

다면체 붕소화합물과 알키닐 피리미딘 유도체의 반응성

嚴泰燮 · 成大東 · 張積媛

동아대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 8. 18 접수)

Reactivity for the Reaction of Polyhedral Boron Compounds with Alkynyl Pyrimidine Derivatives

Tae Seop Uhm, Dae Dong Sung, and Joung Ah Chang

Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

(Received August 18, 1992)

전자결핍 구조를 갖는 다면체 붕소화합물은 붕소 원자의 전자결핍성 때문에 붕소원자에 친핵적 삽입 반응(nucleophilic insertion)이 용이하게 일어난다. 최근에 Reynolds 등²은 다면체 붕소화합물의 전자결핍 구조를 갖는 decaborane에 니트릴기를 갖는 pentanoate 유도체들을 반응시켜 *ortho*-carboranyl pyrimidine 유도체를 합성하여 보고하였다. 이들 반응에서 반응용매로 사용한 아세토니트릴과 톨루엔은 반응에 직접 관여하지 않고 단지 pentanoate 유도체가 친핵체로 작용하여 decaborane의 붕소원자들에 삽입된다고 하였다. 그러나 Hyatt 등³의 연구결과에 의하면 decaborane은 아세토니트릴과 반응할 때 니트릴기의 질소원자에 붕소원자가 친전자적 부가반응을 하여 간단한 염기부가 생성물(base adducts)을 만든다고 하였다. 그렇다면 pentanoate가 decaborane과 반응할 때 용매로 사용한 아세토니트릴은 별도로 decaborane과 반응하여 염기부가 생성물을 만들 것이므로 결과적으로 pentanoate의 친핵적 공격력을 감소시켜 *ortho*-carboranyl pyrimidine의 생성을 억제할 것이 예상된다.

본 연구에서는 니트릴기가 다면체 붕소화합물과 반응할 때 니트릴기 상호간의 경쟁적 반응성을 알아보기 위하여 아세토니트릴과 decaborane의 반응성을 속도론적으로 구하고 이 자료를 alkynyl pyrimidine 유도체가 decaborane과 반응할 때의 속도론적 자료와 비교하였다. 또한 이들 두 가지 속도

론적 결과로부터 *ortho*-carboranyl pyrimidine 생성 반응에서 아세토니트릴의 경쟁적 반응성을 검토하였다. 본 연구에서는 2-amino-6-methyl-5-(2-propynyl)-4(*LH*)-pyrimidinone(AMPP)와 2-amino-4-chloro-6-methyl-5-(2-propynyl)pyrimidine(ACMP) 그리고 6-methyl-5-(2-propynyl)2,4(2-propynyl)2,4(*LH*, 3*H*)-pyrimidinedione(MPPD) 및 2,4-dichloro-6-methyl-5-(2-propynyl)pyrimidine(DMPP)를 합성하였다. 먼저 Yamamoto⁴의 방법에 따라 ethyl acetyl-4-pentynoate를 얻은 다음 이것과 guanidine carbonate를 Reynolds의 방법²에 따라 반응시켜서 alkynyl pyrimidine(PYRM)을 합성하였다.

AMPP : mp. 252°C(Lit.², 250~251°C) : ¹H-NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 2.05(s, 3, CH₃-C(6)), 2.55(t, *J*=2.5 Hz, 1, CH₂C≡CH), 3.10(d, *J*=2.5 Hz, 2, CH₂C≡CH), 6.35(bs, 2-3, NH₂ and NH), ¹³C-NMR(Me₂SO-*d*₆) δ 13.56, 20.34, 69.63, 82.80, 106.69, 153.99, 159.72, 164.02.

ACMP : mp. 170.0°C(Lit.², 168.5~169.5°C) : ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.05(t, *J*=2.7 Hz, 1, CH₂C≡CH), 2.50(s, 3, CH₃-C(6)), 2.53(d, *J*=2.7 Hz, 2, CH₂C≡CH), 5.60(bs, 2, NH₂); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 18.48, 22.34, 70.32, 80.80, 115.56, 160.66, 162.49, 169.32.

