 1,5-(O, O)-H Shift: Δ(2∑_{occ}ε_i)[‡]=5.643, Δ(V_{nn}-V_{ee})[‡]=-3.955. ^b Ref. (6).

활성화과정에 대한 ΔE_i[‡] 값(ΔE_i[‡]=E(TS)-E(GS))의 성분분석을 실시하여 Table 2에 그 결과를 수록하였다. 1전자항인 Δ(2∑_{occ}ε_i)[‡]가 감소됨에 따라 활성화 에너지 장벽 ΔE[‡]은 순서대로 작아짐을 볼 수 있다. 그러나 입체인자인 Δ(V_{nn}-V_{ee})[‡]는 일정한 특성을 나타내지 않는다. 또한 MINDO/3로 계산된것도 인용했는데 여기서도 마찬가지로 1전자항의 기여가 감소될수록 ΔE[‡]는 감소됨을 알 수 있다.

Fig. 2의 net atomic charge를 보면 전기음성도가 큰 산소원자에서는 charge의 분리가 크므로 바닥상태의 분자가 상당히 안정한 관계로 활성화 에너지 장벽이 가장 큰 것으로 고려된다. 또한 Fig. 3의 MINDO/3결과⁶에서도 lone pair

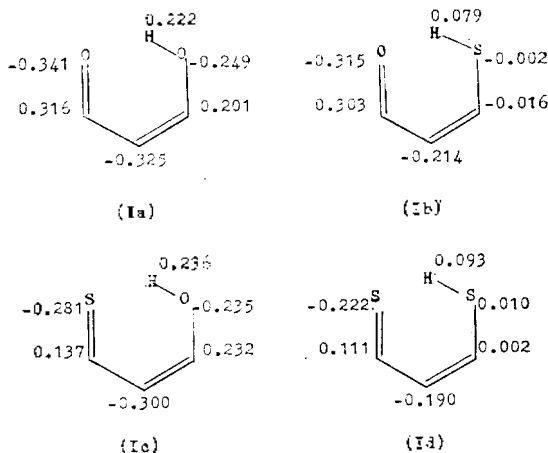


Fig. 2. Net atomic charges by MNDO calculation.

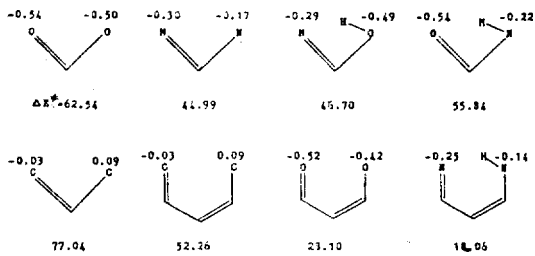
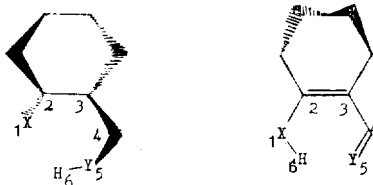


Fig. 3. Net atomic charges (on the terminal atoms) and activation barrier ΔE^* (in Kcal/mole) by MINDO/3 method. (in ref. 6).

를 갖는 헥테로원자계에서는 Fig. 2의 결과와 일치한다. 그러나 하전의 분리가 적은 탄소의 경우는 lone pair가 없으므로 활성화 에너지 장벽이 큰것은 당연하다고 볼 수 있다. 말달 헥테로원자가 다른 경우는 원자번호가 큰 원소일수록 lone pair orbital energy는 낮기때문에 ($N > O > S$) 수소원자는 보다 높은쪽의 orbital energy를 갖는 원소에 붙어있는것이 전체에너지면에서 유리한 것으로 고려된다. Fig. 2 (Table 2의 ΔE^* 와 비교)와 Fig. 3을 보면 잘 알수 있다.

[B] Cyclohexene ring이 fused된 경우

Cyclohexene의 chair form인 구조 A와 half-chair form인 구조 B에 따른 에너지를 알아보기 위해서 각각의 구조를 앞에서와 같이 고려하였다. Chair form (A)일 경우는 $X=C-C=C-YH$ 는 평면이 유지되지 않는다.



(A) chair form

(B) half-chair form

III : $X=Y=O$. IV : $X=Y=S$. V : $X=O$, $Y=S$. VI : $X=S$, $Y=O$.

기하구조는 이면각을 정확히 나타내기 위해서 Table 3에 좌표로써 나타냈다. 나머지 구조에 관해서도 conformation은 이들과 유사하므로 생략하였다.

