DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 2, 1987
Printed in the Republic of Korea

알렌화합물의 (4+2) 고리화반응에서 입체 선택성에 대한 π-비결합 2차 궤도함수 상호작용의 중요성*

李益春† · 柳根培** · 李炳春***
仁荷大學校 理科大學 化學科
**淸州大學校 理工大學 資源工學科
***忠北大學校 師範大學 科學敎育科

(1986. 11. 8 접수)

The Importance of π-Nonbonded Secondary Orbital Interaction on the Stereoselectivity in the (4+2) Cycloaddition Reactions of Allene Compounds*

Ikchoon Lee†, Keun Bae Rhyu, and Byung Choon Lee*****
Department of Chemistry, Inha University, Inchon 160, Korea
***Department of Mineral and Mining Engineering, Chongju University, Chongju 310, Korea*
****Department of Science Education, Choong Buk National University, Chongju 301, Korea*

(Received November 8, 1986)

요 약. 시클로펜타디엔과 메틸기로 치환된 알렌의 산 및 에스테르간의 (4+2) 고리화반응에서 입체 선택성을 π-비결합상호작용 (π-NBI)을 적용하여 고찰하였다. 열반응에서는 diene(LUMO)-dienophile(HOMO)만을 고려한 2-FMO 방법이, 산촉매반응에서는 diene(HOMO)-dienophile(LUMO) 상호작용만을 고려한 2-FMO 방법이 이들의 입체선택성의 결정에 중요하였다. cumulated diene계의 친디엔체에서 메틸 치환기는 알렌구조와 through-bond 상호작용에 의해 π-isoconjugated diene 구조를 형성하여 컨쥬게이션기로 작용하며 FMO의 에너지에 narrowing effect를 주고 있으나 이같은 π-isoconjugated diene 구조를 만들 수 없는 친디엔체에서는 메틸기가 단순히 전자주는기로 작용한다. 열반응에서 입체선택성은 에틸렌 분자와 마찬가지로 메틸 치환기의 π-비결합 2차궤도 상호작용(π-NSOI)에 의해서 좌우되었다.

ABSTRACT. Stereoselectivities of (4+2) cycloaddition reactions of cyclopentadiene with the methyl-substituted allenic acids and esters were investigated by application of π-nonbonded interaction (π-NBI) theory. 2-FMO method has been found to be adequate for determination of endo selectivities of diene(LUMO)-dienophile (LUMO) interaction in the thermal reactions and diene (HOMO)-dienophile(LUMO) interaction in the Lewis acid catalyzed reactions. π-isoconjugate diene structure was formed by through-bond interaction of allene moiety with methyl group in the cumulated diene system; the methyl substituent acts as a conjugative chain and causes inter-level narrowing effect of the FMO's. In dienophiles which do not form π-isoconjugate diene system, methyl group acts merely as an electron donating group. In thermal reactions, the stereoselectivities are controlled by π-nonbonded secondary orbital interaction (π-NSOI) of methyl substituent, which behaves similarly as an ethylene molecule.

*Determination of Reactivity by MO Theory (Part 49).

서 론

알렌은 전자가 부족한 디엔 즉, hexachlorocyclopentadiene과 반응하지만 이중결합이 카르복실기와 컨쥬게이션을 형성하여 활성화된 알렌 카르복실산은 시클로펜타디엔과 용이하게 반응하여 84%의 수율로 1:1의 생성물을 주었다[1]. Moore와 Hoffmamn의 연구이후로 알렌의 (2+2)고리화 반응 메카니즘은 상당한 관심을 받아 왔다[2]. PMO (perturbation molecular orbital) 이론에 의하면 4-전자 분자(전자 부족 시약)와 알렌간의 ($\pi 4s+\pi 2\sigma$)고리화 반응은 ($\pi 2s+\pi 2\sigma$)와 마찬가지로 화학 선택성과 상대적인 반응성에 있어서 같은 경향을 보여야 하므로 이에 대한 연구들이 보고되었다. 즉 1,1-dimethyl allene이나 ethyl allene이 TPCD (tetraphenyl cyclopentadiene)과 반응하면 PMO 이론에 따른 경향과 일치한다는 보고가 있었고[3] TPCD와 치환된 알렌간의 (4+2)고리화 반응에서 치환체의 상대적인 반응성이 보고된바 있다[4].

그러나 Diels-Alder 반응에 관한 관심은 주로 이들의 입체 또는 배양 선택성에 대한 것이며 연구에 비하면 아직도 헤결되지 못한 문제가 있는 실정이다[5]. 이 반응에서 특히 endo rule이 흥미의 대상으로 주목받아 왔다. 이는 특정의 입체 화학성을 가지는 생성물을 미리 예측함으로서 효율적으로 합성반응을 유도할 수 있기 때문이다. 실제로 많은 합성반응에 이 규칙을 적용시켜 그 유용성이 입증되어 왔다[6].

