

4H-Pyran-4-one과 그의 황 유도체의 구조에 관한 이론적 연구

李益春[†] · 朴亨然 · 金永基*

인하대학교 이과대학 화학과

순천대학 가정교육과

(1986. 1. 18 접수)

Theoretical Studies on Structure of 4H-Pyran-4-one and Its Sulfur Analogues

Ikchoon Lee[†], Hyeong Yeoun Park, and Young Ki Kim*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

*Department of Home Education, Suncheon National Colloge, Suncheon 540, Korea

(Received January 18, 1986)

요약. MNDO 및 MINDO/3 방법을 사용하여 평면분자인 4H-pyran-4-one(I), 4H-pyran-4-thione(II), 4H-thiapyran-4-one(III), 4H-thiapyran-4-thione(IV)의 구조를 결정하여 기하학적구조와 물리화학적 성질 특히 많은 논의의 대상이 되어온 방향족성을 연구하였으며 마이크로파 분광실험의¹ 결과와 잘 일치함을 밝혔다. 방향족성의 크기는 (IV) > (III) > (II) > (I)의 순위이며 이것은 탄소원자보다 전기음성도가 월등하게 큰 산소원자가 전자 비편재화를 방해하는데 기인되는 것이었고 또 쌍극자모멘트의 크기 순위는 ((II) > (IV) > (I) > (III)) 카르보닐기 (C=O 또는 C=S)의 길이 순위임을 알았다.

ABSTRACT. Structures of 4H-pyran-4-one(I), 4H-pyran-4-thione(II), 4H-thiapyran-4-one(III), 4H-thiapyran-4-thione(IV) have been determined by MNDO and MINDO/3 methods. Geometries and physicochemical properties, especially the aromaticity, were found to agree well with the results of microwave experiments. The order of aromaticity was found to be (IV) > (III) > (II) > (I), which demonstrated inhibitory effect of strongly electronegative oxygen atom on the electron delocalization, and the order of dipole moment, ((II) > (IV) > (I) > (III)), indicated the dominant contribution of the bond length of carbonyl group (C=O or C=S)

1. 서론

4H-pyran-4-one(I)과 그의 황 유도체인 4H-pyran-4-thione(II), 4H-thiapyran-4-one(III) 및 4H-thiapyran-4-thione(IV)은 방향족성질을 어느 정도 가지느냐 하는 관점에서 많은 논의의 대상이 되어왔다²⁻⁹.

특히(I)은 거의 방향족성이 없는 것으로 알려져 있으나 (II)~(IV)는 산소 대신에 황 원자가 바뀌어 들어간 구조를 가져서 화학적 및 분광학적 성질의 변화가 동반될 것이 기대된다.

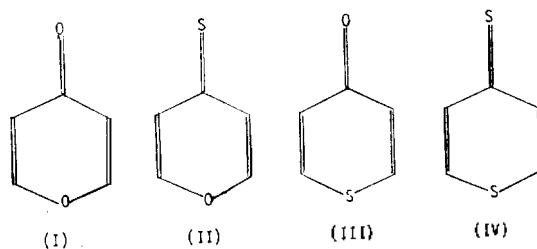


Fig. 1. 4H-pyran-4-one(I) and its sulfur analogues: 4H-pyran-4-thione(II), 4H-thiapyran-4-one(III) and 4H-thiapyran-4-thione(IV).

이 분자들은 예전의 연구에서 평면성이 입증

Table 1. Geometric parameters found for the compounds (I), (II), (III) and (IV) by MNDO(b) and MINDO/3(c) methods. Microwave data(a) are also included; bond lengths are in Å and angles in degree. Microwave data for (III) are not available

