

## MO 이론에 의한 반응성 결정. 제 79보. 카르바미산염의 가아민 분해반응에 관한 MO 이론적 연구

朴炳瑞<sup>†</sup> · 李益壽\* · 趙正基 · 金昌坤

인하대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>순천대학교 자연대학 화학과

(1991. 12. 23 접수)

### Determination of Reactivity by MO Theory. Part 79. MO Theoretical Studies on Aminolysis of Carbamates

Byong-Seo Park<sup>†</sup>, Ikchoon Lee\*, Jeoung Ki Cho, and Chang Kon Kim

*Department of Chemistry, Inha University, Inchon 402-751, Korea*

<sup>†</sup>*Department of Chemistry, Suncheon National University, Suncheon 540-070, Korea*

(Received December 23, 1991)

**요약.** 카르바미산 화합물의 가아민 분해반응을 이론적으로 고찰하였다. AM1 이론적 계산 결과로서의 반응성은 결합의 형성-파괴효과 및 입체효과에 의하여 결정되는데, 결합의 형성에서 유리한 B<sub>AC</sub>2 반응에 카니즘으로 진행되는 결과를 줌으로써 실험과 잘 일치하였다. 특히 이론적으로 열적 forbidden인 2+2 반응의 구조적 특성을 가지더라도 반응에 관여하는 총 전자수가 6개인 6전자 4중심 반응의 경우 1단계 연속반응으로 진행됨을 밝혔다. 또한 각 반응경로의 활성화 장벽에 대한 차이를 정량적으로 고찰해 보면 전이상태에서 σ-결합이 깨어지는 것과 π-결합이 깨어지는 차이는 17 kcal/mol이며, 6-각 고리형 구조가 갖는 입체 효과의 차이는 5 kcal/mol임을 알았다.

**ABSTRACT.** The aminolysis of carbamates are studied MO theoretically using AM1 method. The results indicated that the reactivity is determined by bond-making and-breaking and steric effects; as a result the B<sub>AC</sub>2 mechanism is favored due to favorable contribution of bond formation in agreement with experimental results. We found that although thermal 2+2 reaction is forbidden, it becomes allowed when the total electrons involved are six in a four-center reaction and proceeds by a consecutive one-step mechanism. Comparison of activation barriers show that greater energy is required in breaking a sigma bond compared with the energy required for breaking a pi bond, by 17 kcal/mol and the six membered ring structure is favored about 5 kcal/mol sterically.

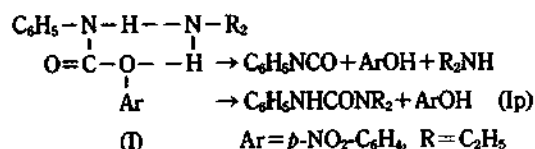
#### 서 론

아릴 카르바미산염의 가수분해반응에 관한 반응속도 및 메카니즘은 꽤 많이 이루어져 왔으나<sup>1-4</sup>, 가아민 분해반응에 대해서는 거의 알려진 바 없다. 이 반응이 매우 흥미로운 반응제이기는 하지만 메카니즘이 복잡하여, 최근에 와서야 본격적인 실험적 연구가 수행되었으며<sup>5,6</sup> 더구나 이론적으로는 아직 시도되지 않고 있다.

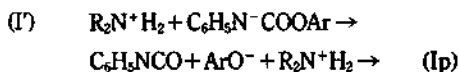
실험적 연구결과들로부터 메카니즘을 6-각고리형

연속반응<sup>5</sup>, E1cB-반응<sup>5</sup>, B2-반응<sup>5</sup>, B<sub>AC</sub>2-반응<sup>6</sup>, 그리고 4-각고리형 연속반응 등으로 나눌 수 있다.

6-각고리형 연속반응:



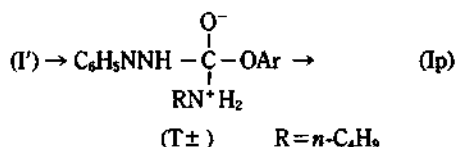
B1cB-반응:



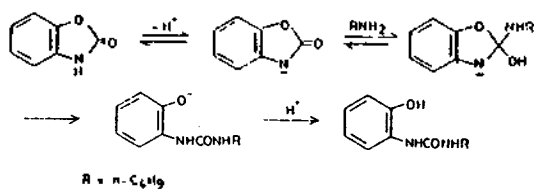
E2-반응:



B<sub>AC</sub>2-반응: (in anhydrous dioxane)

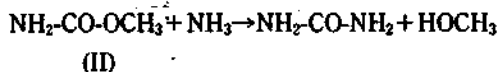


B<sub>AC</sub>2-반응: (in water)



이에 대한 양자역학적 계산에 있어서 실험분자와 동일한 거대분자를 다루기가 거의 불가능하므로, 본 연구에서는 실험에서의 반응인자와 같은 효과를 기대할 수 있도록 모델화된 2분자 기체상 반응을 고려하였다.

기체상반응:

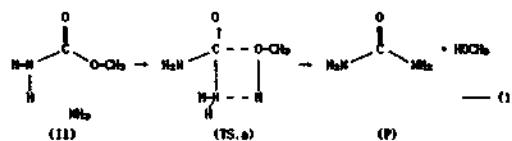


### 계산

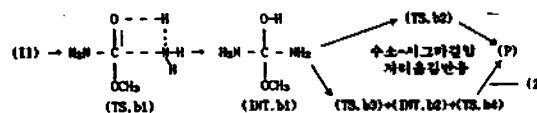
계산방법으로는 비교적 큰 분자에 대해서도 컴퓨터 계산이 가능한 반경험적 AM1 방법을 이용하였다. AM1 방법은 전자상과 효과<sup>9</sup>에 관하여 파라미터에 어느 정도 포함되어 있으며<sup>9</sup>, ab-initio 방법<sup>10</sup>에 비하여 계산시간이 100~1000배 정도 절약되는 경제적인 방법이다. 또한 최근에 여러 논문에서 지적하는 바와 같이 전이상태의 구조가 ab-initio 결과와 가장 유사한 구조를 갖는 것이 보고되었다<sup>11</sup>. 특히 AM1 방법은 수소결합이 다른 반경험적 방법

들에 비하여 상대적으로 잘 고려되므로 본 반응제와 같이 수소원자가 반응에 크게 관여하는 경우 좋은 결과를 준다. 본 연구에 있어서의 계산과정은 반응물과 생성물의 모든 기하구조를 최적화하였고, 전이상태 구조는 반응좌표법<sup>12</sup>을 사용하여 대략적인 구조를 결정한 후 gradient norm 최소화 방법<sup>13</sup>을 사용하여 정확한 구조를 구하였다. 이러한 전이상태의 구조는 Hessian 행렬이 하나의 음의 고유값을 갖는 것을 확인하였다<sup>14</sup>.

