

## Oxiranes의 구조와 반응에 관한 양자역학적 연구

金 時 俊

한양대학교 자연과학대학 화학과  
(1985. 12. 26 접수)

## Quantum Mechanical Studies of the Structures and Reactions of Oxiranes

Shi Choon Kim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hanyang  
University, Seoul 133, Korea

(Received December 26, 1985)

**요 약.** 치환 Oxiranes의 C-C 결합 절단에 의한 알켄의 고리첨가 반응의 반응성을 규명하기 위하여 치환기 -CN, -OCH<sub>3</sub>, -SCH<sub>3</sub>에 대하여 (1) 치환기가 C-C 고리열림 반응에 어떤 영향을 미치고 있는지 (2) 치환기가 전이상태와 중간체의 구조에 어떤 영향을 미치고 있는지 (3) carbonyl ylides의 이성화장벽에 어떤 기여를 하고 있는지 (4) 고리첨가 반응의 반응성에 치환기가 어떤 효과를 미치는지를 MNDO-SCF-MO법 계산에 의하여 연구하였다. 본 연구에서는 모든 분자의 기하학적 구조를 optimize 하였으며 반응경로, 전이상태, 중간체의 계산을 실시하여 반응성과 치환기 효과를 논하였다.

**ABSTRACT.** The electronic structures and geometries of model substituted oxiranes, and carbonyl ylides containing cyano, methoxy and thiomethoxy substituents were investigated by MNDO-SCF-MO method. Stabilization and geometries caused by substituents, the ease of formation of carbonyl ylides from oxiranes and the reactivities of the cycloaddition of substituted carbonyl ylides were investigated.

### 1. 서 론

삼원소고리(three membered cyclic) 화합물의 고리열림(ring opening) 반응의 입체화학적 연구는 최근 흥미있는 연구과제중의 하나이며<sup>1</sup> 생성된 이가라디칼(1,3-biradical)의 구조에 관한 논의는 상당한 주의를 끌고 있다.<sup>2,3</sup>

1965년에 Linn과 Benson은 사시아노옥실란(tetracyanooxirane)의 C-C 결합이 끊어지면서 알켄과 고리첨가반응을 일으킴을 알게 되었고, 속도론적 연구 결과로 반응중간체로서 carbonyl ylide가 형성됨을 알게 되었다<sup>4</sup>. 이보다 앞서 Ullman과 Milks는 indenone oxide가 열, 또는 광분해를 할때 비교적 안정한 고리모양의 car-

bonyl ylides가 형성됨을 관찰하였다<sup>5</sup>. 1967년에는 Griffin과 그의 공동 연구자들이 oxirane의 광화학적분해(fragmentation) 반응을 발견하였으며<sup>6</sup>, 이어서 oxirane의 광분해의 중간체로서 carbonyl ylides가 확인되었다<sup>7,8</sup>. Huisgen 및 그 공동연구자들도 oxiranes 고리첨가반응을 열적으로 진행시켜 carbonyl ylides가 중간체임을 제시하였다<sup>9</sup>.

Oxianes에서 carbonyl ylides가 형성되는 과정에 관한 몇가지 연구결과가 발표되어 있다. Bibot, Sevin 및 Devaquet는 oxirane이 carbonyl ylide를 거쳐 carbonyl과 carbene으로 변환하는 과정을 *ab initio* 법으로 연구 보고하고 있으며<sup>10,11</sup>, Houk 및 그 공동 연구자들은 STO-3G<sup>12</sup> 및

4-31G<sup>13</sup> basis set를 사용한 *ab initio* 법과<sup>14</sup> 3×3CI<sup>15</sup> 계산을 통하여 치환기가 에너지에 미치는 영향을 보고하였다.<sup>16</sup>

Carbonyl ylide의 구조에 관해서는 Houk<sup>17</sup>와 그 공동 연구자에 의해서 MINDO/2, MINDO/3법으로 optimize 한바 있고, Leroy와<sup>18</sup> 그 공동 연구자는 STO-3G로, 그리고 Yamaguchi 팀<sup>19</sup>은 UMINDO/3법으로 연구 보고한 바 있으나 이에 대하여서는 아직도 연구의 여지가 많다.

