DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 23, No. 5, 1979
Printed in the Republic of Korea

MO 理論에 依한 反應性의 決定 (第14報). Diels-Alder 反応의 配向性에 미치는 酸觸媒의 効果

李益春 · 柳根培 · 全容求*
仁荷大學校 理科大學 化學科
*大 田 機 械 廠

(1979. 5. 8 接受)

Determinaton of Reactivities by MO Theory (XIV). Effect of Acid Catalysis on Regioselectivity of Diels-Alder Reactions

Ikchoon Lee, **Keun Bae Rhyu** and **Young Koo Jeon***
Department of Chemistry, Inha University, Inchon, Korea
**Daejeon Machine Development, Daejeon, Korea*

(Received May 8, 1979)

要 約. 非對稱으로 置換된 diene과 dienophile 間의 反應에서 .配向性에 미치는 산촉매의 효과를 豫期하기 위해서 루이스酸과 錯物을 形成한 dienophile의 理論的모델에 FMO 理論을 적용하여 CNDO/2 방법으로 고찰하였다.

電子的性質이 類似한 치환기로 치환된 diene, dienophile의 반응(즉, 電子不足 diene과 電子不足 dienophile의 반응)에서 일어나는 半極性 고리化반응을 제외한 주어진 대부분의 반응에 대해서, CNDO/2 방법이 실험적인 配向性과 一致하는 좋은 結果를 주었다. 또한 二次軌道相互作用이 非對稱으로 치환된 diene과 dienophile의 Diels-Alder 반응의 배향성에 중요한 역할을 했다는 사실을 보여주었다. Anh의 방법이 다른방법보다 수식적으로 간단할지라도, 非對稱전이상태를 강조한 Anh의 방법이 配向性 결정에 좋은 결과를 주었다.

ABSTRACT. In order to predict the effect of Lewis acid catalysis on the regioselectivity of the Diels-Alder reactions between unsymmetrically substituted dienes and dienophiles, the frontier orbital theory applied to the theoretical model of the Lewis acid complexed dienophile was studied by means of CNDO/2 MO.

In the majority of reactions, CNDO/2 calculations gave good results in accordance with experimental orientation. Also, it was shown that the secondary orbital interaction played an important role in the regioselectivity of the Diels-Alder reaction between unsymmetrically substituted dienes and dienophiles.

Although ANH's treatment is mathematically simpler than other methods, ANH's method which laid emphasis on dissymmetrical transition state gave good results on decision of regioselectivity.

序 論

Diels-Alder 반응의 配向性은 diene과 dienophile의 FMO (frontier molecular orbital)間의 相互作用만을 고려해줌으로 설명되어 왔으며, 고리化반응에서 2分子의 軌道相互作用을 수반하는 二次攝動에 기초를 두고있다. 이들 理論으로부터 配向性을 예측하는데는 다음의 一般化를 이용해왔다. (1) 전이상태의 安定性은 에너지分離가 가장작은 HOMO-LUMO 相互作用으로부터 일어난다. (2) diene의 보다큰 一次軌道係數가 dienophile의 보다큰 一次軌道係數와 우선적으로 σ結合을 形成한다. 同時고리化반응의 반응성과 배향성을 豫期하는데는 以上의 FMO 理論이 좋은 結果를 주었다는 여러연구가 있었으며[1~5] 配向性에 미치는 酸觸媒의 効果[4,6b]가 최근에 연구되어 왔다. Houk, Strozier[6a]의 즉, 크기가 서로 다른 末端계수를 가지는 diene과의 반응에 대해서는 配向性에 변화가 없거나 혹은 감소된다는, 提案은 실험결과와 일치않는 모순을 가지고 있다. 그러나 二次軌道相互作用을 고려한다면 이와 같은 모순은 해결된다는 연구도 또한 있었다[1a]. (3) dienophile의 二次軌道係數는 diene의 보다 큰 二次軌道係數와 우선적으로 相互作用하게 된다[1a,11]. 따라서 以上 3가지 一般化에서 相互作用에 의해서 어느配向體가 더 유리하며, 또 이러한 일반화의 상대적인 중요성을 고려해주면 主配向體를 예측할 수 있게 된다. 物理的 측면으로 본 配向性은 반응물의 非對稱性으로부터 일어나며 이와 같은 非對稱性은 두 附加體가 非對稱전이상태를 갖게하여 遠거리로부터 結合거리內로 접근할때 하나의 σ 結合이 다른 σ 結合보다 신속하게 形成하도록 해준다. Anh[7]이 제안한 2中心相互作用은 이러한 非對稱性을 돋보기를 통해서 보는것 같이 확대시키는 방법으로서, 전이상태가 對稱이라 생각하여 配向性의 物理的인 意義를 무시해버리는 Herndon[12]의 4中心상호작용보다 더좋은 배양성을 주었다는 연구가 있었다.

