

Styrylnaphthalene Aza 유도체의 광화학에 관한 이론적 연구

金子弘[†] · 孫星浩 · 梁基洙

전북대학교 화학교육과

(1991. 9. 30 접수)

Theoretical Studies on the Photochemistry of Aza-derivatives of Styrylnaphthalenes

Ja Hong Kim[†], Sung Ho Sohn, and Kee Soo Yang

Department of Chemistry Education, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

(Received September 30, 1991)

Stilbene이나 styrylnaphthalene(StN) aza 유도체들은 stilbene의 phenyl 고리에 질소 원자의 역할과 새로이 도입된(n, n^*) 들뜬 상태가 최저(π, π^*) 들뜬 상태와 매우 근접하여 있기 때문에 광화학적 이성질화 반응들은 여러 조건들 하에서 활발히 연구되고 있다¹⁻⁴.

StN aza 유도체들의 광화학적 *trans-cis* 이성질화 반응은 단일 여기 상태와 삼중 여기 상태에서 동시에 진행되나 삼중여기 상태를 통하여 보다 효율적으로 진행하고, 광 이성질화 반응은 용매의 성질에 크게 의존하므로 용매의 극성이 증가할수록 반응 수율은 크게 감소하는 것으로 보고되었다^{5,6}.

StN-Aza에 대하여 분자 궤도 함수론적 계산을 수행하면 그의 전자구조, 광화학 반응성 및 들뜬 상태의 에너지를 구할 수 있으며, potential 에너지 도표로부터 비틀린 단일 상태의 내부변환(inter conversion)이나 삼중 상태 사이에 계간전이(intersystem crossing)을 볼 수 있기 때문에 광 이성질화 현상으로 형성되는 *cis*나 *trans* 화합물을 확인할 수 있다.

본 연구에서는 StN aza 유도체인 3-styryl quinoline(3-StQ), 2-naphthyl-2-n'-pyridyl ethylene(2-NPE), 2-styryl quinoxaline(2-StQx), 2-naphthyl-2-pyrazinyl ethylene(2-NPyE) 및 2-pyrazinylquinoxaliny ethylene(2-NPyQxE) 분자에 대하여 이론적으로 광화학적, 광물리적 성질에 대하여 연구하였다.

이들 분자의 입체 에너지는 실제 실험적으로 합성에 이용되는 분자를 이론적으로 가정했을 경우, 각 분자 상에 나타나는 에너지차를 의미한다. 이 때 가정된 분자는 모든 구조적인 값들이 기하학적으로 각 원자들이 이루는 결합길이, 결합각 등이 실제적으로 존재하는 분자에 가깝도록 기하학적인 최적화 작업을 수행하고, 이들 각 분자에 대한 형태분석을 분자가 가지는 포텐셜 에너지면을 나타내기 위하여 경험적인 함수를 이용하였다^{7,8}.

3-StQ, 2-NPE, 2-StQx, 2-NPyE 및 2-PyQxE에 대하여 분자역학적인 계산을 하는데 있어서 이면각 변화에 대한 입체에너지의 차이를 보기 위하여 *trans* 형태의 ethylene의 이면각 180°로 하여 0°의 *cis*형에 이르기까지 10°씩 간격을 두어 계산을 수행하였고 그 계산 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타나듯이 *trans* 형태가 *cis* 형태보다는 입체장애가 작은 것으로 나타났고 이면각이 90°인 비틀린형의 phantom 형태가 가장 입체장애가 큰 것으로 나타났다.

또한 질소 원자의 수가 증가할수록 입체에너지는 작게 나타났고 질소 원자의 수가 같을 때에는 benzene 고리 쪽보다는 naphthalene 고리쪽에서 질소가 치환될 때 입체 에너지가 작은 것으로 나타났다. 이는 질소의 sp^2 혼성궤도가 탄소의 sp^2 혼성궤도보다 더 낮은 입체장애의 결과로써 좋은 평면성에 기인한다.