본 연구에서는 MINDO/3<sup>20,21</sup>에 이어서 현재 Dewar 교수팀에 의하여 연구개발되고 있는 MNDO법<sup>22-26</sup>을 사용하여 반응 경로, 바닥상태, 전이상태, 중간체에 대한 계산을 통하여 oxirane의 고리열림 반응과 고리첨가반응을 연구하고자 한다. MNDO법은 “*ab initio*”법과 같은 정도로 정확히 분자의 바닥상태의 성질을 재현시켜주는 방법임이 알려져 있고, 또 반응 경로 연구에도 유용함이 알려져 있다<sup>27</sup>. MNDO법은 분자의 기하학적 구조를 Davidson-Fletcher-Powell법<sup>28-30</sup>을 사용하여 모든 기하학적 변수(결합길이, 결합각, 이면각)를 조절하여 최저 에너지 상태를 발견하고 있어 conformation 결정에도 우수할뿐 아니라, 계산 시간이 단축되어 유기반응 메커니즘 규명에 가장 유효한 방법이라 생각된다. 본 연구에서는 oxirane의 모체 및 치환기로서 전자끄는 기(electron withdrawing group)인 -CN기와 전자주는 기(electron donating group)인 -OCH<sub>3</sub> 및 -SCH<sub>3</sub>기의 치환체에 대해 계산하여 (1) 치환기가 C-C 고리열림반응에 어떠한 영향을 미치고 있는지, (2) 치환기가 전이상태 또는 중간체의 구조에 어떠한 영향을 미치고 있는지, (3) carbonyl ylides의 이성화장벽에 어떠한 기여를 하고 있는지, 그리고 (4) 고리첨가반응의 반응성에 치환기가 어떠한 효과를 미치는지를 규명하고자 한다.

## 2. 계 산

**2.1 분자구조.** 치환 Oxiranes의 3차원 공간 좌표표를 계산하기 위하여 각 원자에 Fig. 1과 같이 원자에 번호를 붙였으며, 입력에 필요한 oxirane의 결합길이, 결합각은 표준값<sup>31</sup>을 사용

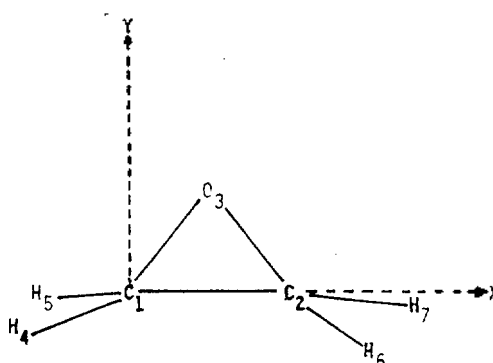


Fig. 1. Numbering scheme of parent oxirane atoms.

Table 1. Optimized bond parameters used in atomic coordinate calculation

Bond length (Å)		Bond angle (°)	
d (C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> )	1.511	∠C1C2O3	57.83
d (C <sub>2</sub> - O <sub>3</sub> )	1.418	∠C2O3C1	64.35
d (C - H)	1.102	∠O3C1H5	116.66
Dihedral angle (°)		∠H6C2H7	111.53
		∠C1C2H6	121.75
		∠H5O1O3C2	112.32

하였다. MNDO program 계산에서 geometry는 optimize 시켰다.

Table 1에는 MNDO법에 의하여 optimize된 bond parameters를 표시하였다.

**2.2. MNDO 계산<sup>22-26</sup>.** MNDO법은 MINDO/3법에<sup>20,21</sup> 이어서 Dewar팀의 MO법중에서 새로 개발된 방법으로서 비교적 큰 유기분자의 이론적 연구에 경제적이면서도 효과적인 방법으로 평가되고 있다.

MINDO/3법은 INDO법의 적분값 계산에 많은 parameter를 도입하여 그 값을 재평가하고, 분자에 대한 관측값을 재현하도록 parameter를 수정한 결과 생성열, 힘의 상수, 분자의 이온화 퍼텐셜이 분자내의 원자간 길이에 대응하여 양호한 결과를 나타내도록 하였다. Radical과 같은 open shell 계산에는 반전자법(half electron method)<sup>32</sup>을 사용한다.

Fock의 matrix element는 다음과 같다.

$$F_{\mu\mu}^{AA} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu}(\mu\mu, \mu\mu) + \sum_{\nu \neq \mu}^A P_{\nu\nu}[(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] - \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (1)$$

$$F_{\nu\nu}^{AA} = P_{\nu\nu} \left[ \frac{3}{2}(\mu\nu, \mu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\mu, \nu\nu) \right] \quad (2)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda}^C - \frac{1}{2} P_{\mu\lambda} \gamma_{AB} \quad (3)$$

(a)  $U_{\mu\mu}$ 는 일중심일전자 에너지이며 원자 A의 AO(atomic orbital)에서의 전자운동에너지와 원자 A의 core에 의한 반발퍼텐셜에너지의 합을 나타낸다.

(b) AO  $\mu$ 와  $\nu$ 사이의 쿨롱적분  $(\mu\mu, \nu\nu) = g_{\mu\nu}$ 와 교환적분  $(\mu\nu, \mu\nu) = h_{\mu\nu}$  등은 일중심이전자적분이다.

$U_{\mu\mu}$ ,  $g_{\mu\nu}$  및  $h_{\mu\nu}$ 의 값은 Oleari 법<sup>33,34</sup>으로 계산한다. 여기서는 원자의 원자가상태의 이론적 에너지를 원자 또는 이온에 대한 분광학적 값으로 대체시켰다.