본 연구에서는 Valenta[8]의 실험적인 연구를 分子軌道論的방법으로 고찰해보고 이밖의 여러 diene 및 dienophile의 반응에서 配向性에 미치는 酸촉매의 효과와 二次軌道相互作用의 역활을 고찰하며 FMO 相互作用을 4가지방법, 즉, Anh, Herndon,과 4개의 FMO 모두를 고려한 4中心, 2中心방법으로 계산하여 비교 검토하였다.

計 算

1. 좌표 및 CNDO/2 계산. CNDO/2 入力 data로서 전이상태幾何를 얻기위해 결합길이, 결합角, 二面角은 표준값[10]을 사용하였다.

2. FMO 相互作用에너지의 계산[9]. A, B 2分子가 *Fig.* 1에서와 같이 반응할 때 일어나는 퍼텐셜에너지(poential energy)의 변화에 대해 FMO의 二次混合(second-order mixing)만을 고려한 式을 사용하였다.

$$\Delta E_{FMO}=2\nu^2\left[\frac{(C_{A_1H}C_{B_1L}+C_{A_2H}C_{B_2L})^2}{|E_{AH}-E_{BL}|}+\frac{(C_{A_1L}C_{B_1H}+C_{A_2L}C_{B_2H})^2}{|E_{BH}-E_{AL}|}\right] \quad (1)$$

여기에서 ν : 각 반응위치에서 two interacting lobes의 共鳴積分; A, B : 반응분자 A, B; 1, 2 : 반응位置; H, L : HOMO, LUMO

結果 및 考察

1. 置換基의 効果. *Table* 1에서 R_a에 페닐, 메틸, 시안基로 置換될때 HOMO의 係數 C_1, C_4는 거의 유사하지만 메톡시基로 치환될 경우엔 현저하게 계수 C_4가 C_1보다 컷음을 볼 수 있다. 그리고 모든경우에 C_2가 C_3보다 컷음을 알 수

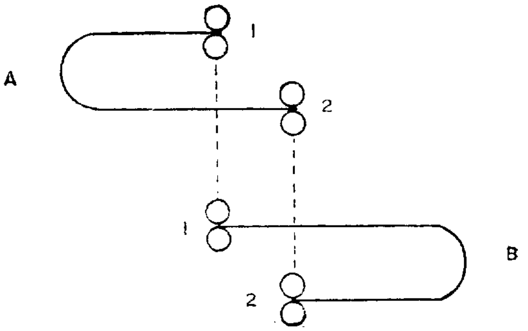
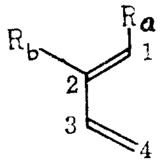


Fig. 1.

있다. 또한 R_b에 페닐, 메틸, 염소, 시안치환기로 치환된 경우에는 이전과는 달리 C_1이 C_4보다 뛰어나게 크며, C_2도 C_3보다 큼을 볼 수 있다.

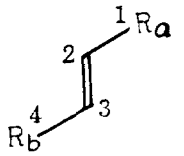
前者의 경우, 즉 1-substituted-1, 3-butadiene과 1-substituted dienophile과의 반응에서 diene의 末端炭素가 거의 유사한 크기의 HOMO 係數를 가지기 때문에 *ortho* : *meta* 異性體의 比가 1 : 1이 될 것으로 생각될 수 있다. 그러나 실험에 의한 배향성은 *ortho* 配向體가 主生成物이 됨을 밝혔다[1a]. 그러나 dienophile의 계수 C_1과 diene의 계수 C_2간에 非結合性 2차궤도 相互作用(secondary orbital interaction: SOI)을 고려해주면 *endo* 전이상태의 安定化가 매우 큰 *ortho* 配向體가 主生成物이 됨을 볼 수 있다. 마찬가지로 2-substituted diene과 dienophile간의 반응에서는 diene의 계수 C_2와 dienophile의 C_2간에 SOI를 형성하여 *endo*전이상태의 安定化로 因한 *meta*配向性을 줄 것으로 기대할 수 있지만 실험에 의한 配向性은 오히려 *para*配向體가 主生成物이 됨을 보여주고 있다. 그러므로 末端係數의 크기가 매우 相異한 반응에서는 일차궤도 상호작용(primary orbital interaction)이 SOI 보다 配向性의 決定에 더중요한 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다. *Table* 2에서는 여러 dienophile의 固有벡타값을 볼 수 있다. 에틸렌構造에 電子吸引치환기인 메틸에스테르, 알데히드기가 水素대신 치환될 경우 알켄骨格(alkene moiety)의 계수 C_2가 C_3보다 크며 酸촉매하에서는 치환기의 카르보닐酸素와 촉매가 錯物을 形成하여 allyl-cation-like nature을 증대시키게 되어 FMO의 궤도에너지를 낮추어주고 LUMO에 대해서는 계수를 더욱 分極시켜 주었다. 또한 HOMO에 대해서는 C=C의 계수에 正反對의 極性을 보여주었다[11]. 이와는 달리 에틸렌構造에 두개의 電子吸引치환기가 水素대신 치환될 경우엔, 즉 R_a, R_b에 메틸에스테르, 알데히드, 그리고 또 메틸에스테르, 메틸케톤기가 각각 치환될때는 알켄骨格의 계수 C_2, C_3가 거의 유사한 크기를 갖게되며, 치환기 포르밀, 메틸케톤의 카르보닐炭素의 계수가 메틸에스테르의 경우보다 약간더크지만, 산촉매하에서는 포르밀, 메틸케톤의산소가 촉매와 錯物을 形成하여[8] 알켄골격의 계수분극을 크게 증대시키고 메틸에스테르의 카르보닐탄소의 계수를 감소시키는 반면 포르밀, 메틸케톤기의 카르보닐탄소의 계수를 상당히 증대시켰다. 또한 치환기의 相乘效果