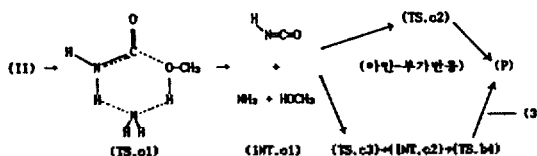
(i) 4-각고리형 1-단계반응



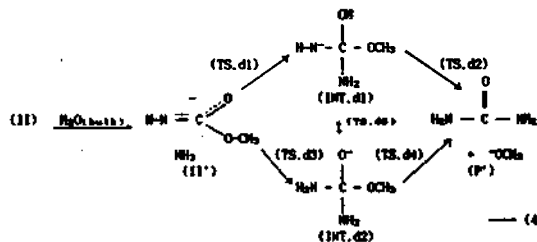
(ii) 기체상 B<sub>AC</sub>2-연속반응



(iii) 6-각고리형 연속반응



(iv) 용액상 B<sub>AC</sub>2-반응



### 결과 및 고찰

반응물 및 반응경로중의 중간체들에 나타나는 착물들의 안정성에 대해서는 수소결합이 크게 작용한다. 그러므로 쌍극성인 원자중심의 배향을 여러가지로 바꾸어 가면서 가장 안정한 구조를 찾았다. 계산된 수소결합 길이는 2.0~2.9 Å로 나타났는데, -O-H...O-의 형태에서는 대부분 2.0~2.2 Å이며 -N-

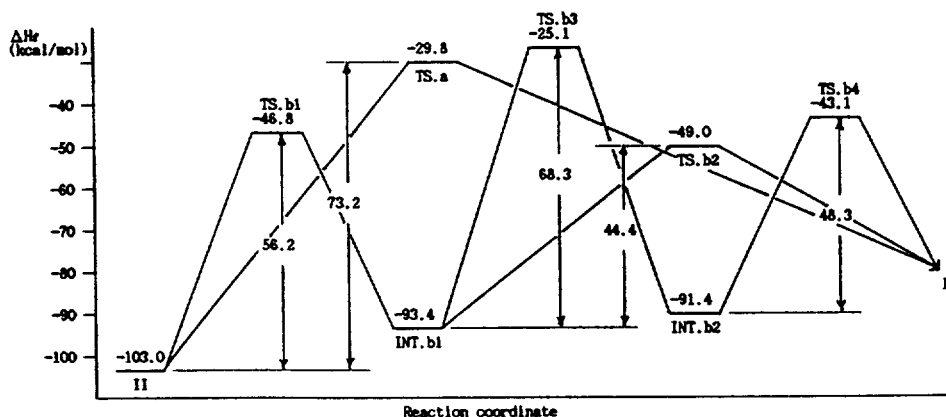


Fig. 1. Energy profile calculated by AM1 level for 4-membered ring 1-step reaction (a) and gas phase BAc2 concerted reaction (b).

H--N-인 경우에는 2.5 Å 정도이었다.

한편 전이상태를 찾기 위하여 가능한 2가지의 반응중심을 고려하였다. 친핵체인 암모니아가 반응 개시단계에서 반응할 수 있는 카르바산염의 친전자체에 해당하는 반응중심은 중심 탄소원자와 이민기의 수소원자로서, 그 반응중심이 수소원자인 경우는 6-각고리형 연속반응이며 그 밖의 메카니즘들은 반응중심이 탄소원자인 경우에 해당한다.

**4각고리형 1-단계반응.** 4각고리형 연속반응은 암모니아와 기질인 카르바산염과의 1-단계 직접반응에 의하여 가야민 분해반응이 이루어지는 것으로서, Fig. 1에 반응경로상의 퍼텐셜 에너지 곡선을 도시하였다. Fig. 1로부터 알 수 있듯이 활성화에너지 장벽이 73.2 kcal/mol로 매우 높게 나타났는데, 그 이유는 전이상태가 4각고리형 구조를 가지므로 각 일그러짐에 따르는 불리한 입체효과를 가지며 또한 중심탄소와 메톡시기간의 시그마 결합파괴를 수반하기 때문이다.

그런데 이 반응은 2+2 반응이므로 FMO 이론적으로는 연속적으로 열반응을 일으킬 수 없을 것이다<sup>15</sup>, 친핵체의 질소 원자가 가지고 있는 고립전자쌍 및 carbonyl group의 π-전자의 참여로 1-단계 연속반응이 가능해진다. 즉, 친핵체가 접근함에 따라 반응초기에는 carbonyl의 산소 원자에 음전하가 증가하다가, 이 음전하에 의한 backdonation으로 methoxy group이 이탈되는 형태의 전이상태를 가진다. Fig. 2의 전이상태 구조로부터 그러한 특징이 잘 나

