DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 29, No. 4, 1985
Printed in the Republic of Korea

Y-방향족성의 본질과 존재에 대한 분자궤도론적 연구

李益春† · 李本守 · 金燦慶
인하대학교 이과대학 화학과
(1985. 3. 12 접수)

MO Theoretical Studies on Nature and Reality of "Y-Aromaticity"

Ikchoon Lee†, Bon-Su Lee, and Chan Kyung Kim
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, *Korea*
(Received March 12, 1985)

요 약. 이소부틸렌 2가 음이온 및 디티티오이소보틸렌 이성질체들에 대하여 STO-3G 최적화 계산을 수행하여 이들 화학종의 기하구조, 에너지, Mulliken 점유도등을 고찰하였다. 이들 화학종의 생성과 관련되는 몇 가지 isodesmic 반응의 반응에너지 및 그로부터 추정된 상대적 생성에너지로부터 Y-형 2가 음이온에 대한 "Y-방향족성"의 기여와 이들 2가 음이온 유사체를 거치는 알킬화 반응을 좌우하는 구조적 요인을 고찰하였다.

ABSTRACT. *Ab initio* calculations with STO-3G method were carried out on isomers of isobutylene dianion and dilithioisobutylene, and geometry, energy and Mulliken population were discussed. Energy of reaction, ΔE, for isodesmic processes involving these species and relative heats of formation, ΔH_f, estimated with ΔE have shown that the contribution of "*Y*-aromaticity" to the structural stabilization of Y-type dianion is a tenuous one but the alkylation appears to proceed via the Y-type dilithio compound.

1. 서 론

헥산 용매중에서 이소부틸렌과 *n*-부틸리튬-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA)[1]간의 금속화 반응에 이은 알킬화 반응에서 단일 및 2중 알킬화 생성물이 생성되며, 2중 금속화가 유리한 조건 (올레핀 : *n*-BuLi: TMEDA=1 : 2 : 2)하에서는 두번째 전하가 생성되는 2중 금속화가 단일 금속화보다 빨리 진행되어 2중 치환된 알켄이 주 생성물이라는 실험결과[2]가 보고되었다. 그리고 아르곤하에서 동일한 금속화 시약을 사용하여 얻은 선형 및 교차 짝진형의 2가 음이온 및 3가 음이온에 대한 알킬화가 Y-짝진형 탄소에 주로 일어난 생성물을 얻었다.[3] 계속되는 실험으로 Mills 등은 아르곤하에서 2-메틸-2-부텐과 *n*-BuLi-TMEDA 간의 반응이나, 알켄과 Schlosser 염기 혼합물(*n*-BuLi/*t*-BuOK)[4]간의 반응에서는 초기에 생성된 짝진 선형 2가 음이온이 점차 교차짝진 2가 음이온으로 변화하였다.[5] 그리고 유사한 결과가 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔의 금속화/알킬화 반응에서도 나타났다.[6] 그밖의 다른 실험[7]에서도 Y-형 짝진 2가 음이온의 존재를 확인할 수 있었으며, 이와같은 사실은 중간체인 Y-형 짝진 2가 음이온이 큰 전하를 가짐에도 불구하고 6π "Y-방향족성"[8]을 가지고 있기 때문으로 설명되고 있다.

이론적인 연구로서는 2가 음이온 유도체들에 대한 INDO-MO[3], 원자당 공명 안정화 에너지 계산[6], MNDO-MO 계산[7] 및 궤도함수 위상 연속성-불연속성을 이용하여 논의[9]되었으며, 이로부터 Y-형 짝진 2가 음이온이 큰 안정성을 가짐이 주장되고 있다.

고리화합물외에 비고리형인 1,2-디리티오에탄[10] 및 알릴리튬[11,12]에 대한 안정성도 논의되었다. 따라서 본 연구에서는 이소부틸렌 2가 음이온 이성체들과 이 음이온에 2개의 리튬 양이온을 결합시킨 디리티오이소부틸렌 분자들에 대한 비경험적 SCF계산을 수행하여 알릴, 프로페닐 음이온 및 에틸렌 2가 음이온과 이소부틸렌 2가 음이온을 비교하며, 알릴리튬 및 1,2-디리티오에탄과 디리티오이소부틸렌을 비교하여 금속 양이온에 의한 기하구조와 안정성 변화에 미치는 요인을 비교 분석하고자 한다.

또한 각 이성체들간의 에너지 차이 및 음이온과 대응 리티오 화합물의 isodesmic 반응으로부터 실험 및 반경험적 MO 계산에서 제안된 "Y-방향족성"의 기여정도와 이들 2가 음이온 유사체의 생성과정 및 알킬화 반응을 좌우하는 구조적 요인을 고찰하고자 한다.