Table 1. Eigenvectors of monosubstituted 1, 3-butadienes.



R_a	R_b	HOMO C-1	HOMO C-2	HOMO C-3	HOMO C-4	HOMO Energy	LUMO C-1	LUMO C-2	LUMO C-3	LUMO C-4	LUMO Energy
C_6H_5	H	−0.4153	−0.4337	0.2392	0.4159	−0.4183	0.4190	−0.4361	−0.2529	0.4088	0.0849
CH_3	H	0.5220	0.4665	−0.3389	−0.5256	−0.4458	0.5613	−0.4338	−0.3930	0.5306	0.1219
OCH_3	H	−0.4490	−0.4841	0.2918	0.4905	−0.4322	0.5820	−0.3968	−0.4272	0.5446	0.1294
CN	H	−0.5002	−0.4414	0.3180	0.4869	−0.4584	0.5017	−0.4907	−0.3158	0.4935	0.0807
H	C_6H_5	−0.5595	−0.3467	0.2133	0.3415	−0.4363	0.5330	−0.3573	−0.2277	0.3534	0.0951
H	CH_3	−0.6214	−0.4190	0.3391	0.4939	−0.4609	0.5569	−0.4271	−0.4110	0.5504	0.1232
H	CL	0.5439	0.3495	−0.2628	−0.3919	−0.4708	0.6077	−0.4295	−0.3365	0.4860	0.0918
H	CN	−0.6004	−0.4030	0.3237	0.4685	−0.4746	−0.6080	0.4301	0.3134	−0.4657	0.0900

Table 2. Eigenvectors of LUMO of mono- or di-substituted olefins.

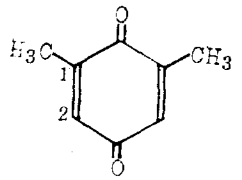


R_a	R_b	Uncatalyzed reaction					Catalyzed reaction				
		C-1	C-2	C-3	C-4	Energy	C-1	C-2	C-3	C-4	Energy
$COOCH_3$	H	0.4404	0.4314	−0.6338		0.0917	0.6601	0.1790	−0.5899		−0.1985
$COOCH_3$	CHO	0.2984	0.4853	−0.4714	−0.3361	0.0284	−0.1331	−0.5586	0.1665	0.6244	−0.2535
$COOCH_3$	$COCH_3$	−0.3027	−0.4793	0.4753	0.3261	0.0347	0.1450	0.5457	−0.2293	−0.5869	−0.2312
$COOCH_3$	CH_3	0.4058	0.4260	−0.6236	−0.0688	0.0910	0.6409	0.1448	−0.5923	0.0175	−0.1779
CHO	H	−0.4594	−0.4048	0.6148		0.0903	0.6984	0.1131	−0.5857		−0.2387

(multiplicative effect)[13]로 인하여 궤도에너지에 加成效果(additive effect)를 주었다. *Tablle* 3의 2-substituted quinone의 LUMO계수는 거의 유사한 크기지만 촉매가 존재함으로서 치환기인 메틸기로부터 멀리떨어져있는 산소가 촉매와 錯物을 형성하기때문에 알켄골격의 계수를 크게 활성화 시켜주게 됨을 알 수 있었다.