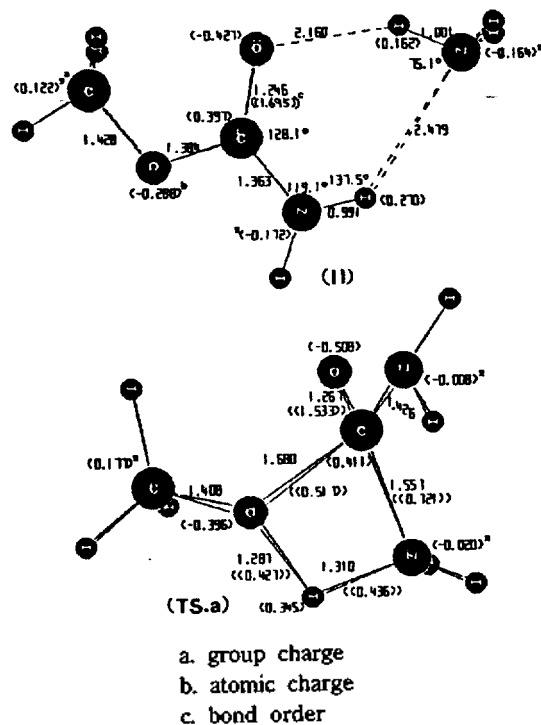


Fig. 2. Geometries of reactant and transition state calculated by AM1 level for 4-membered ring 1-step reaction.

타나 있다. 우선 카르보닐 산소의 backdonation이 가능하도록 반응중심인 탄소원자와 친핵체의 질소 사이의 거리가 1.557 Å으로 가깝게(결합차수 0.721) 접근했으며, carbonyl group의 경우 2중 결합이지만 결합차수가 반응물에서 1.695이던 것이 1.533으로

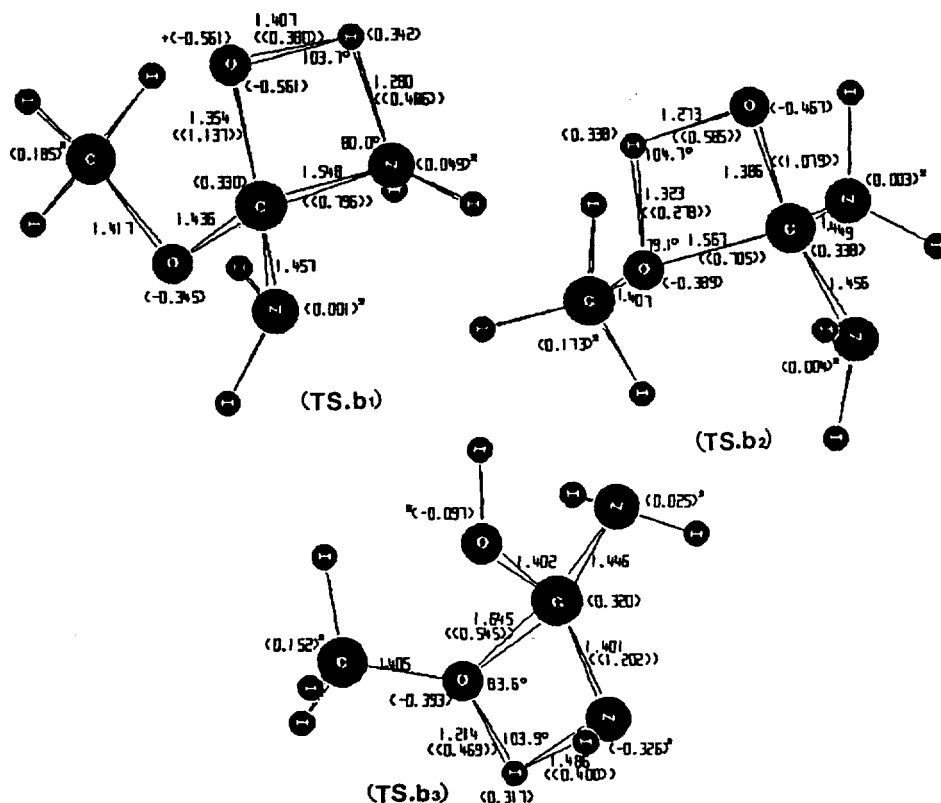


Fig. 3. Geometries of transition states calculated by AM1 level for gas phase  $B_{AC}2$  concerted reaction.

결합이 많이 깨어져 있어서 반응에 크게 관여하고 있음을 보여주고 있다. 다음으로 각 반응중심들간의 결합차수를 보면 0.4~0.7로써 연속반응에서 나타날 수 있는 크기임을 알 수 있다.

**기체상  $B_{AC}2$ -연속반응.** 용액상  $B_{AC}2$ -반응의 경우는 친핵체가 카르보닐 탄소를 공격하여 쌍성이온(zwitterion)인 tetrahedral 중간체( $T\pm$ )를 거치는 2-단계반응으로 진행된다. 이때 중간체인  $T\pm$ 는 주위의 극성 용매분자들에 의한 안정화될 수 있다. 한편 기체상 반응의 경우는 주위에 용매분자가 없으므로 중간체로 생성되는  $T\pm$ 가 안정화될 수 있는 요인이 없다. 따라서 기체상  $B_{AC}2$ -반응은  $T\pm$ 의 쌍성전하가 분산되는 결과로써 얻어지는 식 (2)의 INT.b1 중간체를 거치는 반응으로 진행된다. 이러한 INT.b1 중간체를 형성하기 위해서는 TS.b1 전이상태 구조를 거쳐야 하며 이후의 단계들은 몇가지 다른 형태의 수소-시그마결합 자리옮김반응들을 통해 생성물을 만든다. 전체 반응에 대한 퍼텐셜 에너지

곡선을 Fig. 1에 도시하였다.

Fig. 1에 나타낸 반응경로상의 퍼텐셜 에너지 곡선으로부터 볼 수 있는 바와 같이  $B_{AC}2$ -연속반응의 첫 단계 반응이 4각고리형 1-단계반응보다 17.0 kcal/mol만큼 유리한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 구조적인 면에서 고찰할 때 두 경로( $B_{AC}2$ -반응 및 4각고리형 1-단계 반응) 모두 4각고리형 구조를 만들지만, TS.a는 앞에서 언급한 바와 같이 많은 에너지를 필요로 하는 시그마 결합파괴를 하는데 반하여 TS.b1은 시그마 결합에 비하여 전자이동이 용이하므로 많은 에너지를 필요로 하지 않는 C=O의  $\pi$ -결합파괴를 수반하기 때문이다. 한편  $B_{AC}2$ -반응의 두번째 단계에서 나타나는 수소-시그마결합 자리옮김반응의 경우들은 활성화에너지 장벽이 44.4 kcal/mol인데, 이는 결합파괴를 수반하는 일반적인 수소-시그마결합 자리옮김반응들이 약 40~50 kcal/mol의 활성화에너지<sup>16</sup>를 필요로 하는 것과 잘 일치한다.