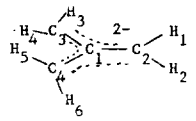
2. 계 산

음이온에 대한 기하구조를 얻기 위하여 경제적인 MINDO/3[13]-RHF[14]프로그램을 사용하여 모든 기하구조를 최적화시켰다. 이 기하구조를 바탕으로한 음이온 및 리튬 양이온이 결합된 분자들의 모든 비경험적 계산은 표준 궤도함수 지수를 이용하여 Gaussian-70 프로그램의[15] STO-3G 기초함수로써 대부분의 기하구조를 최적화하였다.

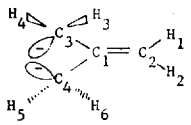
3. 결과 및 고찰

(A) 이소부틸렌 2가 음이온 이성체들의 구조 및 안정성

STO-3G 기초함수를 사용하여 최적화된 이소부틸렌 2가 음이온 이성체들의 기하구조를 *Table* 1에, STO-3G와 MINDO/3로 계산된 에너지를 *Table* 2에 요약하였다.



A1 (D_{3h})



A2 (C_2)

Table 1. Calculated (STO-3G/RHF) Geometries[a] for Isobutylene Dianion Isomer

Parameter		Molecule A1	Molecule A2
Bond length	C_1—C_2	1.421	1.380
	C_1—C_3	1.421	1.496
	C_1—C_4	1.421	1.496
	C_2—H	1.075	1.081
	C_3—H	1.075	1.103
	C_4—H	1.075	1.103
Bond angle	$\angle C_2C_1C_3$	120.0	120.2
	$\angle C_1C_2H$	122.5	123.0
	$\angle C_1C_3H$	122.5	111.1
Dihedral angle	$C_3C_1C_2H_1$	0.0	0.0
	$C_2C_1C_3H_3$	0.0	210.0

[a] Bond lengths in Å, angles in degrees.

Table 2. Energies of isobutylene dianion isomers[a]

Molecule	STO-3G E, au	Relative E	MINDO/3 ΔH_f	Relative ΔH_f
A1	−152.35480	0.0	200.6	0.0
A2	−152.37190	−10.7	199.3	−1.3

[a] Energies in kcal/mol unless indicated otherwise.

Y-음이온 중 동일 평면성을 가진 A1과 아울러 4면체형 음이온 전자쌍을 갖는 여러가지 이성체들을 고려할 수 있다. 이들 중 음이온 전자쌍이 서로 syn의 위치인 경우에는 공간을 통한 상호작용(n-n)에 의하여 불안정화되며, 음이온 전자쌍이 π결합에 수직인 분자들은 π결합과 음이온 전자쌍간의 짝짐효과가 없기 때문에 MINDO/3-RHF계산[16]에서 A2보다 불안정하였다. 또 프로페닐 음이온에 대한 CNDO/2계산 결과[17]로부터도 음이온 전자쌍이 π결합과 평행인 구조가 가장 안정하므로 본 연구에서도 4면체형 음이온 중 음이온 전자쌍이 서로 anti위치이며 π결합과 평행인 A2만을 고려하였다.

A1의 탄소-탄소 결합길이는 알릴 음이온[11]의 탄소-탄소 결합보다 길게 (1.421Å vs 1.38Å) 나타났으며, 이것은 두개의 음이온 전자쌍과 π결합간의 짝짐에 의해 예측되는 바와 일치한다. A2의 이중결합은 알릴 음이온의 비편재화된 탄

소-탄소 결합보다 약간 짧게 나타났으며, 프로페닐 음이온의 이중결합[18] 보다는 다소 길게 (1.380Å vs 1.358Å) 나타났으며, 이것은 두개의 음이온 lobe와 인접 π결합간의 부분짝짐 효과 때문으로 보인다. 이러한 성향은 에틸렌 2가 음이온의 C—C 길이[19]로 부터도 입증된다. 즉 음이온 전자쌍이 에틸렌의 π^*궤도함수를 채움으로써 2중결합성은 없어지며, 더우기 양단 음이온 전자쌍간의 반발이 간여하게 되어 에탄의 C—C 길이보다 더 길어질 뿐만 아니라 4면체 형태로의 구조변화도 수반하게 된다.

Table 2에서 보면 MINDO/3 및 STO-3G 계산에서 모두 A1이 A2보다 불안정하게 나타나고 있다. 이는 π-MO배열이 6π전자계인 벤젠과 유사하다는 점에 근거한 Y-형 음이온의 "Y-방향족성"의 관점에서 예상된 것과 상반된 결과이다. 또한 4면체형 프로페닐 음이온보다는 동일평면형의 알릴 음이온이 더 안정하다는 점을 고려하면 Y-형 음이온이 관여할 것으로 예상되는 반응에서 작용하는 화학종은 2가 음이온에 2중 금속화된 이온쌍일 가능성이 더 큰 것으로 보인다.