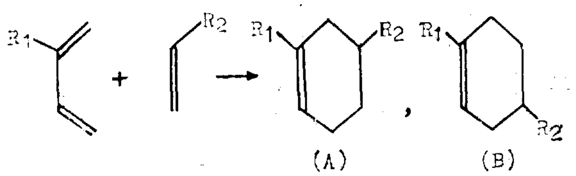
2. C-2-Substituted Diene과 Dienophile간의 반응. *Table* 5에서는 *para* : *meta*의 比가 촉매에 의해서 크게 증가됨을 알수있는데 이는 dienophile의 FMO 궤도에너지가 낮아지며, 알

Table 3. Eigenvectors of LUMO of di-substituted quinone.



Uncatalyzed reaction			Catalyzed reaction		
C-1	C-2	Energy	C-1	C-2	Energy
0.3299	−0.3291	0.0146	0.4022	−0.1607	−0.2292

Table 4. Reactions of C-2-monosubstituted dienes with monosubstituted dienophiles.



Substituents		Uncatalyzed reaction						Catalyzed reaction					
		4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.	4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.
R_1	R_2	4-C	2-C	Herndon	Anh			4-C	2-C	Herndon	Anh		
CH_3	$COOCH_3$	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	B
CH_3	CHO	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	B
C_6H_5	$COOCH_3$	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	B
CL	$COOCH_3$	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	B

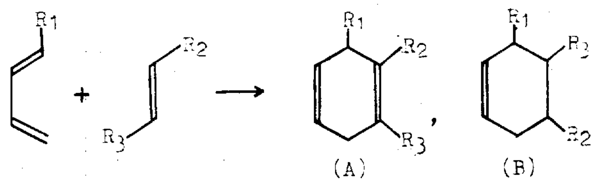
켄골격의 계수분극이 증가된다는 사실에 기인되고 있음을 보였다[11,17]. 물론 이경우에도 촉매로 인하여 SOI가 크게 증대됨을 볼 수 있었으나 이미 언급한 바와 같이 일차궤도상호작용이 주로 配向性을 결정해주고 있음을 볼 수 있다. *Table* 4에서는 4개의 FMO 모두를 고려해주는 4中心, 2中心방법과 2개의 FMO만을 고려하는 Herndon, Anh의 방법이 실험과 일치하는 배향성을 주고 있으나 SOI는 일치하지 않고 있다. diene의 末端계수에서 非對稱性이 큰 正常電子要求(normal electron demand)반응에서는 diene HOMO–dienophile LUMO 상호작용이 安定化에너지에 보다큰 寄與를 하기때문에 상대적으로 diene LUMO–dienophile HOMO 상호작용은 무시될 수 있었다. 그러나 이같은 생각은 電子供與치환기로 치환된 경우에서는 잘맞고 있었으나 電子吸引치환기로 치환된 경우에서는 치환기의 효과로 인해서 LUMO의 궤도에너지가 낮아지기 때문에, diene LUMO–dienophile HOMO 상호작용도 配向性결정에 중요한 영향을 미치게 됨을 보여 주었다. 이같은 경우로서 대표적인 例로는 2-chloro-1, 3-butadiene에서 볼 수 있다. 그러나 이경우엔 diene LUMO–dienophile HOMO 상호작용도 또한 *para*配向性을 주게 되기 때문에 4방법 모두 실험에 잘맞는 配向性을 보여주었다.