Geometric paramets	(I) 4H-pyran-4-one			(II) 4H-pyran-4-thione			(III) 4H-thiapyran-4-one		(IV) 4H-thiapyran-4-thione		
	a	b	c	a	b	c	b	c	a	b	c
C ₂ -X ₁	1.358	1.362	1.327	1.353	1.359	1.325	1.684	1.741	1.759	1.682	1.738
C ₂ =C ₃	1.344	1.362	1.353	1.357	1.367	1.359	1.348	1.336	1.342	1.353	1.343
C ₃ -C ₄	1.463	1.489	1.489	1.431	1.466	1.457	1.495	1.494	1.406	1.465	1.463
C ₄ -Y ₄	1.226	1.228	1.211	1.665	1.566	1.621	1.229	1.210	1.671	1.567	1.616
C ₄ -H ₄	1.082	1.090	1.103	1.082	1.090	1.103	1.094	1.109	·	1.094	1.109
C ₃ -H ₃	1.079	1.096	1.114	1.082	1.096	1.114	1.089	1.101	·	1.090	1.008
∠C ₂ X ₁ C ₆	117.3	119.190	121.750	116.9	119.134	121.340	104.680	105.784	101.4	104.166	106.018
∠C ₃ C ₂ X ₁	123.9	123.208	122.220	123.8	122.698	121.639	125.172	122.226	122.4	124.919	121.162
∠C ₄ C ₃ C ₂	120.9	120.749	120.950	120.3	120.959	121.596	126.958	126.297	128.1	126.931	126.947
∠C ₅ C ₄ C ₃	113.1	112.896	119.900	114.9	113.533	122.189	117.060	117.170	117.5	118.133	117.765
∠Y ₄ C ₄ C ₃	123.5	123.552	124.050	122.6	123.244	123.905	121.470	121.415	121.3	120.933	121.117
∠C ₄ C ₃ H ₃	119.1	118.955	120.880	120.4	118.692	119.792	116.545	116.877	·	116.769	115.630
∠C ₃ C ₂ H ₂	125.2	124.825	128.800	124.8	125.475	128.833	123.430	125.854	·	123.404	126.274

되었다^{10,11}.

본 연구에서는 이들 화합물의 구조를 MNDO 및 MINDO/3 방법으로 계산하여 실험적으로 얻은 구조 및 물리화학적 성질과 비교 검토하고자 한다.

본 연구의 또 한가지 목적은 이들 화합물 구조결정인 반경험적인 MO 방법인 MNDO나 MINDO/3 방법으로 가능한가의 타당성을 밝히는 것이다.

더 정교한 *ab initio* 방법으로 계산하는 것은 계산시간이나 경비관계로 바람직하지 못할 것으로 생각되어 본 연구에서는 반경험적인 MO 방법을 택하였다.

2. 결과 및 고찰

Table 1에 마이크로파 분광실험¹ 및 본 연구에서 계산된 기하구조 파라메타들을 요약 하였다.

Table 1에 사용된 결합길이와 결합각은 구조 (V), Fig. 2에 표시된 원자번호를 사용하여 나타내었다.

일반적으로 결합길이 보다는 결합각이 실험치와 더 잘 일치하고 있으며 (I)에 대해서는 MNDO가 또 (IV)에 대해서는 MINDO/3 방법이 더 좋

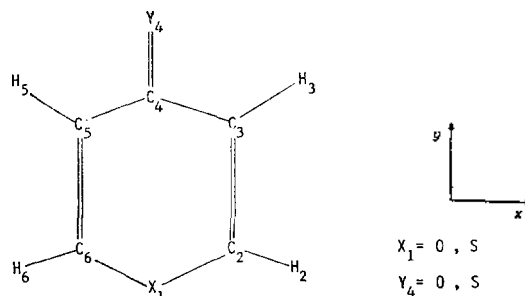


Fig. 2. Numbering scheme for 4H-pyran-4-one(I) and its sulfur analogues. (II), (III), (IV).

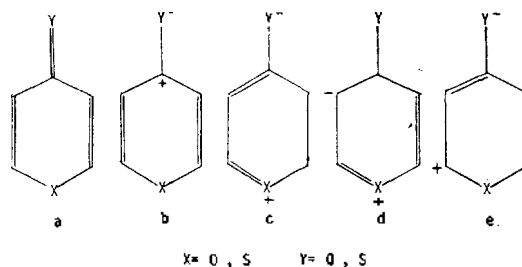


Fig. 3. Resonance forms of 4H-pyran-4-one(I) and its sulfur analogues (II), (III), (IV).