두가지 이소부틸렌 2가 음이온에 대한 Mulliken 점유도 분석을 *Table* 3에 수록하였다. A1에서의 전하는 모두 말단 탄소들에 집중되어 있으며 음이온 lobe와 π결합간의 짝짐만이 중요시될 것으로 보이나, A2의 전하분포와 비교해보면 음이온 lobe에 의한 π결합의 분극의 기여도 매우 클 것으로 보인다. 겹침 점유도를 보면 A2에서의 2중결합이 A1에서의 탄소-탄소 결합에 비해 상당히 편재화된 π결합성을 나타내고 있다(1.053 vs 0.974). 또한 C_{sp^2}-H결합이 C_{sp^3}-H 결합보다 다소 큰 겹침 점유도를 나타내고 있음은 예상되는 바와 같다. A1에서의 C—C 겹침 점유도는 알릴 음이온에서 보다는 다소 작은 값을 나타내고 있고, A2에서의 2중결합은 알릴 음이온에서와 같으나 프로페닐 음이온[20]의 2중결합보다는 다소 작은 값을 보이고 있다. 이는 4면체형 음이온 lobe와 π결합간의 부분 짝짐이 있기 때문이며 두개의 인접 음이온 lobe와 π결합간의 부분 짝짐이 동일 평면형 알릴 음이온에서의 짝짐 효과와 맞먹음을 보여주는 것이라 하겠다.

Table 3. Mulliken population analysis for isobutylene dianion isomers(STO-3G/RHF)

Parameter		Molecule	
		A1	A2
Net Atomic Charge	C_1	0.006	0.015
	C_2	−0.416	−0.366
	C_3	−0.416	−0.417
	C_4	−0.416	−0.417
Total Overlap Population	C_1—C_2	0.974	1.053
	C_1—C_3	0.974	0.836
	C_1—C_4	0.974	0.836
	C_2—H	0.765	0.764
	C_3—H	0.765	0.706

이러한 점유도와 함께 이소부틸렌 2가 음이온의 안정성 논의는 다음과 같은 분자내 PMO 해석에 의해 쉽게 뒷받침될 수 있다. 이소부틸렌 2가 음이온은 알릴 라디칼 음이온과 메틸렌 라디칼 음이온[21]조각으로 나누는 방법과 에틸렌 gem 2중 라디칼과 2개의 메틸렌 라디칼 음이온으로 분해시키는 방법을 생각할 수 있다. 라디칼 짝지움에 의한 C—C결합형성은 전체적인 안정화에 동등한 기여를 하는 것으로 가정하면 각 분자조각간의 π형 상호작용만이 중요시될 것이다. 첫번째의 경우 알릴 음이온의 π MO들과 메틸렌 음이온의 채워진 p궤도함수간의 상호작용을 *Fig.* 1에서 같이 나타낼 수 있다. 이와같은 상호작용에 의해 궤도함수 에너지의 안정화가 다소 이루어지긴 하나, 말단 탄소원자들이 띄게 되는 잉여 음전하간의 공간을 통한 반발에 기인된 불안정화 요인이 그를 상쇄하기 때문에 A1형 동일평면성 2가 음이온이 안정화되기 어렵고 따라서 공간을 통한 반발을 줄이는 형태(A2)로 동일평면성을 감소시키게 될 것이다. 두번째의 경우로서 에틸렌 gem 2중 라디칼과 2개의 메틸렌 라디칼 음이온간의 궤도함수 상호작용은 *Fig.* 2에서 처럼 생각할 수 있다. 이때도 PMO작용에 의한 에틸렌 π의 안정화 효과가 말단 탄소원자들의 잉여 음전하간의 공간을 통

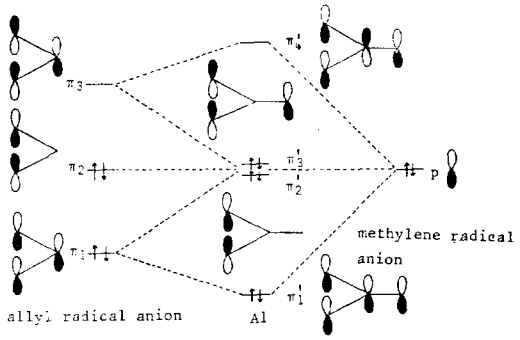


Fig. 1. π orbital correlation diagram for the formation of isobutylene dianion (A1) from allyl radical anion and methylene radical anion.