분자 역학적 계산은 바닥상태의 입체 에너지를

Table 1. The steric energy of aza-derivatives of styrylnaphthalenes with changing dihedral angle by MM2 calculations (unit of energy is kcal/mol)

Chem. Species Dih. Angle	3-StQ	2-NPE	2-StQx	2-NPyE	2-NPyQxE	
<i>trans</i>	180°	33.416	33.921	33.368	34.375	33.744
	170°	33.609	34.100	33.577	34.551	33.955
	160°	34.340	34.659	34.297	35.127	34.540
	150°	35.560	35.518	35.472	36.120	35.467
	140°	37.244	36.763	37.079	37.475	36.774
	130°	39.308	38.415	39.058	39.180	38.500
	120°	41.873	41.873	40.587	41.285	40.649
	110°	44.406	43.115	43.784	43.700	43.121
	100°	46.557	45.958	46.293	46.494	45.795
	<i>phantom</i>	90°	50.038	49.069	48.782	49.552
80°		46.137	45.678	45.494	46.229	45.738
70°		43.555	43.249	43.050	43.847	43.473
60°		41.162	41.011	40.853	41.656	41.434
50°		39.053	39.089	38.893	39.760	39.656
40°		37.339	37.546	37.323	38.183	38.281
30°		36.074	36.370	36.172	37.018	37.190
20°		35.203	35.657	35.398	36.297	36.581
10°		34.885	35.353	35.393	36.254	36.702
<i>cis</i>		0°	35.145	35.624	35.393	36.254

보여주지만 여기상태에서도 이 경향은 유지될 것으로 예측되며, 바닥상태에서의 *cis* 형태가 *trans* 형태로 가기 위한 에너지 장벽도 같은 경향성을 보인다. 즉,

$$\begin{array}{cccccc}
 3\text{-StQ} & > & 2\text{-NPE} & > & 2\text{-StQx} & > & 2\text{-NPyE} & > & 2\text{-PyQxE} \\
 14.893 & > & 13.445 & > & 13.389 & > & 13.298 & > & 11.943 \\
 \text{kcal/mol} & & \text{kcal/mol} & & \text{kcal/mol} & & \text{kcal/mol} & & \text{kcal/mol}
 \end{array}$$

로 나타났다.

그리고 3-StQ의 *cis*, *phantom*, *trans* 형태의 입체 에너지를 최소화로 나타냈으며, 안정된 입체구조에서의 형태 이성질체를 각각 Fig. 1에 나타내었다.

StQx의 형태 이성질체는 비틀린 phenyl 고리 (+29.4°, -29.4°)와 quinoxaline 고리를 비틀구조 (-9.2°, +9.2°) 및 phenyl고리(+29.8°, -29.8°)에 대해서 에너지를 계산한 결과 회전에너지 장벽은 4.0 kcal/mol로 나타났다. 또한 흡수 spectrum에 대한 계산 결과도 실험치와 잘 일치하고 있다. StN 및 aza 유도체에서 ethylene band의 이동은 평면성이 증가하는 것으로 볼 수 있다. Ortho 위치에 질소가 있는 2-NPE와 2-StPy의 경우는 ethylene 흡수

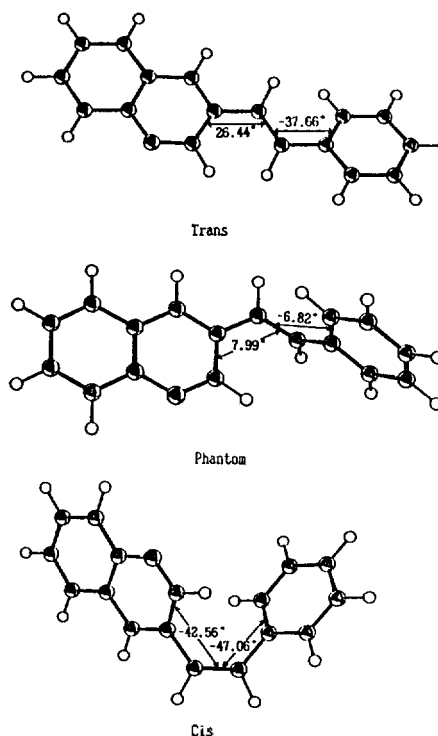


Fig. 1. Gemetry optimized structure of 3-StQ conformers by MM2 calculation.