이 경우의 반응경로상에서 나타나는 4-각고리형 전이상태들 또한 외형적으로는 2+2 반응이지만 (i)에서의 경우와 마찬가지로 친핵체의 전자쌍이 반응에 참여하며 또한 직접 반응중심이 되는 2중결합(C=O, C=N)의  $\pi$ -전자를 산소 또는 질소원자가 끌어들이 수 있어서 연속적 반응으로 나타난다.

즉, TS.b1에서 보면 친핵체의 질소 원자가 기질의 반응중심인 탄소 원자에 1.548 Å으로 가까이(결합차수 0.796) 접근하여 carbonyl의  $\pi$ -결합이 많이 끊어지게 된다. 결국 carbonyl oxygen에 음의 전하가 크게 분포되어 있으며 결합차수가 1.137로(반응물(II)에서 resonance 효과에 의하여 carbonyl기의 반응차수는 1.695로써 전이상태에서는 평면성이 깨어지므로 그 resonance의 기여가 감소하기는 하지만, 상대적인 의미에서 반응차수 1.137이 단일결합의 성격을 크게 가질 정도로  $\pi$ -결합이 깨어진 것을 의미하지는 않는다.) 크게 감소한 것으로 나타났다. 다른 2개의 파괴에 대한 반응차수도 0.4~0.5 정도로 연속반응임을 보여주고 있다.

다음 단계인 TS.b2와 TS.b3는 앞의 반응형태와는 반대로 methanol이 떨어지고 C-O 또는 C-N 결합에  $\pi$ -결합이 만들어지는 mechanism인데, 전이상태의 구조적 특징은 반응중심들 중의 하나인 수소원자가 methoxy쪽으로 이동하면서 산소나 질소 원자에 음의 전하가 형성되는 것으로써, 앞의 반응(TS.b1)과 유사한 구조적 특징을 가진다. 그러므로 이들 두 전이상태(TS.b2, TS.b3)는 서로 비슷한 에너지 장벽을 나타낼 것으로 여겨진다. 그런데 이 두가지의 전이상태 구조를 비교하면, 결합길이 및 결합차수 변화의 면에서 TS.b2가 TS.b3보다 훨씬 더 반응물(INT.b1)과 닮았으므로 TS.b2는 early-TS이며 TS.b3는 상대적으로 late-TS임을 알 수 있다. 그러므로, 같은 형태의 반응메카니즘을 가지는 계에 대하여 일반적으로 논하는 바와 같이 상대적 early-TS인 TS.b2를 거치는 경로가 23.9 kcal/mol만큼 유리한 것으로 나타났다. TS.b2가 상대적으로 TS.b3보다 early-TS를 가지는 이유로는 다음과 같다.  $\sigma$ -결합에 비하여  $\pi$ -결합이나 고립전자쌍의 LUMO 또는 HOMO level이 아주 가깝게 위치하므로,  $\sigma$ -결합이 반응에 크게 관여하기 위해서는  $\pi$ -전자와 고립전자쌍간에 결합파괴 또는 형성의 정도가 크게 일어나서

$\sigma$ -전자의 HOMO 또는 LUMO가 올라가거나 또는 내려와서 overlap이 가능할 정도의 energy gap을 가져야 하기 때문이다. 이때 TS.b2에서의 산소원자가 TS.b3의 질소보다도 쉽게 전자를 끌어 당길 수 있어서, 상대적으로 먼저 전이상태에 다다를 수 있다. 만일 TS.b3에 대해 TS.b2와 유사한 입체구조를 가지도록 제한하여 계산한다면, C-N 사이의 결합차수 및 N의 음전하가 1.202 및 -0.326보다도 훨씬 작은 값을 보일 것이다.

TS.b3을 경유하는 메카니즘에서의 다음 단계인 TS.b4는 전형적인 수소-시그마결합 자리옮김반응으로 INT.b2로부터의 에너지 장벽이 48.3 kcal/mol로 나타났다.

**6-각고리형 연속반응.** 이 반응은 4-각고리 전이상태를 거치는 앞의 두 반응과는 달리 입체적인 면에서는 유리한 6-각고리형 전이상태를 만드나, 일반적으로 이러한 입체적인 효과보다는 결합파괴에 의한 효과가 지배적이다. 즉, 고리형 알칸계에서 4-각고리 화합물에 포함되는 각일그러짐의 크기가 6-각고리가 받는 것보다 약 25 kcal/mol 정도 불리한 것으로 알려져 있는데<sup>17</sup>, 이 경우는 전이상태들이므로 그보다는 작은 차이이기도 하나 식 (3)에서 나타나는 TS.c1이 TS.a보다 입체효과가 면에서는 유리할 것이다. 그러나 결합 에너지적인 면에서 볼 때 TS.a에서는 알짜 결합 및 파괴의 수가 같으나, TS.c1에서는 시그마 결합 하나가 더 깨어진다. 일반적으로 시그마 결합-에너지 대략 10<sup>2</sup> kcal/mol 정도<sup>18</sup>임을 고려할 때 전이상태에서 포함될 결합파괴의 기여가 입체효과가 기여하는 것보다 더욱 지배적인 것으로 예측한다. Fig. 4에 반응경로상의 퍼텐셜 에너지 곡선을 도시하였다.