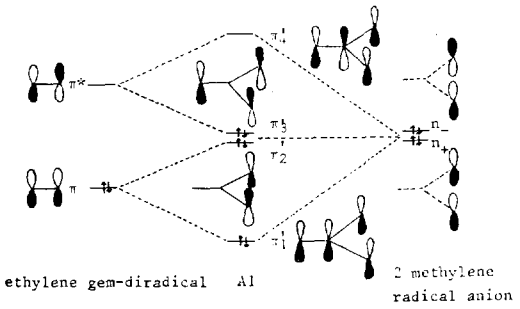


Fig. 2. π orbital correlation diagram for the formation of isobutylene dianion (A1) from ethylene gem-diradical and 2 methylene radical anion.

한 반발에 의해 상쇄되기 때문에 A2형의 기하배치가 오히려 유리하게 될 것으로 판단된다.

(B) 디리티오이소부틸렌(DLIB) 이성체들의 구조 및 안정성

DLIB 이성체 중 비교적 안정한 이성체로서 A1의 중앙탄소 위 아래에 대칭적으로 리튬 양이온이 결합된 D_{3h} 대칭인 것(M1)과 A2의 음이온 lobe에 리튬 양이온이 결합된 C_2 대칭인 것(M2)에 대해 STO-3G 최적화 구조 및 에너지를 *Table* 4와 5에 요약하였다.

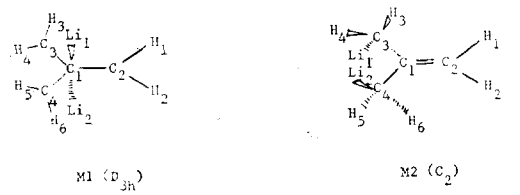


Table 4. Calculated (STO-3G/RHF) geometries[a] for dilithioisobutylene isomers

Parameter		Molecule	
		M1	M2
Bond length	C_1—C_2	1.450	1.350
	C_1—C_3	1.450	1.539
	C_1—Li	1.805	1.943
	C_2—Li	2.315	2.548
	C_3—Li_1	2.315	2.054
	C_3—Li_2	2.315	2.644
	C_2—H	1.110	1.110
	C_3—H	1.110	1.115
	C_4—H	1.110	1.115
Bond angle	$\angle C_2C_1C_3$	120.0	121.9
	$\angle C_3C_1Li$	90.0	71.2
Dihedral angle	$Li_1C_1C_2H_1$	90.0	
	$Li_2C_1C_2H_1$	270.0	
	$Li_1C_3C_1C_2$	—	90.0
	$Li_2C_3C_1C_2$	—	90.0

[a] Bond lengths in Å, angles in degrees.

Table 5. Energies for dilithioisobutylene isomers (STO-3G/RHF)

Molecule	Energy, au	Relative Eneegy, kcal/mol
M1	−167.69438	0.0
M2	−167.68558	5.5

Table 1과 4를 비교하면 A1에 비하여 M1에서의 탄소-탄소 결합길이는 0.029Å 길어졌지만 탄소-탄소 단일결합보다는 여전히 짧으며, 탄소-수소 결합길이는 0.035Å 만큼 길어져 정상적인 C—H 단일결합 길이에 가까와지고 있다. 또 M2의 C_3—Li_1(또는 C_4—Li_2) 결합길이는 CH_3Li[22]에서의 C—Li 결합길이와 거의 같고 (2.054Å vs 2.009Å) $\angle C_1C_3Li_1$(또는 $\angle C_1C_4Li_2$)은 C_{2h} 대칭의 1,2-디리티오에탄[10]의 ∠CCLi과 유사하게 (71.2° vs 72.7°) 나타나고 있다.

Table 5를 살펴보면 대응하는 음이온들과는 달리 M1이 M2보다 다소 더 안정하게 나타나고 있다. 이와같은 안정성의 반전은 *Fig.* 3의 궤도함수 상관그림에 요약된 바와 같이 A1에서의 3개의 채워진 π 궤도함수들이 두 리튬 양이온의