(c) 이중심일전자 core 공명적분  $\beta_{\mu\lambda}^C$ 는 결합적분  $S_{\mu\lambda}$ 와 원자가상태의 이온화퍼텐셜  $I_\mu$  및  $I_\lambda$ 의 합에 비례한다<sup>35,36</sup>.

$$\beta_{\mu\lambda}^C = S_{\mu\lambda}(I_\mu + I_\lambda) B_{AB} \quad (4)$$

위에서  $B_{AB}$ 는 원자 A와 B의 특성에 기인하는 parameter이고,  $S_{\mu\lambda}$ 는 Slater-Zener의 AO를 사용하여 계산하고 있다. 분자의 총에너지( $E_{tot}$ )는 총전자에너지( $E_{el}$ )와 총 core간 반발에너지( $E_c$ )의 합이 된다.

$$E_{tot} = E_{el} + E_c \quad (5)$$

$$E_c = \sum_{A < B} \sum E_{core}^{AB} \quad (6)$$

Core-core간 반발에너지  $E_{core}^{AB}$ 는  $R_{AB}^{-1}$ 와  $\gamma_{AB}$ 의 함수이다.

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B (\gamma_{AB} + (e^2 R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB}) e^{-\alpha} A_{AB}^R) \quad (7)$$

N-H와 H-O 결합에서는

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B (\gamma_{AB} + (e^2 R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB}) \alpha_{AB} e_{AB}^{-R}) \quad (8)$$

이다. 분자의 생성열(heat of formation)  $\Delta H_f^{mol}$

은 총에너지에서 전자에너지( $\Delta E_{el}^A$ )를 뺀 다음 실험적으로 얻어진 분자내의 원자의 생성열( $\Delta H_f^A$ )의 합을 가하여 얻는다<sup>36</sup>.

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \Delta E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (9)$$

원자 A의  $\phi_\mu \phi_\nu$  분포속에 있는 전자와 원자 B의 core 사이의 core-전자간 인력적분( $V_{\mu\nu}, B$ )는 다음과 같다.

$$V_{\mu\nu}, B = -Z_B (\mu^A \nu^A, S^B S^B) \quad (10)$$

$$V_{\mu\mu}, B = -Z_B (\mu^A \mu^A, S^B S^B) \quad (11)$$

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B (\mu^A \mu^A, S^B S^B) [1 + e^{-\alpha} A_{AB}^R + e^{-\alpha} B_{AB}^R] \quad (12)$$

$\alpha_A$ 와  $\alpha_B$ 는 조절 가능한 parameter들이다. N-H와 O-H에서는 다음 식을 사용하는 것이 유리하다.

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B (S^A S^A, S^B S^B) (1 + R_{AB}^{-\alpha} A_{AB}^R + e^{-\alpha} B_{AB}^R) \quad (13)$$

(A=N, O 그리고 B=H)

또

$$\beta_{\mu\lambda}^C = \frac{1}{2} (\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B) S_{\mu\lambda} \quad (14)$$

$\beta_\mu^A$ 와  $\beta_\lambda^B$ 는 원자 A의 AO  $\phi_\mu$ 와, 원자 B의 AO  $\phi_\lambda$ 의 특성에 따라 조절 가능한 parameter이다. Slater의 basis AO간의 결합적분은 AO지수를 조절가능한 parameter로 취급하여 해석적으로 계산한다.

MNDO법은 Dewar의 MO법 중에서 새로 개발된 방법으로 NDDO(Neglect of Diatomic Differential Overlap)법<sup>37</sup>에 기초하고 있다. 여기서는 diatomic differential overlap은 무시되고 있다.

$$(\mu A, \nu B, \lambda C, \delta D) = 0, (A \neq B, C \neq D) \quad (15)$$

Fock의 matrix element는 다음과 같다.

$$F_{\mu\mu}^{AA} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu}, B + \sum_{\nu}^A \nu P_{\nu\nu}[(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu, \lambda\sigma) \quad (16)$$

$$F_{\nu\nu}^{AA} = \sum_B V_{\nu\nu}, B + P_{\nu\nu} \left[ \frac{3}{2}(\mu\nu, \mu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\mu, \nu\nu) \right]$$

$$+ \sum_B \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\mu\nu}(\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (17)$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = \beta_{\mu\nu}^C - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (18)$$

$U_{\mu\mu}$ ,  $g_{\mu\nu}$ , 및  $h_{\mu\nu}$  는 MINDO/3와 같은 방법으로 계산한다.

원자 A에서의 전하분포  $e\phi_A\phi_B$ 와 원자 B에서의 분포  $e\phi_B\phi_A$  사이의 상호작용 에너지를 나타내는 이중심 반발적분 ( $\mu\nu, \lambda\sigma$ )은 반경험적인 다극-다극 상호작용 (multipole-multipole interaction)<sup>38</sup>을 적용하여 확장하였다. MINDO/3법과 MNDO법은 생성열, 쌍극자능률 및 분자의 conformation을 실험적 결과를 재현할 수 있도록 parameter를 도입하였기 때문에 실험결과를 이론적으로 설명하는데 성공적으로 적용되고 있으며, MNDO법은 방향성이 중요시 되는 분자의 이론적 연구에 MINDO/3법보다 효과적이며 계산시간에 대하여 경제적이다.