MPPD : mp. 271°C(Lit.², 268~270°C) : ¹H-NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 2.05(s, 3, CH₃-C(6)), 2.60(t, *J*=2.4 Hz, 1, CH₂C≡CH), 3.10(d, *J*=2.4 Hz, 2, CH₂C≡CH),

10.62(s, 1, NH), 10.97(s, 2, NH); ¹³C-NMR(Me₂SO-d₆) δ 13.22, 16.14, 70.16, 82.00, 104.74, 149.78, 150.76, 163.61.

DMPP : mp. 73°C(Lit.², 71.5~72.5°C); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.11(t, J=2.7 Hz, 1, CH₂C≡CH), 2.74(s, 3, CH₃-C(6)), 3.72(d, J=2.7 Hz, 2, CH₂C≡CH); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 18.72, 22.49, 75.68, 77.23, 125.89, 157.83, 161.35, 170.65.

반응에 사용한 decaborane(B₁₀H₁₄: DCB)은 Calery Chemical사 제품을 80°C에서 SiO₂와 혼합한 후 가열 승화시켜 정제한 것을 사용하였다. 톨루엔(TLN)과 아세토니트릴(MeCN)은 Kuss⁵와 Walter⁶의 방법에 따라 정제한 후 사용하였다.

반응속도측정은 반응온도 333 K, 338 K 및 343 K에서 각각 UV/vis spectrophotometer에서 DCB의 농도에 비하여 alkynyl pyrimidine의 농도를 과량으로하여 유사 일차반응으로 진행시켰으며 속도상수는 시간변화에 따른 흡광도의 변화로부터 구한

속도자료를 Guggenheim 식⁷에 대입하여 계산하였다. 2차 반응속도상수는 DCB의 농도를 일정하게 하고 alkynyl pyrimidine(PYRM)의 농도를 변화하면서 생성물에 해당하는 흡광도의 피이크 변화로부터 구한 각각의 유사 일차속도상수를 다음 식에 대입하여 구하였다.

$$k_{obs} = k_0 + k_2[PYRM] \quad (1)$$

여기서 [PYRM]은 alkynyl pyrimidine의 농도를 나타내고 k₀는 alkynyl pyrimidine의 농도가 영(0)일 때 용액속에서의 속도상수이다. 이와 같이 구한 2차 반응속도상수를 Table 1, 2 및 3에 각각 나타내었다.

Table 1과 2의 속도상수를 비교해 보면 decaborane과 각 alkynyl pyrimidine의 반응성은 아세토니트릴에서의 속도상수값이 톨루엔에서의 속도상수값보다 크게 나타난다. 그리고 Table 3에서는 아세토니트릴과 톨루엔의 혼합용매계에서 반응시켰을

Table 1. Rate constants (k₂) and activation parameters for the reaction of alkynyl pyrimidines with decaborane in acetonitrile

Alkynyl Pyrimidine	Rate constant (10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹) ^a			ΔH [‡] (Kcal/mol)	ΔS [‡] (e.u)	ΔG [‡] (Kcal/mol ⁻¹)
	333 K	338 K	343 K			
AMPP	4.27	12.8	50.1	55.2	95.8	22.8
ACMP	4.53	15.1	66.3	60.2	111.0	22.7
MPPD	3.87	10.9	38.2	51.3	83.9	22.9
DMPP	4.09	12.0	42.4	52.4	87.4	22.8

^aCalculated from the equation, k_{obs}=k₀+k₂[PYRM] (1) substituted the pseudo-first order rate constants (k_{obs}) which were obtained from the data of time-resolved UV/vis spectra which measured at 252 nm (=λ_{max}) into the equation (1).

Table 2. Rate constants (k₂) and activation parameters for the reaction of alkynyl pyrimidines with decaborane in toluene

Alkynyl Pyrimidine	Rate constant (10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹) ^a			ΔH [‡] (Kcal/mol)	ΔS [‡] (e.u)	ΔG [‡] (Kcal/mol ⁻¹)
	333 K	338 K	343 K			
AMPP	3.67	9.50	26.2	43.9	61.9	23.0
ACMP	3.74	10.9	29.5	46.2	68.9	22.9
MPPD	3.19	8.09	20.0	41.0	52.9	23.1
DMPP	3.42	8.85	23.3	42.9	58.6	23.1

^aCalculated from the equation, k_{obs}=k₀+k₂[PYRM] (1) substituted the pseudo-first order rate constants (k_{obs}) which were obtained from the data of time-resolved UV/vis spectra which measured at 292 nm (=λ_{max}) into the equation (1).