TS.a와 TS.b1에 대한 결합 및 파괴의 수를 비교해보면, 우선 TS.a의 경우 C-N과 O-H 시그마 결합이 깨어져서 다시 새로운 C-N과 O-H 시그마 결합을 만드므로 그 변화가 없는 반면 TS.b1의 경우는 C=O의  $\pi$ -결합과 O-H 시그마 결합이 깨어져서 새로운 C-N과 O-H 시그마 결합을 만든다. 그러므로 이들 두 전이상태 사이의 차이는 깨어지는 결합이  $\pi$ - 또는 시그마결합이나 하는 것이다. 이때의 에너지 차이는 Fig. 1로부터 17.0 kcal/mol임을 알 수 있다. 다음으로 TS.c1에 대한 결합 및 파괴의 수를

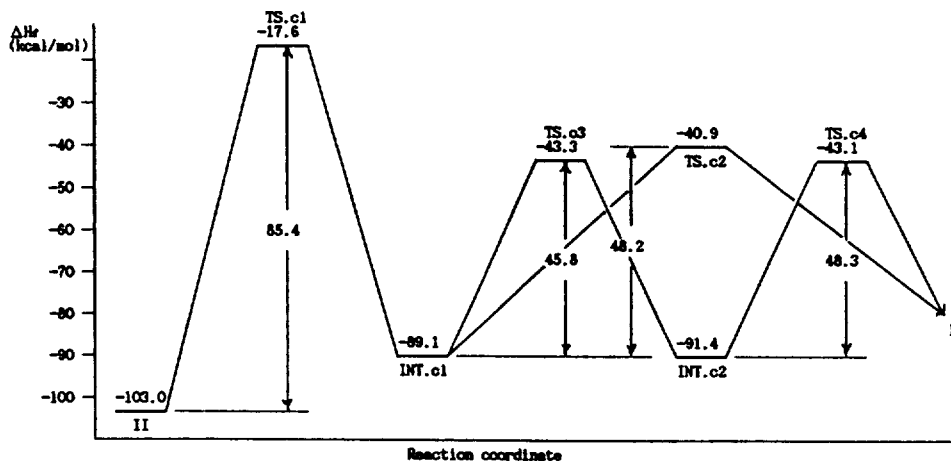


Fig. 4. Energy profile calculated by AM1 level for 6-membered ring concerted reaction.

비교해보면, C-O, N-H, 그리고 N-H 시그마 깨어져서 새로운 C=N  $\pi$ -결합, 그리고 N-H, O-H 시그마 결합을 만든다. 그러므로 이들 두 전이상태 사이의 차이 역시 결합의 종류가 다르기는 하지만 결합-파괴에 따르는 결합에너지 변화는 시그마-결합이  $\pi$ -결합으로 바뀌는 데에서 비롯된다. 결국 결합에너지 효과만을 고려할 때 TS.c1은 TS.a보다 17 kcal/mol 정도 높게 나타날 것이다. 그러나 실제로 약 12.2 kcal/mol만의 차이를 보이는 것은 입체적인 면에서 TS.c1이 6-각고리형 구조를 가지므로 상대적으로 유리하기 때문이다. 즉, 입체효과면에서 6-각고리 구조가 전이상태에서 갖는 상대적 안정성이 5 kcal/mol 정도인데, 이는 전이상태가 완전한 4-각 및 6-각 구조를 이루는 것이 아니므로 앞에서 언급한 25 kcal/mol보다 작은 값을 주기 때문이다.

TS.c1을 보면 전반적으로 1-단계 연속반응의 결합길이 및 결합차수 변화로부터 잘 보여주고 있는데, 한 가지 특이한 점은 2+2 반응인 TS.a와 달리 carbonyl 결합의 결합차수가 1.934로 반응물에서의 1.695보다도 크게 증가하였다. 이는 6-각고리 전이상태를 만드는 6-중심반응의 경우에는 carbonyl group의 back-donation 기여가 없음을 의미하는 것 이외에도, 반응중심 원자들이 가지고 있는 고립전자쌍들이 반응에 관여하기 때문에 N-C=O 및 O-C=O 사이에 일어나던 공명효과(N<sup>+</sup>=C-O<sup>-</sup> 및 O<sup>+</sup>=C-O<sup>-</sup>)가 없어지게 되서, 결국 정상적인 2중결합의 성격을 다 가지게 된다. 이 결과로부터 TS.a의 경

우에 대해서 고려했던 back-donation을 살펴보면 실제로 나타난 크기보다도 훨씬 더 작용하고 있음을 유추할 수 있다(C=O의 결합차수가 반응물에서 1.695이던 것이 TS.a에서 1.533으로 0.162만큼 감소하였지만 1.934와 1.695의 차이인 0.239를 고려하면 실제로는 0.4 정도 감소한 것으로 생각할 수 있다).

INT.c1 이후의 단계의 반응들은 C=O 또는 C=N 이중결합에 대하여 가아민 첨가반응이 일어나는 것으로서 TS.b1과 유사한 구조를 가질 것이지만 한편, 인접한 이중결합의  $\pi$ -결합의 영향에 의하여 전자의 분산효과를 준다(치환체에 있는  $\pi$ -전자의 역할을 또한 TS.a의 경우와 마찬가지로 back-donation의 기여로 설명할 수 있으나, 반응중심 사이에 있는  $\pi$ -결합이 반응에 직접 관여할 수 있으므로 치환체에 있는  $\pi$ -결합은 전자의 분산효과를 더 크게 나타낸다). 그러므로 이들 첨가반응의 활성화에너지는 반응물(II)과 TS.b1 사이의 차이(56.2 kcal/mol)보다도 10 kcal/mol 정도 낮게 나타났다(INT.c1으로부터의 에너지장벽이 TS.c2의 경우는 48.2 kcal/mol이며 TS.c3의 경우는 45.8 kcal/mol이다).

한편 TS.c2와 TS.c3의 비교에서는 이웃에 있는 치환체의 기여보다는 반응중심 원자들의 기여가 더 중요하게 나타나서, 반응중심이 산소인 TS.c3가 질소인 반응중심을 가지는 TS.c2보다 안정한 것으로 나타났다.

TS.c3 다음에 나타나는 INT.c2는 INT.b2와 같으며, TS.c4는 TS.b4와 같은 구조이다.