전이상태 및 중간체의 확인 계산에는 다음 식<sup>39</sup>을 사용하였다,

$$g = \partial E(q) / \partial q_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (19)$$

$E(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ 는  $N$ 개 원자계의 적각좌표에 의존하는 potential energy function이고,  $g$ 는 그 gradient를 나타내는 column vector이다.

$$A_{ij} = \partial^2 E(q) / \partial q_i \partial q_j \quad (20)$$

$A_{ji}$ 는 force constant matrix이다.

전이상태를 나타내는 점  $q^T$ 는 다음과 같은 판단 기준에 의하여 정한다.

(a)  $q^T$ 는 stationary point여야 한다.

$$q(q^T) = 0$$

(b) 전이상태에서의 force constant matrix  $A^T$ 는 오직 한개의 음의 고유값을 갖어야 한다 (saddle point 특성  $A^T$ 의 고유값들은  $A^T$ 의 고유벡터에 대응하는 각 방향에 따르는 퍼텐셜 에너지면의 곡률을 나타낸다). 전이상태영역에서의 minima점은 force constant matrix가 음의 값을 갖지 않으며 이는 안정한 중간체로서 TX, TY, TZ, 와 RX, RY, RX의 여섯 항의 값이 영이 된다.

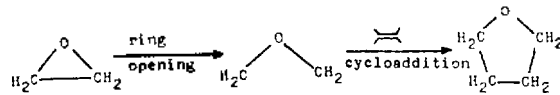
여기서 T는 병진운동, R은 회전운동을 나타낸다.

만일 한개 이상의 음의 고유값을 가지면 보다 낮은 saddle point가 또 있음을 나타낸다.

(c)  $q^T$ 는 반응물질과 생성물질 사이의 최고 에너지점이다.

### 3. 결과 및 고찰

**3.1. Oxirane의 반응 경로.** Oxirane의 C-C 결합의 절단에 의하여 생기는 carbonyl ylide와 고리첨가반응의 반응 경로를 반응 물질의 바닥상태, 전이상태 및 중간체의 구조를 구분하여 계산하였고, 고리첨가반응은 에틸렌을 알켄으로 택하여 계산하였다.



#### 3.1.1 반응물질 Oxirane의 바닥상태

Oxirane의 바닥상태의 기하학적 상태, 생성열, 힘상수 matrix의 고유벡터 및 진동의 normal modes 및 진동수에 대한 MNDO 계산 결과를 Table 2에 요약하였다.

Table 2의 계산값은 실험값<sup>40</sup> 및 계산값<sup>22</sup>과 비교적 잘 일치한다. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>의 길이는 본 계산 결과가 1.511인데 대하여 실험값은 1.470이고,

Table 2. Results of reactant calculation of oxirane (MNDO)

Ground State Geometry	
<p>Bond lengths: C<sub>1</sub>-O: 1.418, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>: 1.511, C<sub>2</sub>-O: 1.418. Bond angles: H<sub>5</sub>-C<sub>1</sub>-H<sub>4</sub>: 116.65, H<sub>5</sub>-C<sub>1</sub>-O: 117.18, H<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>-O: 117.18, H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>-H<sub>7</sub>: 121.75, H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>-O: 117.5, H<sub>7</sub>-C<sub>2</sub>-O: 117.5. Angle O-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>: 64.35. Formula: H<sub>5</sub>C<sub>1</sub>O<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 112.32</p>	
Heat of Formation	RHF $\Delta H_f = -15.54168$ kcal/mol UHF $\Delta H_f = -15.54375$ FC $\Delta H_f = -15.49856$
Eigen Vectors of Cartesian Force Constant Matrix.	
-0.000063, 0.000000, 0.000000, 0.000000, 0.000014, 0.000116	
Normal Modes and Vibrational Frequencies, CM <sup>-1</sup> .	
28.230059, 0.046097, 0.045402, 0.091115, 9.901144, 28.386742	

다른 논문에 보고되어 있는 계산값은 1.513이다. C<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> 길이는 1.418에 대하여 각각 1.435, 1.417이고 C-H 길이는 1.102에 대하여 각각 1.084, 1.102이다. 결합각  $\angle H_6C_2H_7$ 의 분 계산값은 111.5인데 대하여 실험값은 116.3이고, 전의 계산값은 111.7이다. 바닥상태에서는 RHF, UHF 계산이 일치하여야 하며, 이 상태가 최저 에너지 상태인지를 알아보기 위하여 cartesian force constant matrix의 eigen vectors를 계산한 결과 처음 여섯개 항의 값이 거의 영에 가깝다. 그리고 CM-1의 값도 처음 여섯개 값이 영에 가까운 작은 값을 (0에서 수십정도) 나타내므로 본 바닥상태의 계산은 최저에너지 상태임을 확인할 수가 있다.

H<sub>3</sub>C<sub>1</sub>O<sub>3</sub>C<sub>2</sub>의 값 112.32는 H<sub>5</sub>C<sub>1</sub>O<sub>3</sub>와 C<sub>1</sub>O<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 사이의 dihedral angle을 나타낸다.