Table 3. Rate constants (k_2) and activation parameters for the reaction of alkynyl pyrimidines with decaborane in toluene-acetonitrile binary solvent mixtures

Alkynyl Pyrimidine	MeCN content (v/v)%	Rate constant ($10^3 M^{-1} s^{-1}$) ^a			ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e.u)	ΔG^\ddagger (Kcal/mol)
		333 K	338 K	343 K			
AMPP	30	3.84	10.7	37.4	51.0	82.9	22.9
	50	3.93	11.0	40.8	52.4	87.3	22.9
	70	4.05	12.1	45.6	51.7	85.5	22.8
ACMP	30	3.92	12.0	41.7	53.0	89.1	22.8
	50	4.11	12.7	49.3	55.7	97.3	22.8
	70	4.28	13.9	58.2	58.5	106.9	22.7
MPPD	30	3.34	8.11	22.5	42.6	57.7	23.1
	50	3.49	8.90	26.6	45.4	66.1	23.0
	70	3.67	9.75	31.1	47.8	73.4	23.0
DMPP	30	3.65	9.23	30.9	47.8	73.2	23.0
	50	3.72	10.5	34.1	49.6	78.9	22.9
	70	3.79	11.4	38.6	52.0	86.1	22.9

^aCalculated from the equation, $k_{obs} = k_0 + k_2[\text{PYRM}]$ (1) substituted the pseudo-first order rate constants (k_{obs}) which were obtained from the data of time-resolved UV/vis spectra which measured at 242 nm ($=\lambda_{max}$ in 70(v/v)% MeCN content), 267 nm ($=\lambda_{max}$ in 50(v/v)% MeCN content), and 285 nm ($=\lambda_{max}$ in 30(v/v)% MeCN content) into the equation (1).

Table 4. Rate constants (k_2') and activation parameters for the reaction of decaborane with acetonitrile

Rate constant ($10^3 M^{-1} s^{-1}$) ^a			ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e.u)	ΔG^\ddagger (Kcal/mol)
333 K	338 K	343 K			
2.94	7.61	21.0	45.3	63.4	23.5

^aCalculated from the equation, $k_{obs} = k_0 + k_2[\text{PYRM}]$ (1) substituted the pseudo-first order rate constants (k_{obs}) which were obtained from the data of time-resolved UV/vis spectra which measured at 250 nm ($=\lambda_{max}$) into the equation (1).

때의 2차속도상수값을 나타내었다. 여기서 아세트 니트릴의 함량이 증가함에 따라 각 alkynyl pyrimidine의 속도상수값도 커진다. 이것은 decaborane이 alkynyl pyrimidine과 반응할 때 아세트니트릴이 촉매로 작용하거나 혹은 decaborane이 아세트니트릴과 반응하여 별도의 생성물을 형성함을 뜻한다.

Decaborane과 아세트니트릴만의 반응을 알아보기 위하여 반응속도를 측정하여 구한 2차 반응속도상수를 Table 4에 나타내었다.

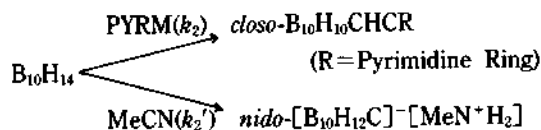
그리고 Table 4에 행한 decaborane과 아세트니트릴의 반응생성물과 Table 2에서 행한 decaborane과 alkynyl pyrimidine의 반응생성물을 ¹H-NMR, GC/MS, IR로 확인하였다. 그 결과 Table 2

에서의 반응생성물은 각각 *ortho*-carboranyl alkyl pyrimidine 유도체(*closo*-B₁₀H₁₀CHCR: R=Pyrimidine Ring, Scheme 1의 (5)이었고 Table 4에서의 반응생성물은 [B₁₀H₁₂C]⁻[MeN⁺H₂] (SCHEME 1의 (6)) 유도체이었다.