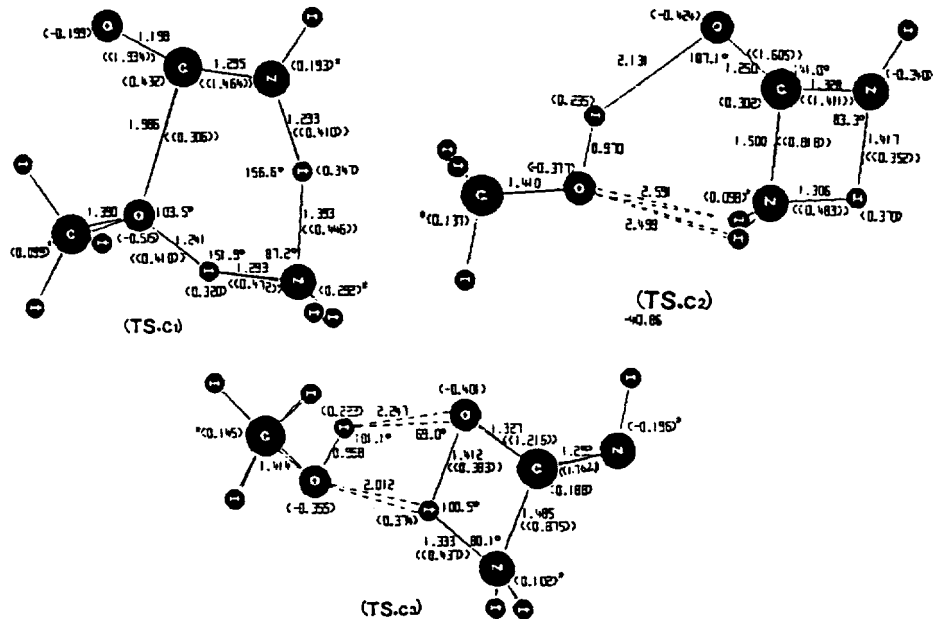


Fig. 5. Geometries of transition states calculated by AM1 level for 6-membered ring concerted reaction.

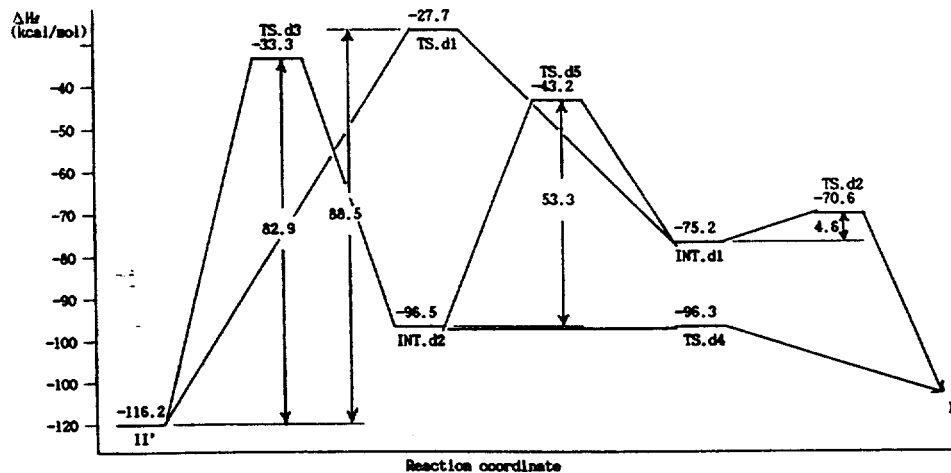


Fig. 6. Energy profile calculated by AM1 level for liquid phase BAc2 concerted reaction.

전반적으로, 첫 단계가 반응속도 결정단계이므로 6-각고리형 전이상태를 거치는 반응경로가 BAc2-반응보다 불리하다.

**용액상 BAc2-반응.** 실험상의 극성 용매효과를 고려하기 위하여 식 (3)의 (II')를 용매인 물의 영향으로 생성된 음이온 반응물로 가정하였다. 이때, 친전자체인 기질의 가능한 반응 중심은 중앙 탄소 뿐이므로 BAc2-반응만이 가능하며, 기질의 전하 또한

음이온이므로 친핵체인 암모니아와 반응할 때의 큰 전자간 반발 때문에 상대적으로 높은 에너지를 필요로 한다. Fig. 6에 반응경로상의 퍼텐셜 에너지 곡선을 도시하였다.

반응경로를 두 단계로 나누면 첫 단계에서는 암모니아가 중앙 탄소를 공격하며(TS.d1, TS.d3) 다음 단계에서는 methoxy group이 떨어진다(TS.d2, TS.d4). 첫 단계의 전이상태의 기하학적 구조는 기체상