Table 3. Results of reaction path calculations of oxirane

Reaction coord(A)	RHF		UHF	
	$\Delta H_f$	gradient	$\Delta H_f$	gradient
1.5125	-15.54378	0.09448	-15.54375	0.06298
1.6	-12.70246	60.10285	-12.70306	60.09690
1.7	-4.48047	99.53735	-4.48147	99.55880
1.8	6.51191	116.99606	6.51076	116.97411
1.9	18.47104	120.08364	18.47008	120.07792
1.925	21.46961	119.57677	21.46830	119.43861
1.93			13.25004	7.51197
1.94			13.28401	3.68732
1.942			13.28725	2.12504
1.944			13.29098	1.32294
1.946			13.29274	0.40634
1.948			13.29304	-0.32190
1.95	24.44169	118.18175	13.29256	-0.79794
1.955			13.28341	-2.50916
1.965			13.23779	-6.00919
1.975	27.38256	116.87927	13.15396	-9.56959
2.0	30.27911	115.04033	12.82766	-15.87799
2.1	41.35112	106.32700	10.47507	-26.94110
2.2	51.51930	97.65751	7.96190	-22.15805
2.3	60.94259	91.67905	6.44118	-7.90831
2.32	62.77147	91.47805	6.32695	-3.82014
2.34	64.58936	90.64019	6.28905	0.04521
2.36	17.13297	15.32774	4.32788	4.06383
2.4	18.06889	31.25401	6.66019	12.63190
2.45	20.11035	50.08446	7.58626	24.59637
2.5			9.12841	32.65365
1.9481	(transition state)		13.29296	
2.34	(intermediate state)		6.28809	

### 3.1.2 Oxirane의 carbonyl ylide 형성

Oxirane의 C-C 고리열림 반응에 의하여 전이 상태 및 중간체의 기하학적 구조를 규명하려면 reaction path 계산이 필요하다. Table 3에 reaction path 계산 결과를 요약하였다. Closed system에서 carbonyl ylide biradical system으로 변화하는 과정을 추정하기 위해서는 C-C 결합길이를 변화시켜 가면서 RHF(restricted Hartree-Fock) 및 UHF(Unrestricted Hartree-Fock) 계산이 필요하며, energy extrema를 찾는 때는 gradient를 이용하는 것이 편리하다.

Table 3의 결과를 RHF와 UHF로 구별하여 에너지의 변화하는 모습을 도시하면 Fig. 2와 같다.

Fig. 2를 보면 carbonyl ylide biradical이 형성되기 시작하면서 RHF 계산 결과가 UHF 결과와 갈라지게 된다. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>의 길이가 1.948 부근이 전이상태 영역이고 2.34 부근에 중간체가 존재할 것이 예상되므로 전이상태를 구하는 program과 힘의 상수를 구하는 program(NDTS, NDFOR)을 사용하여 정확히 전이상태와 중간체의 geometry optimization을 한 후, optimized

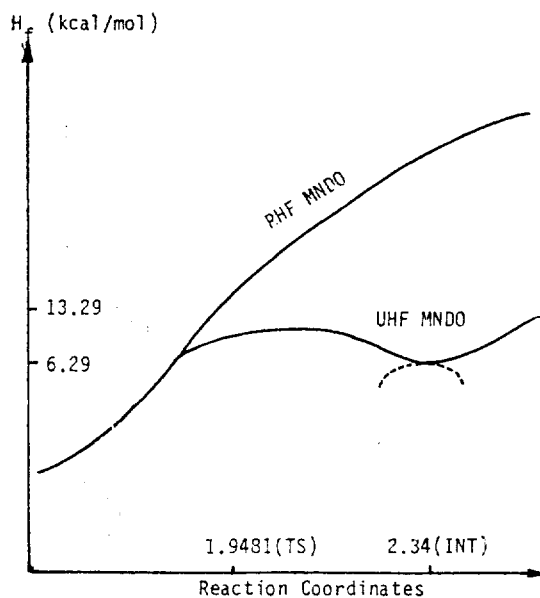


Fig. 2. Energy profile for RHF and UHF calculations.





지는 사수소화푸란(tetrahydro furan)의 바닥상태의 계산 결과는 Table 7과 같다.

Table 7의 optimize된 바닥상태의 형태를 보면 C<sub>3</sub>-O<sub>4</sub>의 계산길이 1.41은 관측속의 실험값 1.43, 그리고 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>의 계산길 1.55는 실험값 1.54와 잘 일치한다.

Leroy<sup>18</sup>가 STO-3G로 계산한 결과와 본 계산 결과를 비교하면 Table 8과 같다.

본 계산결과 Z축의 좌표는 O<sub>4</sub>인 경우에 0.0001로서 이는 평면구조가 안정함을 표시한다. Leroy의 계산에 의하면 τ의 값이 33과 0인 영역에 안정한 형태가 있음을 암시하고 있는데 Optimize된 ∠COC의 값이 113°로서 106°와 120°사이이므로 거의 평면구조가 안정하리라는 예측이 가능하다.