: *closo*-B₁₀H₁₀CHCR: 2,4-Dichloro-5-(1-*ortho*-carboranylmethyl)-6-methyl-pyrimidine; mp. 153~154 °C: ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.63(s, 3, CH₃-C(6)), 3.74 (bm, 3, C₂B₁₀H₁₁ CH₂-C(5) and H-C(2) of carborane): ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 23.47, 36.14, 61.11, 71.69, 125.42, 159.06, 163.11, 171.98, MS: B₁₀C₈H₁₆Cl₂N₂ m/e 318.3(M⁺), 283.3(318.3-Cl), 175.1(318.3-C₂B₁₀H₁₁). IR(KBr, cm⁻¹) 3060(C-H), 2610(B-H); 5-Cl-*ortho*-

Carboranylmethyl)-6-methyl-2,4-(1*H*, 3*H*)-Pyrimidinone; mp. 107~109°C: ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.62 (s, CH₃-C(6)), 3.74(bm, C₂B₁₀H₁₁ CH₂-C(5) and H-C(2) of carborane), 10.62(s, 1, NH), 10.98(s, 2, NH). MS: B₁₀C₈H₁₈O₂N₂ m/e 282.2(M⁺), 239.1(282.2-CONH), 139.1(282.2-C₂B₁₀H₁₁). IR(KBr, cm⁻¹) 3069 (C-H), 2605(B-H); 2-Amino-4-Chloro-5-(1-*ortho*-carboranylmethyl)-6-methyl-pyrimidine; mp. 143~145°C: ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.60(s, 3, CH₃-C(6)), 3.73 (bm, 3, C₂B₁₀H₁₁CH₂-C(5) and H-C(2) of carborane), 5.62(bs, 2, NH₂). MS: B₁₀C₈H₁₈CN₂ m/e 285.4(M⁺), 269.2(285.4-NH₂), 142.4(285.4-C₂B₁₀H₁₁). IR(KBr, cm⁻¹) 3070(C-H), 2600(B-H); 2-Amino-5-(1-*ortho*-carboranylmethyl)-methyl-4(*LH*)-pyrimidinone; mp. 152~154°C: ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.65(s, 3, CH₃-C(6)), 3.72(bm, 3, C₂B₁₀H₁₁CH₂-C(5) and H-C(2) of carborane), 6.55(bs, 2-3, NH₂ and NH). MS: B₁₀C₈H₁₉N₃O m/e 281.3(M⁺), 265.2(281.3-NH₂), 139.1 (281.3-C₂B₁₀H₁₁). IR(KBr, cm⁻¹) 3074(C-H), 2610(B-H); [B₁₀H₁₂C]⁻[MeN⁺H₂] adduct; mp. 217~219°C: ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.02(s, 3, CH₃), 10.85(bm, 2, NH₂). MS: B₁₀C₂H₁₇N m/e 163.2(M⁺), 120.1(163.2-CH₂=NCH₃). IR(KBr, cm⁻¹) 2550(B-H), 1975(B-H-B).

반응생성물의 분석결과와 속도자료를 검토해 볼 때 decaborane에 alkynyl pyrimidine이 반응할 때 아세토니트릴도 경쟁적으로 반응함을 알 수 있다. 따라서 반응은 평행2차반응(parallel second order reaction⁸)으로 진행될 것이 예상된다.



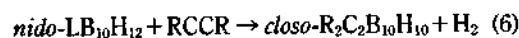
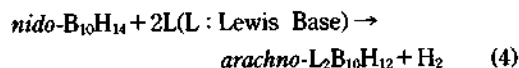
만일 반응이 평행 2차반응으로 진행된다면 Nagy⁹의 이론에 따라 생성물의 농도의 비는 다음식을 근사적으로 만족할 것이다.

$$\frac{[\text{closo-B}_{10}\text{H}_{10}\text{CHCR}]}{[\text{nido-[B}_{10}\text{H}_{12}\text{C}]^{\ominus}[\text{MeN}^+\text{H}_2]]} = \frac{k_2}{k_2'} = v \quad (3)$$