은 실험치와의¹ 일치를 보여주고 있다.

특히 결합길이 C₄-Y₄에 대해서는 MINDO/3 방법이 실험치와 더 잘 일치하고 있다.

방향족성의 근원이 될수있는 공명구조는 아래

Table 2. The difference(Δd) in bond lengths (MNDO) of $C_2=C_3$ and C_3-C_4 relative to those of ethylene and ethane

	I	II	III	IV
$\Delta d(C_2=C_3)$	0.027	0.032	0.013	0.018
$\Delta d(C_3-C_4)$	0.032	0.055	0.026	0.056

Table 3. π -bond orders calculated by MNDO method

Bond	I	II	III	IV
C_2-X_1	0.344	0.365	0.265	0.286
$C_2=C_3$	0.909	0.765	0.941	0.916
C_3-C_4	0.265	0.343	0.232	0.315
C_4-Y_4	0.889	0.828	0.903	0.854

Fig. 3의 5종(a~e)을 생각할수 있다.

공명구조 c, d, e의 기여가 크다면 고리내의 결합길이는 어느정도 평준화 되어 방향족성의 증가를 가져올 것이다. 결합 $C_2=C_3$ 와 C_3-C_4 의 길이가 에틸렌의 2중결합길이 (1,335Å), 에탄의 단일결합길이 (1,521Å)와¹² MNDO 계산결과와 어느정도 차이가 나는가를 알아보면 Table 2와 같다. 가장 큰 차이는 (II)에서 볼수있고 (I), (IV), (III)의 순서로 변화량이 감소함을 볼수 있다.

즉 공명구조 c, d, e의 기여가 큰 순위는 이 두 가지 결합길이변화로 볼때 (II)>(I)>(IV)>(III)이며 따라서 이 순위에 따라서 비편재화가 이루어져 방향족성도 이 순서로 되어있을 것이 예상된다.

한편 π bond order를 보면 Table 3과 같으며 π bond order의 비편재화로 보아도 위의 순위와 일치함을 알수있다.

X_1-C_2 결합길이에 미치는 공명구조 c, d, e의 기여를 관찰하기 위하여 화합물 (VI) 및 (VII)에 대한 MNDO 계산을 실시하여 각 화합물 (I)~(IV)의 해당 결합길이를 비교하여 보았다.

모든 경우 (VI) 및 (VII)에서 보다 결합길이가 감소 하였으며 그 순위는 다음과 같다(괄호안의 숫자는 감소량).



Fig. 4. Bond length(MNDO) of O_1-C_2 and S_1-C_2 formel compounds (VI) and (VII).

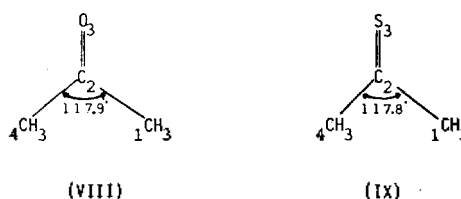


Fig. 5. Bond angles (MNDO) of $ZC_1C_2C_4$ for model compounds (VIII) and (IX).

(IV : 0.053Å) > (III : 0.051Å) > (II : 0.038Å) > (I : 0.035Å)

이 것만으로 본다면 비편재화크기 순서도 이 순서가 되어야 할 것이며 $C_2=C_3$ 및 C_3-C_4 의 결합길이의 변화를 본 비편재화 순위와는 차이가 있음을 알수있다.

결합각도의 변화를 볼때 공명구조 c, d, e의 기여가 커서 방향족성이 크다면 특히 황 원자가 직접 관여하지 않는 각 $\angle C_3C_4C_5$ 가 SP^2 혼성에 가까운 약 120° 를 유지해야 할 것이다.

실제로 화합물 (VIII) 및 (IX), Fig. 5에서 중심탄소가 이루는 각을 MNDO로 계산해보면 두 경우 거의 같은 120° 에 가까운 값 117.9° 및 117.8° 이다.