3. C-1-Substituted diene과 dienophile 간의 반응. 이미 *Table* 1에서 본 바와 같이 피페리렌의 HOMO 계수는 크기가 유사하기 때문에 일차궤도 상호작용보다는 2차궤도상호작용이 배향성의 결정에 보다 중요하고 피페리렌의 C_2 계수와 아크릴산메틸의 카르보닐탄소사이에 非結合性 상호작용을 갖게되어 *ortho*배향성을 주었다. 피페리렌과 아크릴산메틸의 반응, 피페리렌과 트란스-메틸클로토네이트의 반응, 1-메톡시부타디엔과 아크롤레인의 반응등은 촉매가 존재함에 따라 *ortho* 배향성이 크게 증대됨을 *Table* 8에서 볼 수 있다. 이는 dienophile의 FMO 궤도에너지가 낮아지며, 알켄骨格의 活性化로 인한 분극의 증가, 그리고 2차궤도상호작용의 증가로서 잘 설명되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 *trans*-4-oxobutenoate 및 2-pentene-4-one-1-oic acid methyl ester와 피페리렌의 반응에서는 앞서의 경우와는 달리 *meta*配向性을 주게되고 촉매하에서는 더욱 *meta*配向性이 증대되고 있었다. 이때는 diene의 HOMO, dienophile의 LUMO의 末端계수가 각각 서로 비슷하기 때문에 2차궤도상호작용이 보다 중요한 역할을 하게됨을 알 수 있었다. *Table* 8에서 dienophile의 치환기 메틸에스테르과 포르밀, 메틸케톤기를 비교하면 前者보다는 後者의 카르보닐탄소가 피페리렌의 C_2에 2차궤도상호작용을 갖게되어 前과는 달리 *meta*配向性을 주었으며 촉매하에서는 C_1^2과 C_4^2의比가 더욱 크게되어 한층 *meta*配向性을 증대시켜 주었다. 또한 피페리렌과 2, 6-dimethyl-1, 4-benzoquinone의 반응[8,16]은 이미 언급한 바와 같이 1차궤도 상호작용보다는 2차궤도 상호작용이 더 중요했음을 알 수 있었다. 즉, 촉매가 없는 경우에는 치환기로부터 원거리에 위치한 카르보닐탄소 보다는 가깝게 위치하고 있는 카르보닐탄소의 계수가 더커서 活性化되기 때문에, 이 카르보닐탄소가 diene의 C_2와 2차궤도상호작용을 갖게되어 2, 8, 9-trimethyl naphthoquinone을 주게되나 촉매하에서는 치환기로 부터 멀리 위치한 산소에 촉매가 錯物을 이루기 때문에 촉매가 없는 경우와는 정반대의 탄소계수를 갖게되어, 배향성이 反轉되고 2, 5, 9-trimethyl naphthoquinone을 주었다. 이상의 여러반응을 4방법으로 계산한 결과는 *Table* 6, 7에 주어졌다. *Table* 6에서 Herndon, Anh의 방법은 실험에 부합되는 配向性을 보이었으나 4中心, 2中心방법은 맞지 않고있음을 보이고 있다. (다만, 1-methoxy butadiene과 아크롤레인의 반응은 例外). 피페리렌과 아크릴산메틸의 반응에서는 4中心, 2中心방법이 맞지않는데 이는 diene의 HOMO 계수가 유사한크기를 가지기 때문에 配向體간에 安定化에너지에 큰 차이를 보이지 않았으며, diene의 LUMO계수가 HOMO와는 반대로 분극되어 있어서 diene LUMO–dienophile HOMO 상호작용으로 인한 *meta*배향성의 영향이 매우 컷음에 기인되고 있었다. 결국 diene LUMO–dienophile HOMO의 영향이 상대적으로

Table 5. Regioisomer ratios of the Diels-Alder reactions between unsymmetrically substituted dienes and dienophiles.

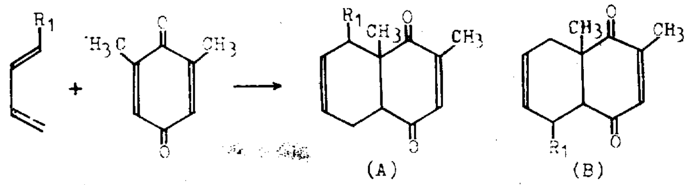
R_1	R_2	Uncatalyzed reaction			Catelyzed-reaction			Ref.
		para: *meta*	Dienophile $\|C_2^2-C_3^2\|$	Dienophile SOI (C^2)	PARA: META	Dienophile $\|C_2^2-C_3^2\|$	Dienophile SOI (C^2)	
Isoprene	Methyl acrylate	70 : 30	0.22	0.19	95 : 05	0.32	0.44	14
Isoprene	Acrolein	59 : 41	0.21	0.21	96 : 04	0.33	0.49	15
2-Phenyl butadiene	Methyl acrylate	80 : 20	0.22	0.19	97 : 03	0.32	0.44	14
2-Chloro butadiene	Methyl acrylate	87 : 13	0.22	0.19	98 : 02	0.32	0.44	14

Table 6. Reactions of C-1 monosubstituted.



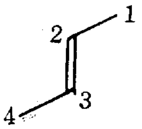
R_1	R_2	R_3	Uncatalyzed reaction						Catalyzed reaction					
			4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.	4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.
			4-C	2-C	Hern-don	Anh			4-C	2-C	Hern-don	Anh		
CH_3	$COOCH_3$	H	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
CH_3	$COOCH_3$	CH_3	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
CH_3	$COOCH_3$	CHO	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
CH_3	$COOCH_3$	$COCH_3$	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
OCH_3	CHO	H	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

Table 7. Reaction of C-1-monosubstituted diene and 2,6-Dimethyl-1,4-benzoquinone.