Table 3으로부터 구한 v값은 2성분 혼합용매계에

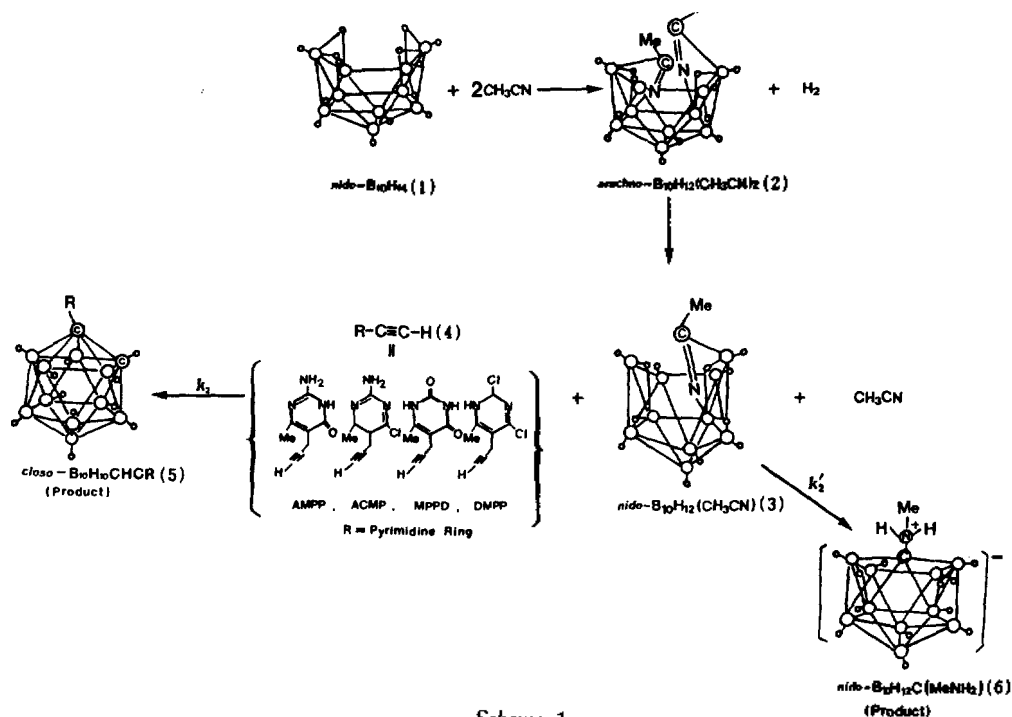
서 아세토니트릴 함량이 커짐에 따라 커짐을 알 수 있다. 이것은 decaborane과 alkynyl pyrimidine이 반응할 때 k_2' 에 비해 k_2 의 값이 크게 되어 아세토니트릴이 경쟁적으로 반응하기 때문일 것이다. 이러한 사실은 Reynold 등²이 보고한 것과는 다른 결과를 보여준다. Reynold 등은 decaborane이 pentanoate 유도체와 반응할 때 용매로 사용한 아세토니트릴은 decaborane과 전혀 반응하지 않는다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 앞의 반응속도론적 결과에서 보는 바와 같이 decaborane이 아세토니트릴과도 경쟁적으로 반응하여 별도의 생성물을 생성함을 알 수 있다.

Decaborane의 아세틸렌 첨가에 의한 *ortho*-carborane의 합성과¹¹⁻¹⁴ 반응속도론적 연구 결과는 이미 보고된 바 있다¹⁵⁻¹⁸. 즉, *nido*-decaborane은 2분자의 루이스 염기와 결합하여 다음과 같은 메카니즘에 의하여 *closo*-carborane으로 합성됨이 알려져 있다.



그러나 본 연구에서는 식 (2)에서 보는 바와 같이 decaborane이 alkynyl pyrimidine과 반응하는 동시에 아세토니트릴과도 경쟁적으로 반응하기 때문에 따라서 반응은 다음과 같은 메카니즘으로 진행될 것이 예상된다. Scheme 1에서 보는 바와 같이 decaborane(1)이 alkynyl pyrimidine(4)과 반응하기 전에 먼저 아세토니트릴이 염기로 작용하여 *arachno*-B₁₀H₁₂(CH₃CN)₂(2)를 생성한 후 다시 *nido*-B₁₀H₁₂(CH₃CN)(3) 중간체를 거친 후 alkynyl pyrimidine(4)과 반응하여 *closo*-B₁₀H₁₀CHCR(5)을 생성함을 알 수 있다. 또한 앞서 생성물의 확인에서 보인 바와 같이 decaborane(1)이 *nido*-B₁₀H₁₂(CH₃CN)(3) 중간체로 된 후 곧바로 *nido*-B₁₀H₁₂C(MeNH₂)를 생성하는 경로로도 진행할 것이 예상된다.