Table 1에서 보면 화합물 (I)과 (II)는 약 113° 이고 화합물 (III)과 (IV)는 약 118° 로써 (I)과 (II)는 오히려 공명구조 a와 b의 기여가 크고 (III)과 (IV)에는 공명구조 c, d, e의 기여가 큼을 알수있다.

이것은 고리내의 황 원자가 비편재화를 더 효과적으로 시켜주는 요인이 되고 있음을 보여주는 것이다.

끝으로 전하분포를 볼때 역시 공명구조 c, d, e의 기여를 크게 받는 구조는 (III)과 (IV)임을 알수있다.

Table 4를 보면 X_1 의 양전하는 (III)과 (IV)

Table 4. Formal charges of atoms calculated by MNDO method

Atom	I	II	III	IV
X ₁	-0.192	-0.177	+0.093	+0.115
C ₂	+0.119	+0.117	-0.079	-0.083
C ₃	-0.221	-0.172	-0.149	-0.108
C ₄	+0.301	+0.098	+0.286	+0.078
Y ₄	-0.307	-0.238	-0.290	-0.196
H ₂	+0.119	+0.111	+0.093	+0.098
H ₃	+0.096	+0.103	+0.090	+0.095

에서 볼수있고 전하의 기복이 적고 비교적 골고루 분포되어 있는 것도 역시 (III)과 (IV)이다.

결합각과 전하분포를 볼때 역시 비편재화의 크기는 (IV) > (III) > (II) > (I)의 순위이다.

전하분포를 보면 특히 화합물 (I), (II)에서는 상대적으로 C₂는 양으로 C₃는 음으로 하전되어 있다.

C₂에는 친핵성반응이, C₃에는 친전자성반응이 일어나는 실험결과와³ 잘 일치한다.

한편 실험적으로 알려진 방향족성의 순위는¹ 결합각과 전하분포로 정해진 순위와 일치하며 결국 고리안의 황 원자가 전자 비편재화에 큰 역할을 담당함을 알수있다.

또 (I)보다는 (II)가 방향족성이 크다는 사실은 고리밖의 황 원자도 역시 산소보다 전자 비편재화가 큼을 알수있다. 따라서 황은 산소보다 전자 비편재화에 큰 기여를 하고 있는 것을 알수있다.

바꾸어 말하면 산소 원자는 전자 비편재화에 방해가 되고 있다.

여기서 화합물 (I)은 방향족성이 가장 적으며 실험적으로는 방향족성이 거의 없는 화합물로 알려져 있어 공명구조 a와 b가 압도적으로 큰 기여를 하는 화합물이다.

이것은 산소 원자의 전기음성도(3.4)¹³가 탄소(2.5)¹³보다 월등하게 큼으로 고리내외에서 강력하게 전자를 끌어당겨 공명구조 a와 b의 기여가 증대되는 것을 볼수있다.

반면 황 원자의 전기음성도(2.6)¹³는 탄소와 거의 비슷하여 전자를 끌어 당기는 효과는 적으

Table 5. Dipole moments in debye unit

	MNDO	Microwave	Solution ³
I	3.33	3.79±0.2	3.72±0.02
II	4.73	3.95±0.02	4.08±0.01
III	2.37	—	3.96±0.03
IV	3.47	3.92±0.2	4.41±0.03

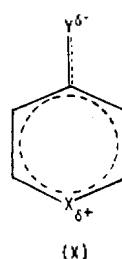


Fig. 6. Delocalized structure of 4H-pyran-4-one(I) and its analogues.

나 3주기 원소이어서 탄소의 2PAO가 관여하는데 비하여 황은 3PAO가 비편재화에 관여하므로 효과적인 것은 못되나 산소에 비하여 큰 비편재화를 이룰수 있음을 알수있다.

끝으로 쌍극자모멘트 값 (D)을 Table 5에 요약하였다.

기체상의 마이크로파 실험결과와는¹ 비교적 좋은 일치를 보임을 알수있다.