R_1	ncatalyzed reaction						Catalyzed reaction					
	4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.	4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.
	4-C	2-C	Herndon	Anh			4-C	2-C	Herndon	Anh		
CH_3	B	B	B	B	A	A	B	A	B	B	B	B

Table 8. Regioisomer ratios of the Diels-Alder reaction between unsymmetrically substituted dienes and dienophiles.

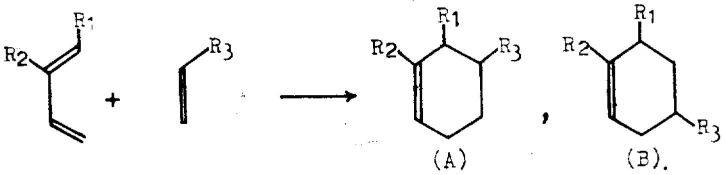


Diene	Dienophile	Uncalalyzed reaction				Catalyzed reaction			
		ortho: *meta*	Dieno-phile $\|C_2^2-C_3^2\|$	Dienophile SOI		*ortho*: *meta*	Dieno-phile $\|C_2^2-C_3^2\|$	Dienophile SOI	
				C_1^2	C_4^2			C_1^2	C_4^2
Piperylene	Methyl acrylate	90 : 10	0.22	0.1940		98 : 02	0.32	0.4357	
Piperylene	*trans*-Methyl crotonate	*ortho*	0.21	0.1647	0.0047	*ortho*	0.33	0.4108	0.0003
Piperylene	*trans*-4-Oxobutenoate	40 : 60	0.01	0.0891	0.1130	*meta*	0.28	0.0177	0.3899
Piperylene	*trans*-2-pentene-4-one -1-oic acid methyl ester	*meta*	0.004	0.0916	0.1063	*meta*	0.25	0.0210	0.3445
1-Methoxy butadiene	Acrolein	*ortho*	0.21	0.2110		*ortho*	0.33	0.4878	
Piperylene	2,6-Dimethyl 1,4-benzoquinone	2,8,9-TN	0.01	0.0821	0.0669	2,5,9-TN	0.14	0.0401	0.2060

켰었고 촉매하에서는 diene LUMO-dienophile HOMO의 에너지分離가 커져 安定化에너지는 상당히 감소된 반면 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용의 安定化에너지는 크게 증가됨으로 4방법 모두 촉매존재時에 배향성이 실험사실에 일치하고 있음을 볼 수 있다. 피페리렌과 *trans*-methyl crotonate 간의 반응에서도 2中心방법이 맞지않고 있는데 이는 앞서의 경우와 더불어 dienophile의 FMO계수가 반대로 분극됨으로서 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용에서 우선적으로 형성되는 末端係數雙과 diene LUMO-dienophile HOMO 相互作用에서의 末端係數雙이 서로 다르기 때문이었다. 피페리렌과 *trans*-4-oxobutenoate, 2-pentene-4-one-1-oic acid methyl ester의 반응에서도 diene HOMO, dienophile LUMO 계수가 각각 비슷하고, diene, dienophile의 FMO 계수가 각각 서로 정반대로 분극됨으로서 2中心방법이 맞지않고 있음을 알 수 있었다. 그러나 촉매하에서는 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 상당히 증가되어 모든방법이 잘맞는 배향성을 주고있음을 알 수 있었다. 피페리렌과 2,6-dimethy-1,4-benzoquinone의 반응에서는 이미 언급한 바와 같이 diene의 HOMO, dienophile의 LUMO 계수가 각각 비슷하기 때문에 2차궤도상호작용[18]이 1차궤도상호작용보다 배향성결정에 더중요하며 4방법에 의한 계산결과는 실험에 의한 배향성과 일치하지 않았으나 산촉매하에서는 dienophile의 알켄골격이 活性化되고 카르보닐탄소의 계수크기가 촉매가 없는 경우와는 반대로 분극되기 때문에 2中心방법이외의 모든방법에서 잘맞고 있음을 알 수 있었다. *Table* 9에서는 1-phenyl butadiene과 아크릴산메틸의 반응, 1-phenyl butadiene과 아크롤레인의 반응들은 4中心, 2中心 방법이 맞지않았지만 Herndon, Anh의 방법은 잘맞는 배향성을 주었다. 또한 1-cyano-butadiene과 아크릴산메틸의 반응은 4방법 모두가 실험에 의한 배향성과 일치하지 않았음을 보여주었다. 그러나 Epiotis[3]는 유사한 電子的特性을 가진 치환기로 치환된 diene과 dienophile이 반응할 경우 半極性 고리化반응이 일어나 協同메카니즘(concerted mechanism) 보다는 段階的메카니즘(stepwise mechanism)에 의해서 中間體二價라디칼(intermediate biradical)의 相對的 安定