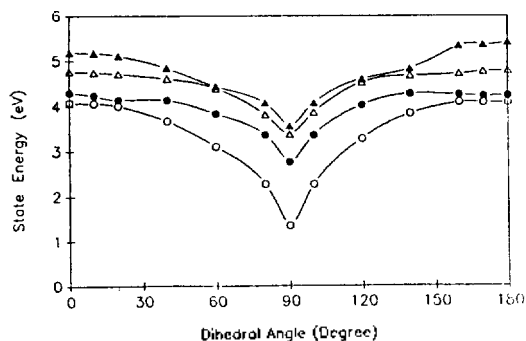


Fig. 2. UV-transition energy from with changing dihedral angle for 3-StQ by CNDO/S. ○: 1st excite state, ●: 2nd excite state, △: 3rd excite state, ▲: 4th excite state.

band가 장 파장으로 이동함을 알 수 있는데 이는 StN과 비교했을 때 더 낮은 입체 장애의 결과로서 좋은 평면성에 기인한다. 이들 유사한 분자의 가장 낮은(π, π^*) 상태에 대한 분자궤도 함수론적인 해석은 분광학적 data와 잘 일치하였으며, 평면성에 대한 순서는 band 이동 순서와 유사하다고 볼 수 있다.

3-StQ의 분자궤도 계산 결과인 이면각으로 좌표를 이용하여 CNDO/S로 계산하였다¹⁰. 이면각을 정하고 그 이면각에서 에너지 변화를 계산하였으며 각각의 여기상태와 이면각에 대한 관계는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 CNDO/S 계산결과에서 나타나듯이 이면각이 0°와 180°인 *cis*형과 *trans*형에서는 그 구조가 어느 정도 안정되어 있기 때문에 UV-전이에 많은 에너지를 필요로 하지만 phantom 형에서는 그 구조가 불안정하고 입체 장애가 크므로 아주 낮은 에너지인 924 nm의 빛을 쬐어도 UV-전이가 일어날 것으로 예측된다. phantom 형에서의 UV-전이가 아주 낮다는 것은 olefin의 광 *cis-trans* 이성질체화로 부터 다른 이성질체로 완전히 이성질화가 이루어지

는 것이 아니고 어느 정도까지 이성질화가 진행되면 그 이상의 반응은 빛을 쬐여주지 않아도 이성질화가 이루어진다는 사실을 의미한다.

*Cis*나 *trans* 형태에서는 들뜬 상태가 매우 근접하여 있기 때문에 진동-전자 상호작용에 의하여 내부전환(*inter conversion*)이 우세할 뿐 아니라 spin-orbital 상호작용에 의한 계간전이(*intersystem crossing*)도 빨리 일어날 것으로 기대된다.

본 연구는 학술진흥 재단의 학술연구조성비에 의하여 이루어졌다.

인 용 문 헌

1. D. G. Whitten and M. T. McCall, *J. Am. Chem. Soc.*, **9**, 5097 (1969).
3. Y. J. Lee, D. G. Whitten, and L. Perderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6330 (1971).
4. S. C. Shim and M. S. Kim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1897 (1989).
5. S. C. Shim, K. T. Lee, and P. H. Bong, *J. Photochem. Photobiol.*, **40**, 381 (1987).
6. S. C. Shim, M. S. Lee, and K. T. Lee, *J. Org. Chem.*, **55**, 4316 (1990).
7. Burket, U., Allinger, N.L., *Molecular Mechanics*, ACS Monograph, **177**, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1981).
8. Clark, T.A., *A Handbook of Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, U.S.A. (1985).
9. J. H. Kim, M. J. Kim, K.T. Lee, Y. S. Lee, and S. C. Shim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **10**, 227 (1989).
10. (a) Dell Bene, J. and Jaff's, H. H., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807 4050 (1968); (b) Dell Bene, J. and Jaff's, H. H., *J. Chem. Phys.*, **49**, 122 (1968); (c) Dell Bene, J. and Jaff's, H. H., *J. Chem. Phys.*, **50**, 1126 (1969).