여기서 D의 크기는 (II) > (IV) > (I) > (III)으로써 앞서 방향족성 순위와는 다르며 쌍극자모멘트가 전자 비편재화와는 무관함을 보여준다.

이와같은 D값의 실험값 크기순위는 MNDO 및 MINDO/3 계산결과인 계산된 C₄-Y₄ 결합길이의 순위 (II) = (IV) > (I) = (III)와 일치하며 결합각이나 전하분포보다는 오히려 C₄-Y₄ 결합길이가 쌍극자모멘트의 크기에 결정적인 기여를 하고 있음을 보여주는 것이라 할수있다.

즉 공명구조 c, d, e의 기여가 크면 Fig. 6의 구조(X)형의 기여가 커지며 상대적으로 공명구조 a, b의 기여가 작아지고 D값은 작아진다.

C₄-Y₄의 길이가 큰 (C=S)(II)와 (IV)을 비교할때 구조(X)의 기여는 (IV)가 크고 C₄-Y₄의 길이가 작은 (I)과 (III), (C=O)을 비교할

때 구조(X)의 기여가 큰 것은 (III)이므로 D값은 각각 (II) > (IV) 및 (I) > (III)으로 됨을 알수 있다.

쌍극자모멘트 벡터 D는¹⁴ y축 방향으로 형성되며 그 크기는 (1)식과 같다.

$$D_y = |e| \{ \sum_{\alpha} Z_{\alpha} y_{\alpha} - \langle 0 | \sum_i y_i | 0 \rangle \} \quad (1)$$

Z_{α} 는 α 번째 핵의 원자번호이며 y_{α} 와 y_i 는 상대적인 핵과 전자의 좌표이며 $|0\rangle$ 는 전자바닥 상태이다.

여기에서 구조(X)의 특성이 증가하면 상대적으로 전자기여항 $\langle 0 | \sum_i y_i | 0 \rangle$ 가 줄어들고 원자핵 기여항은 분자의 길이(y_{α})와 더불어 증가한다.

C_7-Y_4 가 미치는 분자길이 효과는 다른 어느 결합보다 클므로써 C_4-Y_4 의 길이증가 순서가 즉 D값의 크기를 결정하고 있다.

결론적으로 반경험적인 MNDO 및 MINDO/3 방법이 본 연구에서 취급한 화합물 (I)~(IV)의 구조 및 물리화학적 성질 규명에 타당하게 쓰일수 있음을 알수있다.

본 연구는 문교부 기초과학연구비와 한국이론물리 및 화학연구회의 지원으로 이루어졌으며 이에 대하여 감사한다.

인용문헌

1. John N. Macdonald and Susan A. Mackay and J. Kelvin Tyler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77**, 79 (1981).
2. P. Beak and G.A. Carls, *J. Org. Chem.*, **29**, 2678 (1964).
3. D.W. Mayo, P.J. Sapienza, R.C. Lord and W.D. Phillips, *J. Org. Chem.*, **29**, 2682 (1964).
4. M. Rolla, M. Sanesi and G. Traverso, *Ann. Chim(Rome)*, **42**, 673 (1952).
5. A.R. Katrisky and R.A. Jones, *Spectrochim. Acta.*, **17**, 64 (1961).
6. D.S. Tarbell and P. Hoffinan, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2451 (1954).
7. L. Kahovec and K.W. Kohlrausch, *Chem. Ber.*, **75**, 627 (1942).
8. J. Jones, W. Derbyshire and H.S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1 (1965).
9. C.L. Norris, R.C. Benson, P. beak and W.H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2766 (1973).
10. J.K. Tyler, First European Microwave Spectroscopy Conference, Bangor, 1970, P. B2-4
11. M.J. Corkill, A.P. Coxand I.C. Ewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 546 (1976).
12. Michael J.S. Dewar and Walter Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4907 (1977).
13. W.J. Moore "Basic Phy. Chem." Preuticettall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1983, P. 507.
14. T.D. Gierke, H.L. Tigelaar and W.H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 330 (1972).