또한 이 반응에서 반응분자에 치환된 치환기는 반응중심을 활성화시켜 반응성과 배향 및 입체 선택성을 증가시키기도 하지만 이들 치환기의 입체적인 요인으로 인하여 반응성이나 입체 및 배향 선택성이 감소될수도 있으므로 이들 반응성과 선택성에 지대한 영향을 주는 치환기의 효과에 대해서 보다 많은 체계적이며 이론적인 연구가 필요하게된다. 그러므로 반응계에 미치는 치환기의 작용기구가 명확하게 밝혀진다면 특정의 치환기를 디엔 또는 친디엔체에 임의적으로 치환시켜 얻고자 원하는 생성물을 보다 효율적으로 합성하는 것이 가능해질 것이다.

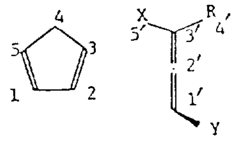
입체 선택성에 관한 여러 연구에서 endo rule이 적용되지 않는 이유를 단순히 분자구조에서 비롯되는 치환기의 입체적인 요인으로 보아 endo rule의 한계성을 지적한 보고도 있었다[7]. 그러나 본 연구진의 연구[8]에 의하면 에틸렌 분자에 전자받게 또는 전자주게 치환기가 함께 치환된 친디엔체와 시클로펜타디엔간의 반응에서 endo 선택성은 단순히 치환기의 입체요인으로서 보다는 두 반응 분자간에 이루어지는 전이구조에서의 "attractive" 또는 "repulsive" NSOI (nonbonded secondary orbital interaction)으로 설명될 수 있음이 확인되었고[8a] 또한 비교적 큰 고리형 치환기를 가지는 디엔과 전자받게 치환기로 치환된 아세틸렌간의 고리화 반응에서도 고리형 치환기의 비결합 2차 궤도함수 상호작용을 고려하게 되면 이 반응의 배향 선택성이 잘 설명될 수 있음이 입증되었다[8b]. 특히 고리형 치환기의 크기, $(CH_2)_n$에서 n이 커짐에 따라 *ortho*/*meta*의 배향 선택성이 증가하였는데 이것은 n의 증가에 따라 고리형 치환기내의 비결합 2차 궤도함수 상호작용의 반응중심도 ($n-1$)개 증가되는 것에 기인됨을 보여 주었다.

따라서 본 연구에서는 이상의 치환기의 효과가 구조상으로 특이한 cumulated diene계에도 적용될 수 있는지를 고찰하고자 반응물로서 알렌 유도체를 택하였고 이에 FMO (frontier molecular orbital) 이론[9]과 π-NBI (π-nonbonded interaction) 이론[10]을 적용시켜 endo 선택성을 고찰하고 Lewis산 촉매 효과를 논하고자 한다.

이론 및 계산

시클로펜타디엔과 알렌 유도체의 좌군계산은 표준값[11]을 택하여 계산하였고 분자의 파동함수는 CNDO/2 프로그램을 이용하여 구하였다.

주어진 분자의 numbering은 다음과 같고 여기서 R, X, Y는 치환기를 나타낸다.



전이상태의 안정화에너지의 계산은 다음의 2

차 궤도함수 상호작용식[8,12]을 이용하였다.

$$\Delta E_{\pi\text{-NSOI}} = \frac{[C_5C_3'\gamma_{CC}+C_3C_2'\gamma_{CC}+C_1C_5'\gamma_{CC}'+C_4C_4'\gamma_{CC}']^2}{\Delta\varepsilon} \quad (1)$$

여기서 $\Delta\varepsilon$는 diene(LUMO)-dienophile (HOMO) 또는 diene(HOMO)-dienophile(LUMO) 상호작용의 에너지 분리이며 1차 상호작용 공명적분치 γ_{CC}는 7eV, 2차 상호작용 공명적분치 γ_{CC}'는 2.8eV를 이용하였다[8a].

한편 본 반응에서 1차 궤도함수 상호작용은 각각의 반응에서의 두 입체 이성질체인 endo 및 exo형에 대하여 동일하고 디엔의 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)와 친디엔체의 HOMO(the highest occupied molecular orbital)간의 상호작용이 전이상태의 안정화에 보다 중요하기 때문에 디엔과 친디엔체간의 상호작용을 *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 디엔의 2차 반응중심과 친디엔체의 치환기간의 상호작용으로 간단화 하는것이 가능해진다.