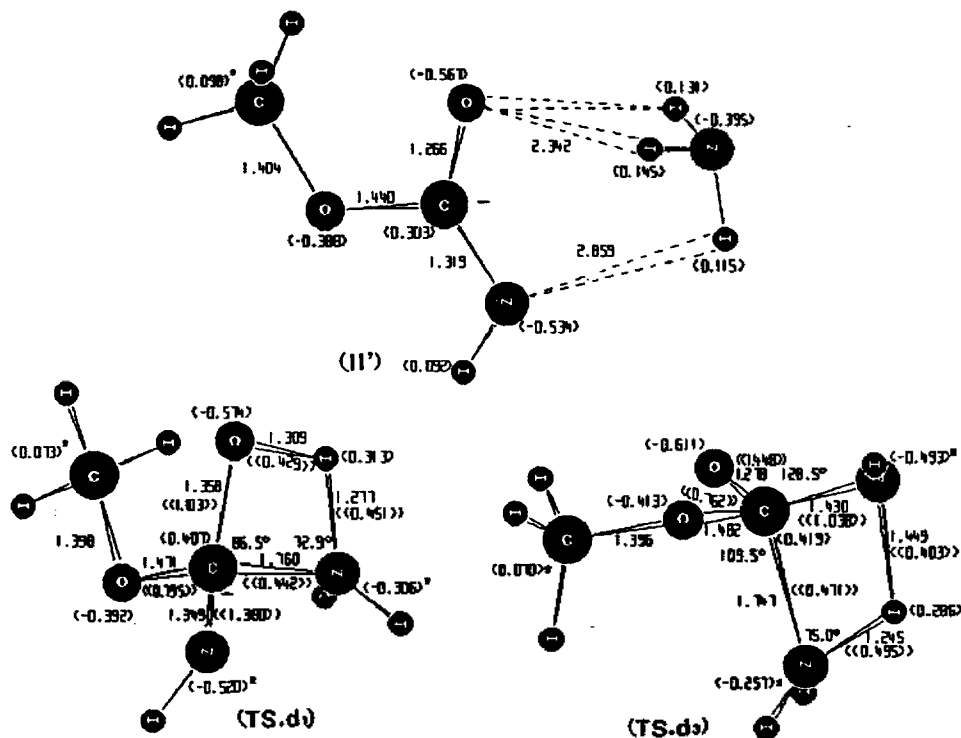
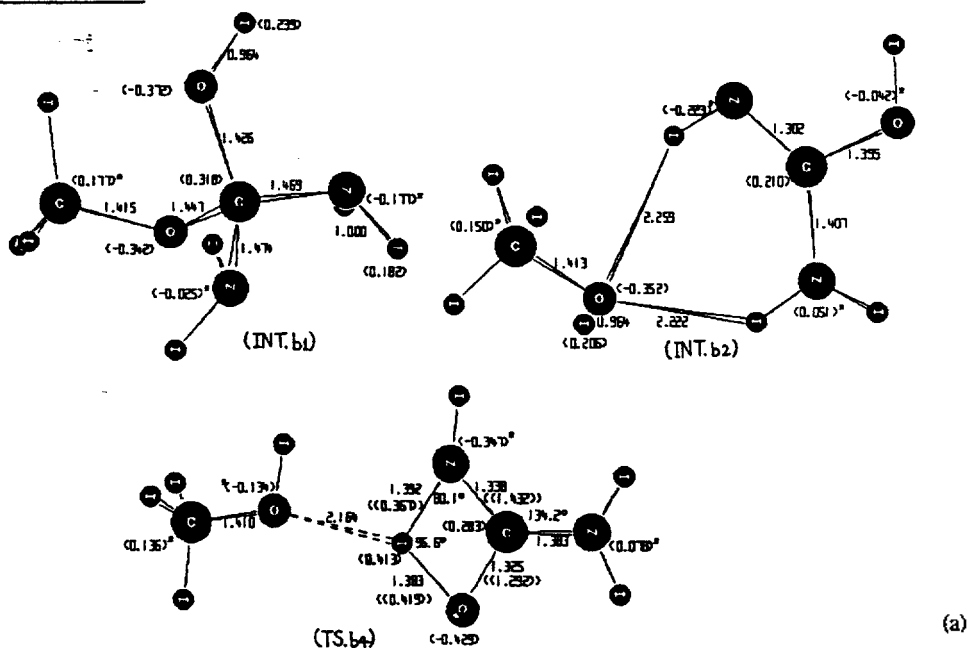


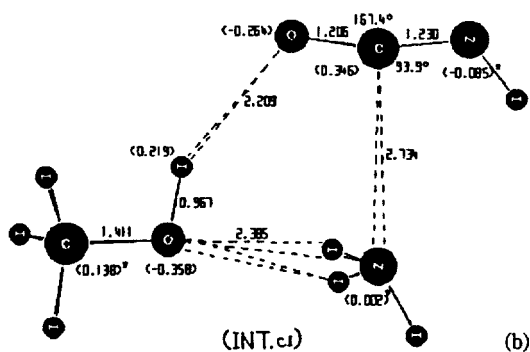
Fig. 7. Geometries of reactant and transition states calculated by AM1 level for liquid phase  $B_{AC2}$  concerted reaction. (a) Geometries of transition states calculated by AM1 level for gas phase  $B_{AC2}$  concerted reaction; (b) Geometries of transition states calculated by AM1 level for 6-membered ring concerted reaction; (c) Geometries of reactant and transition states calculated by AM1 level for liquid phase  $B_{AC2}$  concerted reaction.

Supplementary materials



(a)