### 3.2. 치환 Oxirane의 반응 경로

#### 3.2.1 계산

연구 대상 oxirane의 치환체는 다음 9가지(oxirane 포함)이다.

Oxirane의 8가지 치환체에 대하여 바닥상태, 반응경로, 전이상태, 중간체 및 에틸렌의 고리침가 생성물에 대하여 oxirane의 경우와 같은 방법으로 MNDO-SCF-MO 계산을 실시하였다.

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	symbol
	H	H	H	H	EO
	CN	CN	CN	CN	TCEO
	CN	H	H	CN	DCEO1
	CN	CN	H	H	DCEO0
	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	MEO
	H	H	H	SCN <sub>3</sub>	TME0
	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	DMEO0
	CN	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CN	DCDMEO
	CN	CN	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	DCDMEO0

#### 3.2.2 Oxirane 치환체의 반응 경로

Oxirane 치환체의 C-C 결합의 절단에 의하여 생기는 carbonyl ylide와 고리침가 반응의 반응 경로를 반응 물질의 바닥상태, 전이상태 및 중간체의 구조로 구분하여 계산하였고, 고리침가 반응은 알켄으로 에틸렌을 택하여 계산하였다.

Table 9. Summary of heat of formation,  $\Delta H_f$ (kcal/mole), of reaction path calculation

Molecule	Ground State	Transition State	Intermediate	Product
EO 	RHF -15.54			-59.27
	UHF -15.54	13.29	6.29	-59.28
TCEO 	RHF 136.05			99.55
	UHF 135.29	148.26	131.80	99.55
DCEO1 	RHF 54.19			14.58
	UHF 53.78	74.17	55.23	14.58
DCEO0 	RHF 56.93			18.45
	UHF 56.54	77.33	67.13	18.47
MEO 	RHF -57.72			-100.52
	UHF -58.12	-33.92	-49.19	-100.43
TME0 	RHF -19.86			-62.54
	UHF -20.21	5.18	-10.79	-62.53
DMEO0 	RHF -98.39			-141.01
	UHF -98.39	-76.07	-93.82	-141.04
DCDMEO 	RHF -20.67			
	UHF -20.14	-9.55	-26.55	
DCDMEO0 	RHF -24.34			
	UHF -24.83	-12.79	-30.25	

Table 10. Stabilization energies(kcal/mole) of substituted carbonyl ylides relative to the parent

molecule	$\Delta H_f$ (INT)	$\Delta H_f$ (GS)	$\Delta H_f$ (INT)- $\Delta H_f$ (GS)	relative stabilization
EO	6.29	-15.54	21.83	0.0
TCEO	131.80	135.29	-3.49	-25.32
DCEO1	55.23	53.78	2.45	-19.38
DCEO0	67.13	56.54	10.59	-11.26
MEO	-49.19	-58.12	8.93	-12.90
TME0	-10.79	-20.21	9.42	-12.41
DMEO0	-93.82	-98.39	4.57	-17.26
DCDMEO	-26.55	-20.14	-6.41	-28.24
DCDMEO0	-30.25	-24.83	-5.42	-27.25



치환체의 바닥상태, 전이상태, 중간체 및 첨가 생성물의  $\Delta H_f$ (kcal/mole)을 요약하면 Table 9 과 같다.

치환기에 의한 안정화 에너지를 oxirane 모체와 비교하기 위해서는 치환체의 [중간체의  $\Delta H_f$  (INT)와 바닥상태의  $\Delta H_f$ (GS)와의 차  $\Delta\Delta H_f$  값을 비교하여 상대적으로 결정할 수 있다.  $\Delta\Delta H_f$ 의 값을 Table 10에 요약하였다.

Table 10에 의하면 electron withdrawing group인 -CN기나 electron donating group인 -OCH<sub>3</sub>기 및 -SCH<sub>3</sub>기의 치환은 carbonyl ylides를 다 같이 안정화 시킴을 알 수 있다. 이와같은 현상은 push-pull stabilization theory<sup>31,32</sup>로 설명된다.

-CN기가 2개 치환된 DCEOT와 DCEOO를 비교하면 상대적인 안정화 에너지는 각각 -19.38, -11.24 kcal/mole로서 각각의 -CN기가 서로 다른 탄소에 치환된 DCEOT가 같은 탄소에 2개가 치환된 DCEOO보다 약 8.1 kcal/mole 정도 더 안정하다. -CN기 4개가 치환된 TCEO에서의 안정화 에너지는 -25.32 kcal/mole로써 DCEOT와 DCEOO의 안정화 에너지를 합한 것보다 훨씬 적은 값을 나타내는 사실로 보아 DCEOT나 DCEOO에 2번째로 들어가는 2개의 -CN의 안정화 효과는 처음보다 감소함을 알 수가 있는데 이것은 Houk 및 그 공동 연구자들이 보고<sup>16</sup>한 내용과 일치한다.

그러나 DCEOO보다 DCEOT의 안정화 에너지가 약 8.1 kcal/mole 더 큰 것은 Houk 등이 *ab initio* 방법으로 계산 보고된 결과와는 일치하지 않는다. 이들은 2개의 -CN기가 같은 탄소에 치환되었을 때가 약 3 kcal/mole 정도 더 안정하다고 보고하고 있다<sup>16</sup>.