여기서 R은 COOH, $COOCH_3$를 나타내며 X 및 Y는 H 또는 CH_3의 치환을 의미한다. 또한 S_i 및 S_i'는 AO계수이다. 그리고 D는 diene(LUMO)-dienophile(HOMO)의 에너지 분리이고 y는 메틸기의 치환에 따른 궤도함수의 에너지 변화이므로 $\Delta\varepsilon$는 $D-y$로 놓을수 있으며 1차 궤도함수 상호작용은 동일하므로 상수 K로 놓을 수 있게된다. 따라서 (1)식을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\Delta E_{\pi\text{-NSOI(endo)}} = \frac{(K+S_1S_1'\gamma_{CC}'+S_2S_2'\gamma_{CC}')^2}{(D-y)} \quad (2)$$

$$\Delta E_{\pi\text{-NSOI(exo)}} = \frac{(K+S_1S_2'\gamma_{CC}'+S_2S_1'\gamma_{CC}')^2}{(D-y)} \quad (3)$$

식 (2)와 (3)을 정리하여 식 (2)에서 식 (3)을 빼면 식 (4)을 얻게된다.

$$\Delta\Delta E^{\frac{1}{2}}_{\pi\text{-NSOI(endo-exo)}} = \frac{(S_1S_1'+S_2S_2'+S_1S_2'-S_2S_1')\gamma_{CC}'}{(D-y)^{1/2}} \quad (4)$$

여기서 $\Delta\Delta E^{\frac{1}{2}}_{\pi\text{-NSOI(endo-exo)}} = \Delta E^{\frac{1}{2}}_{\pi\text{-NSOI(endo)}} - \Delta E^{\frac{1}{2}}_{\pi\text{-NSOI(exo)}}$이다.

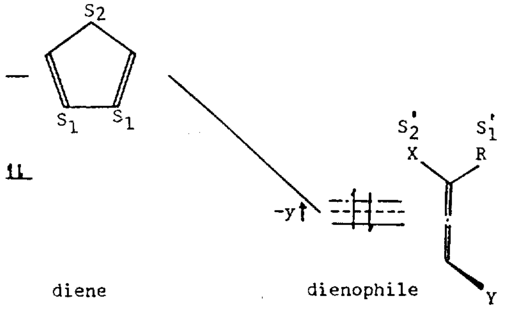


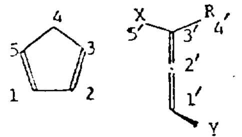
Fig. 1. Frontier molecular orbital interaction.

결과 및 고찰

1. 치환기 효과. 시클로펜타디엔의 FMO 특성이 *Table* 1에 실려있다. 치환된 알렌의 치환기 R이 COOH, $COOCH_3$, $COOC_2H_5$일때 X 및 Y가 각각 수소 또는 메틸기로 치환된 분자들의 FMO 특성은 *Table* 2와 3에 주어져 있다.

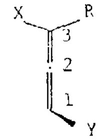
먼저 궤도함수의 에너지에 대한 치환기의 효과에 대해서 보기로 한다. 일반적으로 알렌구조에 전자주게기인 메틸 치환기가 치환되면 이들의 FMO 에너지는 모두 증가한다[9b,13]. 그러나 알

Table 1. FMO Properties of cyclopentadiene



FMO	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	E(a. u.)
HOMO	−0.4077	0.4077	0.5778	0.0	−0.5778	−0.4542
LUMO	−0.3925	−0.3925	0.5072	0.1197	0.5072	0.1122

Table 2. FMO properties of substituted-allenic dienophiles

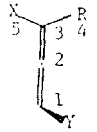


Substitueuts			HOMO(P_z)*						LUMO(P_z)*					
R	X	Y	*C*-1	*C*-2	*C*-3	*C*-4	*C*-5	*E*	*C*-1	*C*-2	*C*-3	*C*-4	*C*-5	*E*
COOH	H	H	−0.1984	0.4091	0.5093	−0.2013		−0.4866	0.1015	0.5878	−0.3802	−0.4284		0.0929
$COOH_2^+$	H	H	0.3150	−0.3395	−0.6744	−0.1359		−0.7628	−0.0011	−0.5372	0.0709	0.6779		−0.1877
COOH	CH_3	H	0.2015	−0.4585	−0.5226	0.1259	0.1595	−0.4644	0.0949	0.5811	−0.3774	−0.4249	−0.0398	0.0917
$COOH_2^+$	CH_3	H	−0.2428	0.3688	0.5776	0.1698	−0.2817	−0.6993	0.0012	−0.5309	0.0712	0.6824	−0.0057	−0.1843
COOH	H	CH_3	0.2070	−0.4064	−0.5168	0.1959		−0.4806	−0.0680	−0.5947	0.3611	0.4455		0.1043
COOMe	H	H	0.1839	−0.3892	−0.4743	0.2050		−0.4799	−0.1065	−0.5903	0.3940	0.4148		0.0992
$COOCH_4^+$	H	H	−0.2935	0.3429	0.6457	0.0860		−0.7439	0.0096	0.5414	−0.1021	−0.6611		−0.1683
$COOCH_3$	CH_3	H	−0.1971	0.4536	0.5110	−0.1340	−0.1540	−0.4603	−0.0991	−0.5842	0.3915	0.4092	0.0430	0.0975
$COOCH_4^+$	CH_3	H	0.2394	−0.3791	−0.5751	−0.1361	0.2699	−0.6856	0.0069	0.5333	−0.1019	−0.6668	0.0052	−0.1654
$COOCH_3$	H	CH_3	−0.1931	0.3885	0.4840	−0.2010		−0.4744	−0.0723	−0.5980	0.3758	0.4310		0.1103
$COOC_2H_5$	H	H	0.1532	−0.3685	−0.4474	0.1937		0.4772	−0.1042	−0.5930	0.3993	0.4104		0.0960
$COOC_2H_6^+$	H	H	−0.2886	0.2805	0.5032	0.0312		−0.7467	−0.0147	−0.5499	0.1238	0.6474		−0.1673