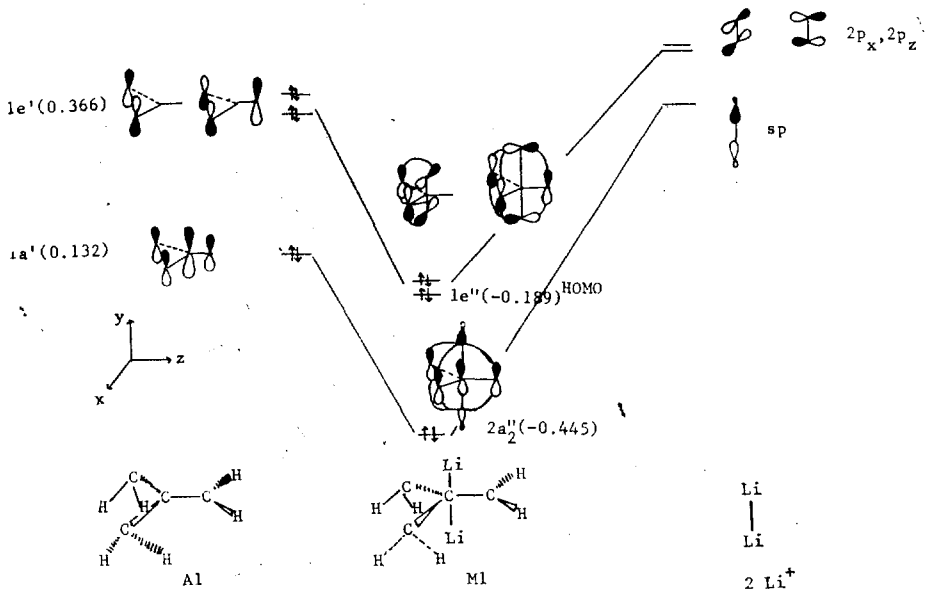


Fig. 3. Orbital correlation for M1. Orbital energies are indicated in parentheses. Solid lines for M1 indicate positive overlap between π orbitals of A1 fragment and 2 Li^+ fragment orbitals.

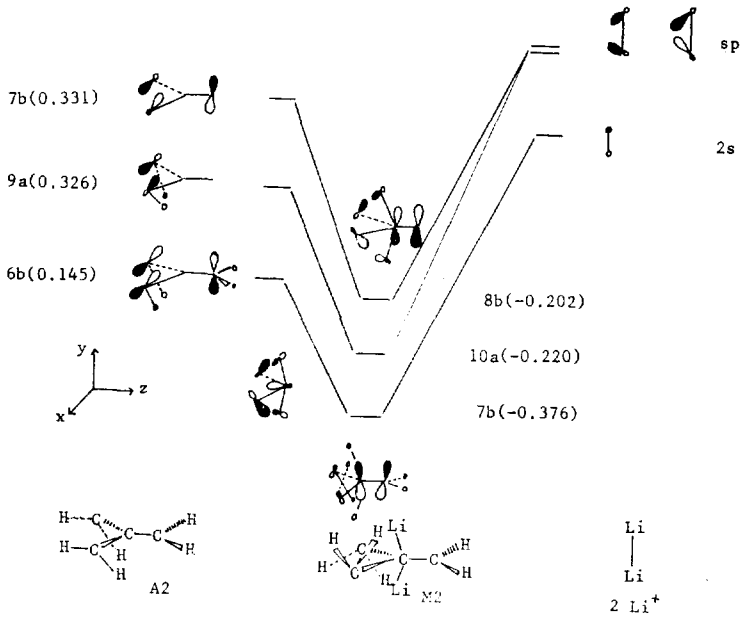


Fig. 4. Orbital correlation diagram for M2. Orbital energies are indicated in parentheses.

sp 및 p궤도함수들과 다중심 결합[23]을 형성함으로써 말단 탄소원자들의 잉여 음전하를 분자 평면 밖으로 분산시킴으로써 A1에서의 공간을 통한 반발을 감소시키기 때문으로 해석된다. 그렇다 하더라도 M1과 M2의 안정성 차이는 비교적 적은 양이며 D_{2h} 대칭의 1,2-디리티오에탄[10]과 Cs

대칭의 알릴 리튬[11,12]에서의 안정화 요인에 비해 별 다른 차이가 없으므로 DLIB만의 특성은 아닌 것으로 보인다. M2에 대해서도 역시 A2와 $2Li^+$의 상호작용을 나타낼 수 있으며, 이 궤도함수상관을 *Fig.* 4에 도시하였다. M2의 경우가 M1의 경우에 비해 다중심 결합의 특성은 약하지만 리튬 양이온의 확산된 2s 및 sp 혼성궤도가 중심탄소원자와 큰 작용을 일으켜 중심원자쪽에 기울어 M2와 M1의 안정성 차이를 감소시킴을 알 수 있다.

이 분자들의 결합성을 알아보기 위해 Mulliken 점유도 분석을 *Table* 6에 수록하였다. 대응 음이온에 비하여 M1의 말단 탄소원자들의 전하는 크게 감소하였으며, 중앙 탄소원자는 매우 작은 음전하를 띄고 있으며, 이는 분자평면으로부터 Li쪽으로의 전하 전달에 Li의 sp 혼성궤도함수와 분자평면의 π-골격간의 겹침이 관여하기 때문으로 보인다. M2도 역시 대응 음이온에 비하여 C_2와 C_3 탄소원자의 전하는 크게 감소하였으며, 전기적 양성인 리튬이 결합한 $-CH_2Li$에 의하여 이중결합의 분극이 A2에 비하여 감소하였다. 그리고 M1은 리튬과의 결합에 의한 전하의 이동으로 음이온에 비하여 다소 작은 탄소-탄소 겹침 점유도를 나타내지만, 아직도 탄소 골격내의 상당한 π전자밀도가 남아 있음을 알 수 있다. *Fig.* 3에 나타난 바와 같이 이때의 수소원자는 큰 작용을 하지 않기 때문에 탄소-수소 겹침 점유도는 M1과 A1에서 같게 나타났다. M1과 M2의 가장 큰 차이는 C_1—Li간의 겹침 점유도(M1에서는 0.132이며 M2에서는 0.082)에서 나타난다. 이것은 *Fig.* 3의 $2a_2''$ MO에서와 같은 직접적인 겹침이 M1에서는 가능한 반면, M2에서는 아주 약하기 때문이다. M2에서 C_1—Li결합길이는 M1에서보다 다소 길며 *Fig.* 5에 나타난 바와 같이 중앙 탄소원자의 궤도함수가 다소 기울어져서 리튬 양이온과 겹침이 다소 비효율적이기 때문이다.