Table 3. Cartesian coordinates for structures VI-A and VI-B

Structure	Atomic number	x-axis	y-axis	z-axis
VI-A	6	1.736	1.000	0.000
	6	0.266	1.000	0.000
	6	0.230	3.581	-0.010
	6	1.767	3.581	0.011
	6	2.388	2.274	-0.519
	6	-0.400	2.273	0.502
	16	-0.604	-0.221	-0.452
	6	2.549	-0.050	0.353
	1	2.126	3.764	1.045
	1	-0.127	3.775	-1.043
	1	-0.146	4.423	0.608
	1	2.139	4.431	-0.599
	1	2.330	2.263	-1.628
	1	-0.356	2.249	1.611
	1	3.470	2.290	-0.274
	1	-1.477	2.272	0.237
8	2.220	-1.267	0.804	
1	1.294	-1.475	0.808	
1	3.654	0.052	0.325	
VI-B	6	1.670	1.000	0.000
	6	0.306	1.000	0.000
	6	0.260	3.576	-0.284
	6	1.663	3.576	0.334
	6	2.458	2.303	0.000
	6	-0.519	2.280	0.000
	16	-0.790	-0.288	0.000
	6	2.576	-0.193	0.000
	1	1.588	3.692	1.435
	1	0.334	3.733	-1.380
	1	-0.317	4.439	0.108
	1	2.227	4.460	-0.028
	1	2.926	2.423	-0.999
	1	-1.020	2.368	0.987
	1	3.291	2.231	0.729
	1	-1.325	2.199	-0.759
8	2.236	-1.368	0.000	
1	-0.088	-1.385	0.000	
1	3.657	0.057	0.000	

각 구조에 관계되는 전체에너지를 Table 4에 수록하였다. Cyclohexene 자체의 구조에서는 MNDO 계산에서 half-chair hexene ($E_{tot} = -909.5373eV$)이 chair form ($E_{tot} = -909.5333$

Table 4. Total energies (in Kcal/mole) of structure III-VI by MNDO calculation

Structure	A*	B*	$\Delta(A-B)$
III	-38782.273	-38781.296	-0.977
IV	-34886.358	-34884.227	-2.131
V	-36833.994	-36834.962	0.968
VI	-36834.829	-36830.837	-3.992

* A and B are chair form and half-chair form in cyclohexene part, respectively.

eV)보다 약 0.1kcal 정도 안정하다. 그러나 구조 III~VI에서 불매 대체로 chair form이 안정한 것으로 나타났다. chair form의 경우에 X=C-C=C-YH는 평면이 유지되지 않으므로 방향족성 안정성이 없어짐에도 불구하고 더 안정하게 계산된 것은 분자전체의 균형과 관계 있는 것으로 보인다. 즉 X=C-C=C-YH도 근사적으로 chair form을 이룬다고 보면 두개의 chair form이 균형을 이루어 안정화되는 것으로 볼 수 있다. V와 VI의 구조를 비교해 보면 X, Y가 서로 다른 헤테로원자일때 원자번호가 작은 쪽에 수소원자가 붙는것이 보다 안정하게 나타난것은 앞에서의 결과와 같음을 알 수 있다. 따라서 V의 경우에는 다른것과는 달리 half-chair form인 V-B (enol form)가 보다 안정하게 나타났음을 알 수 있다. 또한가지 특징은 chair form인 cyclohexene 고리의 이중결합(X=C)의 X가 황(S)원자일때 half-chair에 비해서 안정화되는 정도가 크다는 것이다. 즉 III-A와 III-B간의 에너지 차이는 1 kcal인데 N-A와 N-B간의

차이는 2 kcal로써 2배나 큼을 알 수 있다. 또한 V-A와 V-B간의 차이는 1 kcal인데 VI-A와 VI-B간의 에너지 차이는 약 4배인 4 kcal 정도나 된다.

하전의 분리를 보기 위해서 Table 5에 수록하였다. 이들은 분자구조가 너무 크기 때문에 전이상태를 찾아서 확인하기는 어려운 실정이므로 몇가지 추정을 해보면 Hammond 가설에 따르면 전이 상태는 불안정한 구조쪽에 치우치므로 각 구조의 chair 및 half-chair conformation A, B 중 불안정한 쪽의 net charge를 비교해 보면 활성화 에너지 장벽 ΔE^\ddagger 의 순서는 III-B > VI-B > V-A > IV-B로 예측되나 VI-B와 V-A는 구조상의 문제로 전이상태에서 half-chair form(B)에 가까울수록 방향족성 안정성이 있을 것이며 VI-B의 활성화 에너지 장벽 ΔE^\ddagger 값이 작아질 가능성이 커지고 순서는 바뀔수 있으므로 ΔE^\ddagger 의 순서는 III > (VI 또는 V) > IV가 될것으로 추정된다.