MEO와 TMEO의 안정화 에너지를 비교하면 거의 비슷하나 MEO가 약 0.5 kcal/mole 정도 더 큰 것으로 나타나는데 이것은 -OCH<sub>3</sub>기의 안정화효과가 -SCH<sub>3</sub>보다 약간 큰 것이 아닌가 생각되나 이 점은 좀 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

DCEOO와 DMEOO의 안정화 에너지를 비교하면 거의 비슷하나 DCEOO가 약 6.02 kcal/mole 정도 작은 것으로 보아 OCH<sub>3</sub>기의 안정화 효

과가 CN기 보다 크다고 생각된다.

DCDMEOO와 DMEOO 및 DCEOO의 안정화 에너지를 비교하면 DMEOO와 DCEOO의 안정화 에너지의 합보다 DCDMEOO의 안정화 에너지가 약 0.25 kcal/mole 정도 작게 나타나 있으나 그 차이는 극히 작다.

DCDMOC의 안정화 에너지가 DCDMEOO의 그것보다 약 1 kcal/mole 정도 큰데 이것은 DCEOT와 DCEOO와의 비교에서의와 같은 경향을 나타낸다.

이상과 같은 결과는 perturbation model로써 이론적으로 설명이 가능하다. Fig. 4에 MNDO-SCF-MO 방법으로 계산된 carbonyl ylide 모체와, 관련되는 두 치환기 -CN 및 -OCH<sub>3</sub> 그리고 여러가지 치환 carbonyl ylides의 MO를 표시하였다.

Carbonyl ylides는 높은 energy level의 HOMO와 낮은 energy level의 LUMO를 갖고 있는 물질이다<sup>17</sup>. CH<sub>3</sub>CN의 LUMO는 비교적 낮은 energy level의  $\pi^*$  orbital로서 carbonyl ylide의 MO에 주로 반발적인 효과를 나타내는 orbital로서 치환기 CN기의 효과를 설명할 수가 있다. -CN기의 LUMO에 의하여 carbonyl ylide의 HOMO와 LUMO는 그 energy level이 낮아질 것이나 LUMO가 HOMO보다 상대적으로 더 낮아질 것이다. -CN기의 전자받게 orbital은

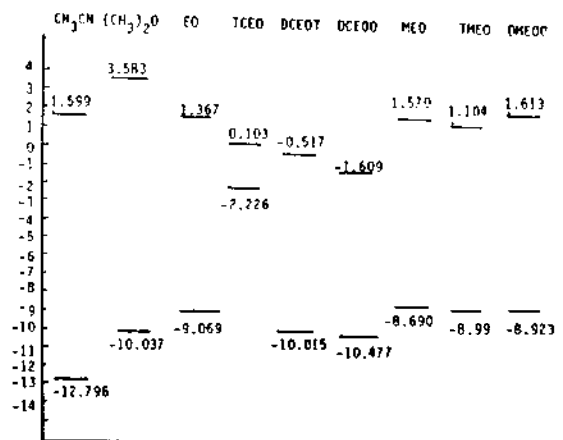


Fig. 4. Frontier molecular orbitals of several carbonyl ylides and substituents.

ylide의 LUMO로 하여금 안정화 효과를 증가시키는 방향으로 치환기가 있는 쪽에서 HOMO에 혼입되어 들어가게 하고 HOMO는 안정화 효과를 감소시키는 방향으로 LUMO에 혼입되어 들어간다. Fig. 4에 frontier molecular orbital의 energy level를 표시하였다.

Fig. 4에 의하면  $-OCH_3$ 기는  $-CN$ 기와는 반대의 효과를 frontier molecular orbital energy level에 미치고 있다.

$-CN$ 기의 LUMO는 TCEO, DCEOT, DCEOO의 LUMO energy level를 크게 감소시키고 있다. 이와 같이 낮아진 DCEOT, DCEOO의 LUMO는 HOMO 에너지를 parent oxirane의 그것보다 낮아지게하나 그 효과는 LUMO의 경우보다 작음을 Fig. 4에서 알수 있다.

$-OCH_3$ 의 전자주개 orbital은 MEO, TMEO, DMEOO의 HOMO energy level을 parent carbonyl ylide의 HOMO보다 높은 energy level을 갖게하는 효과를 나타내고 있다.

이와 같은 결과로  $-CN$ 기나  $-OCH_3$ 기는 모두 carbonyl ylide의 HOMO-LUMO gap을 감소시켜 안정화에 기여하고 있음을 볼수 있다. TCEO의 HOMO energy level이 높이가 올라가 있는 현상에 대해서는 더 많은 연구 고찰이 필요하다고 생각된다.

#### 4. 결 론

이상의 고찰을 종합하면 다음과 같다.

(1) MNDO-SCF-MO법은 바닥상태와 반응경로 계산에, 그리고 전이상태와 중간체의 구조 결정에 효과적이며 계산시간을 단축할 수 있다.