Table 6. Mulliken population analysis for dilithioisobutylene isomers(STO-3G/RHF)

Parameter		Molecule	
		M1	M2
Net Atomic Charge	C_1	−0.012	−0.023
	C_2	−0.182	−0.154
	C_3	−0.182	−0.159
	C_4	−0.182	−0.159
	Li	0.109	0.122
Total Overlap Population	C_1—C_2	0.860	1.024
	C_1—C_3	0.860	0.722
	C_1—C_4	0.860	0.722
	C_1—Li	0.132	0.082
	C_2—Li	0.194	0.098
	C_3—Li_1	0.194	0.496
	C_3—Li_2	0.194	0.046
	C_2—H	0.769	0.769
	C_3—H	0.769	0.749

(C) "Y-방향족성"[8]은 존재하는가?[24]

앞에서 이미 이소부틸렌 2가 음이온과 디리티오이소부틸렌의 구조와 안정성에 대하여 논의하였지만 Y-형 2가 음이온에 대한 특수한 짝짐 안정성인 "Y-방향족성"과 Y-형 2가 음이온에 대해 3차원적으로 2중 금속화된 화학종의 특별한 3차원적 안정화 요인의 근거를 찾기 어려웠다. 그러나 이미 제안된 이들 개념의 정당성 여부를 좀 더 구체적으로 살피기 위하여 몇가지 isodesmic 반응에 대한 반응에너지를 고찰해 보고자 한다. 여기서 isodesmic 반응을 고려하는 것은 기초함수의 선택 및 전자상관의 무시에서 오는 오차를 최소화시키기 위함이다.[25] 몇가지 음이온에 대응하는 중성분자와 π-짝짐에 의한 안정화 요인이 전혀없는 메탄 음이온과의 isodesmic 양성자 전달반응으로부터 음이온의 상대적 안정성을 비교하면 다음과 같다(*Table* 참조 7).

$$C_3H_6(C_1)+CH_3^-(C_{3v})=C_3H_5^-(C_{2v})+CH_4(Td) \quad (1)$$

$$\Delta E_1=-45.90\text{kcal/mole}$$

$$C_4H_8(C_{2v})+2CH_3^-(C_{3v})=\underset{(A2)}{C_4H_6^{2-}(C_2)}+2CH_4(Td) \quad (2)$$

$$\Delta E_2=54.65\text{kcal/mole}$$

$$C_2H_6(D_{3d})+2CH_3^-(C_{3v})=C_2H_4^{2-}(Cs)+2CH_4(Td) \quad (3)$$

$$\Delta E_3=165.47\text{kcal/mole}$$

Table 7. Supplementary energies (a. u.)

Molecule	Point Group	Energy(STO-3G)	Reference
Li^+		−7.13545	26a
CH_3^-	C_{3v}	−38.83473	26b
CH_4	T_d	−39.72686	26a
CH_3Li	C_{3v}	−46.42159	22
C_2H_6	D_{3d}	−78.30618	27
$C_2H_4^{2-}$	C_s	−76.25822[a]	21
$C_2H_4Li_2$	C_{2h}	−91.72792	10
C_3H_6	C_1	−115.65668	28
$C_3H_5^-$	C_{2v}	−114.8377	11
C_3H_5Li	C_s	−122.39929	12a
C_4H_8	C_{2v}	−154.24325	29

[a] Calculated using geometries from reference 21.