Table 1~4에서 활성화 파라미터값을 살펴보면 Δ*H*^{*} 값은 비교적 큰 값을 보이는 반면에 Δ*S*^{*} 값은 양(+)의 값을 보여준다. 그리고 Δ*G*^{*}는 전 반응계에서 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 반응물



Scheme 1.

들의 충돌이 증성분자들의 충돌보다 더욱 세게 일어남을 뜻하고 반응물에서 전이상태로 이동함에 따라 전하이동이 급격히 일어남을 말한다. 따라서 alkynyl pyrimidine 혹은 아세트니트릴의 삼중결합이 전자결핍 구조를 갖는 decaborane의 붕소원자들로 가까이 갈 때 탄소원자로부터 붕소원자로 전자가 많이 이동한 전이상태 구조를 형성한 후 생성물로 반응이 이동할 것이 예상된다.

Alkynyl pyrimidine의 반응성은 어떤 용매 조성에서나 ACMP > AMPP > DMPP > MPPD의 순으로 나타난다. 이것은 ACMP가 pyrimidine 고리의 전자구름이 삼중결합을 안정화시키는 쪽으로 편재화되어 루이스산¹⁰으로 작용하는 decaborane에 염기로서 반응하기가 유리하기 때문이다. 그러나 MPPD의 경우 상대적으로 pyrimidine 고리내의 전자구름이 더욱 편재화되어 decaborane에 반응하는 염기의 염기도가 감소하기 때문일 것으로 생각된다.

본 연구 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 지원 학술연구조성비 (BSRI-91.342)와 동아대학교의 학술연구조성비에

의하여 연구되었으며, 이에 대한 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

- (a) H. C. Brown, "Boranes in Organic Chemistry", Cornell University Press., Ithaca, New York (1972); (b) E. L. Muetterties, "The Chemistry of Boron and Its Compounds", Wiley, New York (1967).
- R. C. Reynolds, T. W. Trask, and W. D. Sedwick, *J. Org. Chem.*, **56**, 2391 (1991).
- D. E. Hyatt, D. A. Owen, and L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **5**, 1749 (1966).
- M. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 582 (1981).
- E. Kuss and J. Moos, *Naturwissenschaften*, **48**, 73 (1961).
- M. Walter and L. Ramaley, *Anal. Chem.*, **45**, 165 (1973).
- E. A. Guggenheim, *Philos. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- (a) J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley & Sons, New York, 300

- (1980); (b) C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, "Chemical Kinetics", Elsevier, Amsterdam, Vol. 2, 14 (1969).
9. F. Nagy, "The Kinetics of Contact Catalytic Reactions in Z. G. Szabo' (Ed)", Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 387 (1966).
10. H. Ketz, W. T. Tjarks, and D. Gabel, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4003 (1990).
11. T. L. Heying, J. W. Ager Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, and J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, **2**, 1089 (1963).
12. H. Shroeder, T. L. Heying, and J. R. Reiner, *Inorg. Chem.*, **2**, 1092 (1963).
13. R. Hoffman and Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3489 (1962).
14. F. E. Wang, R. Lewin, and W. N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **47**, 996 (1961).
15. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayers, N. Schwartz, and M. S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2**, 1111 (1963).
16. M. M. Fein, D. Grafstein, J. E. Paustian, J. Bobinski, B. M. Lichstein, N. Mayers, N. N. Schwartz, and M. S., Cohen, *Inorg. Chem.*, 1115 (1963).
17. A. Arafat, G. D. Friesen, and L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **22**, 3721 (1983).
18. G. A. Olah, K. Wade, and R. E. Williams, "Electron Deficient Boron and Carbon Clusters, John Wiley, New York, Chap. 2 (1991).