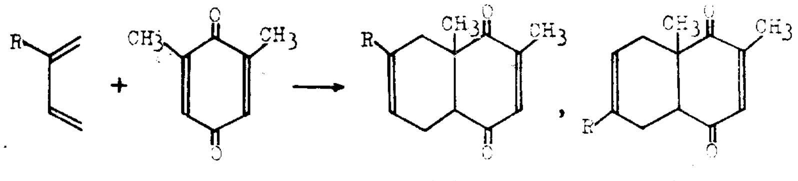
性을 고려해주면 *ortho* 配向體를 주게되어 실험과 일치하는 配向性을 얻을 수 있었다는 보고가 있었다. 2-Cyanobutadiene과 아크릴산메틸과의 반응에서는 2-cyanobutadiene의 계수分布가 2-chloro, 2-methyl butadiene과 비슷하며 *meta* 配向體를 주고 있으나 촉매하에서는 오히려 *meta* 配向性이 감소되었다는 실험적인 연구가 있었다[6b]. 본 연구에서 CNDO/2 방법에 의한 배향성은 촉매가 없는 경우에는 4방법 모두 잘맞고 있었으나 촉매존재하에서는 맞지않는 配向性을 주게되어 Alston의 연구[1d]와 일치하고 있음을 확인하였으며, CNDO/2 계산으로 얻은 파동함수로는 배향성을 결정할 수 없었다. 이소프렌과 2, 6-dimethyl-1, 4-benzoquinone의 반응은 *Table* 10에서 보는 바와 같이 Herndon, Anh의 방법은 잘맞고 있으나 4中心, 2中心방법은 맞지않고있음을 보여주지만 촉매가 개입되는 반응에서는 모든 방법이 잘맞는 배향성을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 以上의 모든 반응에 대해서 실험으로부터 얻은 배향성과 4방법에 의한 배향성을 비교하면 *Table* 11과 같다. Diene의 말단계수들에 큰 相異함을 보이는 반응에서는 4방법 모두가 잘맞는 배향성을 주고 있었으나, 2차궤도상호작용은 맞지않고 있음을 확인할 수 있었고, 결국 이들 반응에서는 1차궤도상호작용이 2차궤도상호작용보다 배향성의 결정에 더욱 중요한 역할을 하고 있

Table 9. Reactions of monosubstituted diene with monosubstituted dienophiles.



R₁	R₂	R₃	Uncatalyzed reaction						Catalyzed reaction						Ref.
			4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.	4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.	
			4-C	2-C	Herndon	Anh			4-C	2-C	Herndon	Anh			
C_6H_6	H	$COOCH_3$	B	B	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	19
C_6H_6	H	CHO	B	B	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	11
CN	H	$COOCH_3$	B	B	B	B	A	A	B	B	B	B	A	A	20
H	CN	$COOCH_3$	B	B	B	B	A	B							14

Table 10. Reaction of C-2-monosubstituted diene with 2, 6-dimethyl 1, 4-benzoquinone.



R	Uncatalyzed reaction						Catalyzed reaction						Ref.
	4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.	4-Frontier orbitals		2-Frontier orbitals		SOI	Exp.	
	4-C	2-C	Herndon	Anh			4-C	2-C	Herndon	Anh			
CH_3	B	B	A	A	B	B	A	A	A	A	B	A	16

Table 11. Comparisons of orientation between experiments and theoretical methods in various reactions.

Diene	Dienophile	Uncatalyzed reaction					Catalyzed reaction				
		4-C	2-C	Herndon	Anh	SOI	4-C	2-C	Herndon	Anh	SOI
Isoprene	Methyl acrylate	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×
Isoprene	Acrolein	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×
2-Phenyl butadiene	Methyl acrylate	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×
2-Chloro butadiene	Methyl acrylate	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×
Piperylene	Methyl acrylate	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
Piperylene	*trans*-Methyl crotonate	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○
Piperylene	*trans*-4-Oxobutenoate	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
Piperylene	*trans*-2-Pentene-4-one-1 -oic acid methyl ester	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
1-Methoxy butadiene	Acrolein	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1-Phenyl butadiene	Methyl acrylate	×	×	○	○	○	○	×	○	○	○
1-Phenyl butadiene	Acrolein	×	×	○	○	○	○	×	○	○	○
1-Cyano butadiene	Methyl acrylate	×	×	×	×	○	×	×	×	×	○
2-Cyano butadiene	Methyl acrylate	○	○	○	○	×					
Piperylene	2, 6-Dimethyl 1, 4-benzoquinone	×	×	×	×	○	○	×	○	○	○
Isoprene	2, 6-Dimethyl 1, 4-benzoquinone	○	○	×	×	○	○	○	○	○	×