π-짝짐에 의한 특별한 안정화 효과를 갖는 알릴 음이온이 생성되는 반응은 에너지면에서 대단히 유리하지만 이소부틸렌 2가 음이온의 생성반응[2]은 크게 불리함을 보이고 있다. 그러나 반응(2)와 (3)을 비교하면 이소부틸렌 2가 음이온이 에틸렌 2가 음이온보다 111 kcal/mole만큼 안정하게 나타나고 있다. Y-방향족성의 기여 여부를 좀더 살펴보기 위하여 비편재화된 알릴 음이온과 메틸렌 음이온에 상당하는 분자조각으로부터 이소부틸렌 2가 음이온이 생성되는 isodesmic 반응 (4)를 고려해 보기로 하자.

$$C_4H_8(C_{2v}) + C_3H_5^-(C_{2v}) + \frac{1}{2}C_2H_4^{2-}(Cs) = C_3H_6(C_1) + \frac{1}{2}C_2H_6(D_{3d}) + \underset{(A2)}{C_4H_6^{2-}(C_2)} \quad (4)$$

$$\Delta E_{f,C_4H_6^{2-}} = \Delta E_{f,C_3H_5^-} + \frac{1}{2}\Delta E_{f,C_2H_4^{2-}} + 19.02\text{kcal/mole.}$$

식(4)의 반응열은 탄화수소의 생성열 자료[30]와 반응 (1), (2) 및 (3)의 반응에너지로부터 얻은 것이다. 이소부틸렌 2가 음이온은 알릴 음이온과 $\frac{1}{2}C_2H_4^{2-}$의 결합에 의하여 이루어지며, 이때 A1의 중앙탄소원자의 NBMO 계수[31]는 영이므로 결합에 의하여 얻어지는 에너지는 없을 것으로 예상되며, 반면에 한 분자가 2가의 전하를 가지므로 전자간 반발에 의하여 불안정하여진다. 따라서 이 불안정화를 제거하기 위하여 A1은 A2로 혼성의 변화를 일으키긴 하지만 A2도 구성 음이온들 보다 19kcal/mole이나 불안정하다. 여기서 Y-형 이소부틸렌 2가 음이온이 6π전자계라 할지라도 특별한 안정성을 나타내지 않음을 알 수 있으므로 "Y-방향족성"의 존재가 의문시된다.

디리티오이소부틸렌의 안정성을 살펴보기 위하여 다음과 같은 isodesmic 금속교환반응을 고려해 보기로 하자.

$$C_4H_8(C_{2v}) + 2CH_3Li(C_{3v}) = \underset{(M1)}{C_4H_6Li_2(D_{3h})} + 2CH_4(Td) \quad (5)$$

$$\Delta E_5 = -38.70\text{kcal/mole}$$

$$C_3H_6(C_1) + CH_3Li(C_{3v}) = C_3H_5Li(Cs) + CH_4(Td) \quad (6)$$

$$\Delta E_6 = -30.45\text{kcal/mole}$$

$$C_2H_6(D_{3d}) + 2CH_3Li(C_{3v}) = C_2H_4Li_2\ (C_{2h}) + 2CH_4(Td) \quad (7)$$

$$\Delta E_7 = -20.26\text{kcal/mole}$$

반응 (5), (6) 및 (7)의 반응열 계산치를 비교해 보면 메틸리튬으로부터 M1형 디리티오이소부틸렌의 생성은 에너지면에서 상당히 유리하며 알릴리튬의 생성보다 더 유리하게 나타나고 있다. 이러한 에너지면에서의 유리성은 디리티오이소부틸렌이 갖는 특별한 안정성 때문이 아님을 알 수 있다. 즉 반응 (5)와 (7)을 비교하면 디리티오에탄 생성반응이 그 보다는 약하나 에너지면에서 역시 유리한 반응이라는 점이 이를 반증하고 있다.

리티오화합물에 대하여도 식(4)와 유사한 isodesmic 금속교환반응을 고려할 수 있으며 이 반응의 반응열은 식 (5), (6) 및 (7)의 반응열과 탄화수소의 생성열 자료[30]로부터 구할 수 있다.

$$C_4H_8(C_{2v}) + C_3H_5Li(Cs) + \frac{1}{2}C_2H_4Li_2(C_{2h}) = C_3H_6(C_1) + \frac{1}{2}C_2H_6(D_{3d}) + \underset{(M1)}{C_4H_6Li_2(D_{3h})} \quad (8)$$

$$\Delta E_{f,C_4H_6Li_2} = \Delta E_{f,C_3H_5Li} + \frac{1}{2}\Delta E_{f1,C_2H_4Li_2} + 2.68\text{kcal/mole}$$

M1은 다른 두 리티오화합물들에 비하여 여전히

불안정하나, 음이온의 경우보다 불안정성이 감소하는 것은 이소부틸렌 2가 음이온과 리튬 양이온이 효과적인 결합을 하기 때문이다.

그러나 위의 자료에서 이미 논의된 바와 같이 알킬리튬이 이소부틸렌형의 탄화수소와 작용할 때 에너지면에서 유리한 M1형 디리티오이소부틸렌형의 리티오 화합물을 거치게 되며 이 중간체가 알킬화 시약과 작용하여 Y-형 탄소의 끝에 알킬화 반응이 일어나는 것은 명백해진다.