4. 결 론

- 1,5-H shift에서 1전자항 $\Delta(2\sum_{i=1}^{n-1} \epsilon_i)^\ddagger$ 이 클수록 활성화 에너지 장벽은 크다.
- 말단원자가 lone pair를 갖는 헤테로원자계에서 전기음성도가 큰 원자일수록 하전의 분리가 크므로 바닥상태의 분자가 상당히 안정하며, 상대적인 활성화 에너지 장벽은 크다.
- 말단에 서로 다른 헤테로원자가 있을때는 원자번호가 작은쪽의 원자에 수소원자가 붙어

Table 5. Net charges of structures III-VI by MNDO calculation

Structure	Positional No.					
	1	2	3	4	5	6
III-A	-0.317	0.285	-0.325	0.192	-0.251	0.215
III-B	-0.251	0.194	-0.336	0.323	-0.346	0.228
IV-A	-0.194	0.084	-0.188	-0.019	0.009	0.072
IV-B	-0.015	0.002	-0.205	0.122	-0.231	0.109
V-A	-0.296	0.270	-0.210	-0.029	0.001	0.065
V-B	-0.236	0.226	-0.311	0.144	-0.290	0.241
VI-A	-0.244	0.113	-0.305	0.214	-0.240	0.223
VI-B	-0.013	-0.023	-0.222	0.309	-0.318	0.086

있는 쪽이 안정하다.

4. Cyclohexene ring이 fused된 경우 ring이 half-chair형에서 보다는 chair형인 경우가 대체로 안정하다.

5. 감사의 말씀

본 연구는 문교부와 한국 이론 물리 및 화학 연구회의 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 감사할 드린다.

인용문헌

- (a) F. S. Jørgensen, R. S. Brown, L. Carlsen, and F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5922 (1982); (b) W. Egan, G. Gunnarsson, T. E. Bull, and S. Forsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4568 (1977); (c) C. J. Seliskar and R. E. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7072 (1977); (d) R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5497 (1977); (e) H. Ogoshi and Z. Yoshida, *Tetrahedron*, **27**, 3997 (1971); (f) R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3157 (1979).
- J. Gebicki and A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4521 (1981).
- (a) L. Carlsen and F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 281 (1978); (c) L. Carlsen and F. Duus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1080 (1980).
- (a) L. F. Power, K. E. Turner, and F. H. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 249 (1976); (b) O. Siiman, J. Fresco, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2347 (1974); (c) J. Fabian, *Tetrahedron*, **29**, 2449 (1973).
- F. S. Jørgensen, L. Carlsen, and F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** 1350 (1981).
- J. K. Cho, I. Lee, H. K. Oh, and I. H. Cho, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 217 (1984).
- P. Asmus and M. Klessinger, *Tetrahedron*, **30**, 2477 (1974).
- (a) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. Mckee, H. S. Rzepa, and L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4290 (1971); (b) L. Salem, "Electrons in Chemical Reaction: First Principles", John Wiley and Sons, 1982, p. 28.
- (a) A. Komornicki, I. Ishida, and K. Morokuma, *Chem. Phys. Letters*, **45**, 595 (1977); (b) J. W. McIver, Jr., and A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
- I. G. Csizmadia, "Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules", Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
- (a) L. Carlsen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1768 (1980); (b) L. Nørskov-Lauritsen, L. Carlsen, and F. Duus, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 496 (1983); (c) D. Reyntjens-Van Damm and Th. Zeegers-Huyskens, *J. Mol. Struct.*, **61**, 83 (1980).
- (a) T. J. Zielinski, D. L. Breen, and R. Rein, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6266 (1978); (b) G. Klopman, P. Andreozzi, A. J. Hopfinger, O. Kikuchi, and M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6267 (1978); (c) S. Scheinger, *Theor. Chem. Acta (Berl.)*, **57**, 71 (1980); (d) K. Ya. Burstein and A. N. Isaev, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, **64**, 397 (1984); (e) I. Lee, H. S. Kim, and J. H. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 98 (1985).
- I. Lee, K. B. Rhyu, and B. C. Lee, *Bull. Inst. Basic Sci., Inha Univ.*, **3**, 81 (1982).