었음을 알 수 있었으나, 반면에 diene의 말단계수가 유사한 크기를 가진 경우에서는 Herdon, Anh의 방법이 잘맞고 있었으며, 1차궤도의 계수 분포가 거의 비슷한 diene 및 dienophile 간의 반응에서는 2차궤도상호작용이 1차궤도상호작용보다 배향성의 결정에 더 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 電子豊富 diene과 電子不足 dienophile의 반응이 4中心메카니즘(4-center mechanism)으로 진행될지라도 에너지分離가 가장 작은 FMO, 즉 diene의 HOMO, dienophile LUMO만을 고려한 Herndon, Anh의 방법이 좋은 배향성을 주었다.

(2) 觸媒下에서는 dienophile이 錯物을 형성하여 FMO의 軌道에너지는 낮추어주고, 알켄骨格(alkene moiety)을 活性化시켜, 계수分極이 증가됨으로서 正常電子要求(normal electron demand) 및 中性電子要求(neutral electron demand) 반응들이 촉매하에서 모두 正常電子要求반응의 메카니즘을 갖게됨을 알 수 있었다.

(3) 1차궤도상호작용뿐만 아니라 2차상호작용도 촉매에의해 증가됨으로 Diels-Alder 반응의 배향성결정에 중요한 역할을 했으며, 때로는 1차궤도상호작용보다 2차궤도상호작용이 오히려 더중요한 역할을 했었음을 확인하였다.

(4) 電子不足 diene과 dienophile 간의 반응은 CNDO/2 파동함수로부터 배향성을 결정할 수 없었다.

(5) 2개의 電子吸引치환기로 치환된 dienophile은 계수 및 에너지에 加成効果(additive effect)를 주었고 에틸렌에 제1전자흡인치환기인 메틸에스텔과 제2전자흡인치환기인 포르밀, 메틸케톤치환기가 치환된 경우에서는 포르밀 및

메틸케톤基가 酸촉매와 錯物을 형성할때 카르보닐탄소의 계수가 매우 증가되어 非結合性인 2차궤도상호작용을 형성하여 배향성의 결정에 主導的 역할을 하였다.

REFERENCES

1. (a) P. V. Alston, R. M. Ottenbrite and D. D. Shilladv, *J. Org. Chem.*, **38**, 4075 (1973). (b) P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, *ibid.*, **39**, 1584 (1974). (c) P. V. Alston, D. D. Shillady, *ibid.*, **39**, 3402 (1974). (d) P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, *J. Org. Chem.*, **40**, 1111 (1975).
2. R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 2721 (1971).
3. N. D. Epiotis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5624 (1973).
4. N. T. Anh and J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **29**, 3259 (1973).
5. W. C. Herndon, *Chem. Rev.*, **72**, 157 (1972).
6. (a) K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 40929 (1973). (b) K. N. Houk, *ibid.*, **95**, 404 (1973).
7. C. Minot and N. T. Anh, *Tetrahedron*, **33**, 533 (1977).
8. M. Kakushima, J. Espinosa and Z. Valenta, *Can. J. Chem.*, **54**, 3304 (1976).
9. K. L. Mok and M. J. Nye, *J. Chem. Soc. Perkin*, **1**, 1810 (1975).
10. L. E. Sutton, "Interatomic Distances", Spec. Publ., No. 18, The Chem. Soc., London, 1975.
11. I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions" John Wiley & Sons, London, 1976.
12. J. Feuer, W. C. Herndon and L. H. Hall, *Tetrahedron.*, **24**, 2575 (1968).
13. R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 2717 (1971).
14. T. Inukai and T. Kojima, *J. Org. Chem.*, **36**, 924, (1971).
15. E. F. Lutz and G. M. Bailey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3899 (1964).
16. Z. Stojanac, R. A. Dickinson, N. Stojanac, R. J. Woznow and Z. Valenta, *Can. J. Chem.*, **53**, 616 (1975).
17. I. Lee, *Progress in Chemistryand Chemical Industry*, **17**, 383 (1977).
18. K. N. Houk, L. N. Domelsmith, R. W. Strozier and R, Y. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6531 (1978).
19. J. Sauer, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **6**, 16 (1967).
20. H. R. Snyder and G. I. Poos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4104 (1950).