4. 결 론

이소부틸렌 2가 음이온 이성체들중 A1이 A2보다 MINDO/3 및 STO-3G계산에서 모두 불안정하였으며, Y-형 음이온의 생성에너지로부터도 A1의 "Y-방향족성"을 밝힐 수 없었다. 그리고 이들 음이온에 2주기 금속 중 가장 확산된 2p 궤도를 가진 리튬 양이온을 결합시킨 디리티오이소부틸렌 이성체들은 에너지면에서 서로 비슷하였으며, 디리티오화합물의 생성에너지로부터 이들 유사체에 대한 알킬화 반응이 M1형 중간체를 거쳐서 진행됨을 밝힐 수 있었다.

본 연구는 1984년 문교부 기초과학육성 연구비와 한국이론물리 및 화학연구회의 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 사의를 표한다.

인 용 문 헌

1. G. G. Eberhardt and W. A. Butte, *J. Org. Chem.*, **29**, 2928 (1964).
2. J. Klein and A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 275 (1973).
3. R. B. Bates, W. A. Beavers, M. G. Greene, and J. H. Klein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5640 (1974).
4. M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 3258 (1978).
5. N. S. Mills, J. Shapiro, and M. Hollingsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 1263 (1981).
6. A. Rusinko, III, and N. S. Mills, *J. Org. Chem.*, **47**, 5198 (1982).
7. D. Wilhelm, T. Clark, and P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* II, 915 (1984).
8. P. Gund, *J. Chem. Educ.*, **49**, 100 (1972).
9. S. Inagaki and Y. Hirabayashi, *Chem. Lett.*, 709 (1982).
10. A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, and J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 4996 (1981).
11. A. Bongini, G. Cainelli, G. Cardillo, P. Palmieri, and A. Urami-Ronchi, *J. Organomet. Chem.*, **101**, 1 (1976).
12. (a) T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, and J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.*, **150**, 1 (1978); (b) T. Clark, C. Rohde, and P. v. R. Schleyer, *Organometallics*, **2**, 1344 (1983).
13. M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall, and C. G. Venier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1953(1968).
14. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
15. W. J. Hehre, W. A. Lathan, M. D. Newton, R. Ditchfield, and J. A. Pople, Program 236, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington Ind.
16. I. Lee, B-S Lee, and C. K. Kim, unpublished results.
17. B-S Lee, I. Lee, and C. K. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 85 (1981).
18. The total energy and important geometrical parameters for propenyl anion (STO-3G) are; −114.83168 au., C=C; 1.358Å, C—C; 1.415Å ∠CCC; 131.4°.
19. The total energy and important geometrical parameters for ethylene dianion isomers are; $C_2H_4^{2-}$ (D_{2h}), −76.13749 au, C—C; 1.626Å, C—H; 1.091Å, ∠CCH; 123.2°; $C_2H_4^{2-}$(C_{2h}), −76.23216 au, C—C; 1.630Å, C—H; 1.138Å, ∠CCH; 107.8°.
20. The Mulliken population analysis for allyl anion, propenyl anion, and ethylene dianion isomers are: allyl anion (C_{2v}), C—C; 1.054, propenyl anion (C_1), C=C; 1.099, C—C; 0.929, $C_2H_4^{2-}$ (D_{2h}), C—C; 0.685, $C_2H_4^{2-}$ (C_{2h}), C—C; 0.605.
21. R. B. Davison and M. L. Hudak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 3918 (1977).
22. J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y.

Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 5419 (1976).

23. S. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 1, Ch. 1, Pergamon Press, Great Britain, 1982,
24. In order to evaluate eq. 1-8, we have used the energies of the most stable isomers and their symmetry point groups have been indicated in parentheses.
25. W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radon, and J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).
26. (a) R. A. Whiteside. M. J. Frisch, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, K. Ragharachari, and J. A. Pople, "Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive", 2nd. ed., Carnegic-Mellon University, 1981; (b) R. A. Whiteside, J. S. Binkley, R. Krishman, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, and J. A. Pople, *ibid.*, 1st ed., Carnegie-Mellon University, 1980.
27. W. A. Lathan, L. A. Curtiss, W. J. Hehre, J. B. Lisle, and J. A. Pople, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 175 (1974).
28. L. Radon, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Soc. A*, 2299 (1971).
29. M. H. Whangbo and S. Wolfe, *Can. J. Chem.*, **55**, 2778 (1977).
30. D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr, and G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John-Wiley & Sons, Inc., New York, 1969; The heats of formation (kcal/mole) for ethane, propylene, and isobutylene in gas phase at 25°C are; C_2H_6, -20.24; C_3H_6, 4.88; C_4H_8, -4.04.
31. M. J. S. Dewar and R. C. Dougherty, "The PMO Theory of Organic Chemistry", Plenum Press, 1975, p. 78.