(2) 치환 oxirane의 바닥상태, 치환 carbonyl ylides의 전이상태, 중간체의 기하학적 구조를 결정하였으며 그 결과는 여러가지 보고된 내용과 일치한다.

(3) 고리첨가 반응 생성물의 구조를 확인하여 계산에서 얻어진 최적화된 MO양에서 반응 에너지를 비교하였다.

(4) 치환기가 C-C 결합 절단에 의한 고리 첨가 반응의 반응성에 미치는 효과를 frontier orbital의 perturbation으로 설명하였다.

(5) 전자주개기와 전자 받개기는 다같이 HOMO-LUMO energy gap을 줄이는데 기여하고 있다. 이것은 전자주개기에서는 HOMO가, 전자받개기에서는 LUMO가 oxirane의 carbonyl ylide의 frontier orbital에 효과를 미치기 때문이다.

본 연구는 한국 과학재단 연구 지원비로 이루어진 것입니다. 한국 과학재단에게 깊은 감사의 뜻을 포함합니다.

#### 인 용 문 헌

1. R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1475 (1968).
2. R. Huisgen, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2**, 565 (1963).
3. L. Salem and C. Rowland, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **11**, 92 (1972).
4. W. J. Linn and R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3657 (1965).
5. E. F. Ullaan and J. E. Milks, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 315 (1962). **86**, 3814 (1964).
6. P. C. Petrellis, H. D. E. Meyer and G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1967 (1967).
7. T. Do-Minh, A. M. Trozzoio and G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1402 (1970).
8. G. W. Griffin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 537 (1971).
9. R. Huisen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 572 (1977).
10. B. Bigot, A. Sevin and A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1095 (1979).
11. B. Bigot, A. Sevin and A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1101 (1979).
12. W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
13. R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971).
14. The program Gaussian 70, QCPE 236, by W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople was used for these calculations.
15. We thank Professers W. J. Hehre for the 3×3CI program used in these calculations.
16. K. N. Houk, N. G. Rondon, C. Santiago, C. J.

- Gallo, R.W. Gandour and G.W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1504 (1980).
17. (a) P. Caramella, R.W. Gandour, J.A. Hall, C.G. Deville and K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 385 (1977). (b) K.N. Houk, J. Sims, R.E. Jr. Duke, R.W. Strozier and J.K. George, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7287 (1973). (c) K. N. Houk, J. Sims, C.R. Watts and L.J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7301 (1973). (d) K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8953 (1972).
18. G. Leroy, M.T. Nguyen and M. Sana, *Tetrahedron*, **32**, 1529 (1976).
19. (a) K. Yamaguchi, A. Nishio, S. Yabushita and T. Fueno, *Chem. Lett.*, 1479 (1977). (b) K. Yamaguchi, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 471 (1973). (c) K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 330 (1975). (d) K. Yamaguchi, K. Ohta, S. Yabushita and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **40**, 1555 (1977). (e) K. Yamaguchi, K. Ohta and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 266 (1977).
20. R.C. Bingham, M.J.S. Dewar and D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285, 1294, 1302, 1307 (1975).
21. M.J.S. Dewar, D.H. Lo and C.A. Ramsden, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1311 (1975).
22. M.J.S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, 4907 (1977).
23. M.J.S. Dewar and W. Thiel, *Theoret. Chim. Acta*, **46**, 89 (1977).
24. M.J.S. Dewar and M.L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5231 (1977).
25. M.J.S. Dewar and H.S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 58, 777 (1978).
26. M.J.S. Dewar, M.L. McKee and H.S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3607 (1978).
27. M.J.S. Dewar and G.P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5558 (1979).
28. P.K. Weiner, Ph. D.D. Dissertation, the University of Texas at Austin, Austin, Texas (1975).
29. R. Fletcher and M.J.D. Powell, *Comput. J.*, **6**, 163 (1963).
30. W.C. Davidson, *Comput. J.*, **10**, 406 (1968).
31. L.E. Sutton, "Table of Interatomic Distance and Configuration in Molecules and Ions" The Chemistry Society, London, (1958 and 1965).
32. M.J.S. Dewar, J.A. Hashmall C.G. Verrier, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1953 (1968).
33. M.J.S. Dewar and D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5296 (1972).
34. L. Oleari, L. Disipio and G. De Michellis, *Mol. Phys.*, **10**, 97 (1966).
35. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **46**, 675 (1949); *ibid.*, **56**, 295 (1952).
36. M.J.S. Dewar and E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5296 (1972).
37. (a) J.A. Pople, D.P. Santry and G.S. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 5129 (1965). (b) J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill, N.Y., (1970).
38. (a) R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1184 (1960). (b) B. Voigt, *Theoret. Chim. Acta*, **31**, 289 (1973).
39. J.W. McIver, Jr., and A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2652 (1972).
40. J.D. Cox and G. Pilcher "Thermochemistry of organic and Organometallic Compounds", Academic Press, New York, N.Y., (1970).
41. P.C. Hiberty and C. Leforestier, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2012 (1978).