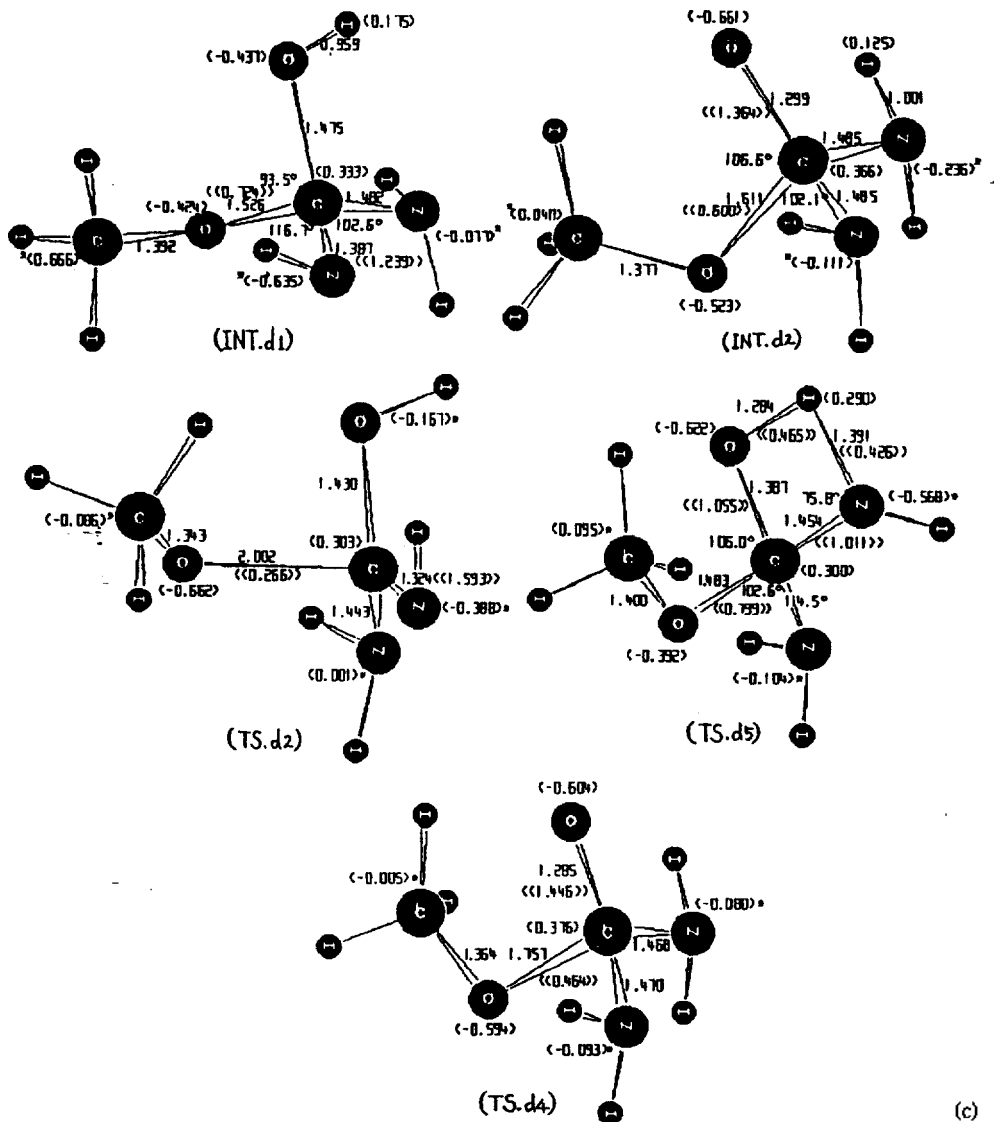




에서의 4-각 고리구조와 같은 형태이며, 다른 점은 친핵체로 작용하는 암모니아의 수소가 결합하게 되는 산소 또는 질소원자의 전자가  $\pi$ -전자가 아닌 음이온 전자쌍이라는 점이다.

두번째 단계에서는 그 에너지 장벽이 5 kcal/mol 미만으로 작다. 그 이유는 생성된 중간체들이 불안정하여 중앙탄소와 methoxy의 산소 사이의 거리가 멀기 때문이다. 즉 그 결합력이 매우 약하여 methoxy group이 떨어지는 데에 큰 에너지를 필요로 하지 않게 된다.

### Supplementary materials



(c)

INT.d1과 INT.d2 사이에는 proton shift에 의한 isomerization(TS.d5)이 일어난다. 한편 TS.d2 이후에 생성된 product는  $\text{HN}=\text{C}-\text{OH}$ 인데, 이것은 methoxy 음이온과 양성자 교환에 의해  $p'$ 이 만들어진다.

결론적으로 본 연구에서의 반응성은 결합의 형성-파괴효과 및 입체효과에 의하여 결정되는데, 결합의 형성에서 유리한  $B_{AC2}$ -반응메카니즘으로 진행되는 결과를 줌으로써 실험과 잘 일치하였다. 또한 각 반응경로의 활성화에너지 강력에 대한 차이를 정량적으로 고찰할 때, 전이상태에서 시그마 결합이 깨어지는 것과  $\pi$ -결합이 깨어지는 차이는 17 kcal/mol 정도이며 6-각고리형 구조와 4-각고리형 구조가 갖는 입체효과의 차이는 5 kcal/mol 정도임을 알았다. 한편 이론적으로 1-단계 연속반응이 forbidden인 2+2 반응의 경우 반응중심 원자가 고리전자쌍을 가지고 있고  $\pi$ -결합의 전자가 반응에 관여할 때 allowed reaction이며 전체적으로 6-전자 4-중심 반응이 된다.

본 연구를 지원해 주신 한국과학재단 및 한국이론물리 및 화학연구회에 대하여 감사사를 드린다.

### 인 용 문 헌

1. J. Mindl and V. Sterba, *Collect. Czech. Commun.*, **98**, 900 (1982);
2. M. Bergon and J. P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 797 (1976).
3. M. Stankovicova, M. Kucarova, and M. Pesak, *Chem. Zvesti.*, **29**, 227 (1985).
4. I. Christenson, *Acta Pharm. Suec.*, **6**, 287 (1969).
5. F. M. Menger and L. E. Glass, *J. Org. Chem.*, **39**, 2469 (1974).
6. J. Stohandl and M. Vecera, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **44**, 1790 (1979).
7. (a) Available from Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), No. 506; (b) M. J. S. Dewar and D. M. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3898 (1985); (c) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
8. T. A. Albert, J. K. Burdett, and M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, p. 125 (1985); F. L. Pilar, *Elementary Quantum Theory*, McGraw-Hill, New York, 1968.
9. M. J. S. Dewar, A. J. Holder, E. F. Healy, and S. Olivella, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1452 (1989).
10. M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder, and J. A. Pople, *Gaussian 86*, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1984.
11. (a) D. C. Spellmeyer and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3412 (1988); (b) M. J. S. Dewar and E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 521 (1987); (c) M. J. S. Dewar and B. M. O'Connor, *ibid.*, **138**, 141 (1987); (d) M. Muller and G. Hohlneicher, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1273 (1990).
12. K. Muller, *Angew. Chem.*, **19**, 1 (1980); (b) S. Bell and J. S. Crighton, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2464 (1984).
13. K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4161 (1970).
14. J. W. McIver and A. Kormonichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
15. I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
16. (a) O. J. Cha, *Theoretical Studies on the Pyrolysis of Ester Derivatives*, Ph. D. Thesis, Inha University, 1990; (b) A. Streitwieser, Jr. and C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*, 3rd Ed., MacMillan, New York, p. 82, 1990.
17. I. Lee and C. K. Kim, *J. Comp. Chem.*, **11**, 1119 (1990).
18. T. H. Lowry and K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd Ed., Harper & Row, Publishers, New York, p. 161-162, 1987.