*Lobe of AO is perpendicular to the plane of carbonyl group (CCCO plane).

렌유도체의 경우에서는 메틸기가 α 위치로 치환된 P_z과 β위치로 치환된 P_y궤도함수에서 알렌의 에틸렌 moiety와 메틸 치환기간에 π-isoconjugated diene계 (치환기 COOH 및 $COOCH_3$는 제외)를 형성할 수 있게되며 (*Fig.* 2) 이 컨쥬게이션 효과로 인하여 두 경우 모두에서 HOMO에너지는 높아지고 LUMO는 낮아짐을[9b] *Table* 2 및 3에서 알 수 있다. 그러나 이같은 효과가 작용할 수 없는 β-메틸 치환의 P_z와 α-메틸치환의 P_y에서는 단지 메틸기의 전자주게기로서의 효과 때문에 이들의 FMO에너지는 모두 높아지게 된다[9b]. 이와같은 컨쥬게이션 효과는 *Table* 4의 1-전자인자[10,14]에 잘 반영되고있으며 특히 P_z에서는 α-메틸치환일 때 P_y에서는 β-메

Table 3. FMO properties of substituted allenic dienophiles



Substituents			HOMO (P_y)*						LUMO (P_y)*					
R	*X*	*Y*	*C*-1	*C*-2	*C*-3	*C*-4	*C*-5	*E*	*C*-1	*C*-2	*C*-3	*C*-4	*C*-5	*E*
COOH	H	H	−0.4403	−0.2560	0.2987	−0.2318		−0.4903	0.6284	−0.6345	−0.1402	−0.1205		0.1653
$COOH_2^+$	H	H	0.6432	0.5112	−0.2941	0.2264		−0.7470	0.5593	−0.4851	−0.1864	−0.1510		−0.0607
COOH	CH_3	H	−0.4534	−0.2645	0.3198	−0.2416	−0.1806	−0.4865	0.6321	−0.6622	−0.1005	−0.1145	0.1806	0.1806
$COOH_2^+$	CH_3	H	−0.6344	−0.4858	0.3142	−0.2099	−0.2739	−0.7289	−0.4838	0.4283	0.1574	0.1395	0.1046	−0.0479
COOH	H	CH_3	0.4973	0.3877	−0.2819	0.2122		−0.4629	0.5847	−0.6154	−0.1133	−0.1135		0.1531
COOMe	H	H	0.4287	0.2412	−0.3035	0.2354		−0.4815	−0.6274	0.6357	0.1386	0.1219		0.1687
$COOCH_4^+$	H	H	−0.6372	−0.4981	0.3022	−0.2388		−0.7336	−0.5655	0.4950	0.1881	0.1499		−0.0493
$COOCH_3$	CH_3	H	−0.4363	−0.2460	0.3231	−0.2450	−0.1751	−0.4776	0.6314	−0.6634	−0.0981	−0.1213	−4.6071	0.1837
$COOCH_4^+$	CH_3	H	−0.6290	−0.4746	0.3222	−0.2253	−0.2788	−0.7164	−0.4879	0.4356	0.1576	0.1463	0.1079	−0.0367
$COOCH_3$	H	CH_3	−0.4860	−0.3686	0.2890	−0.2181		−0.4562	0.5829	−0.6164	−0.1116	−0.1153		0.1559
$COOC_2H_5$	H	H	−0.5318	−0.3202	0.2540	−0.2184		−0.4386	0.6081	−0.6315	−0.1321	−0.1427		0.1610
$COOC_2H_6^+$	H	H	−0.5668	−0.4297	0.1881	−0.2013		−0.6580	−0.6050	0.5543	0.1788	0.1637		−0.0531

*Lobe of a.o. is coplariar to the plane of Carbonyl group (CCCO plane).

틸 치환일때 이같은 효과가 작용하게 된다. 그러나 이 효과는 P_z의 경우를 보면 LUMO 보다는 HOMO에서 크게 나타나는데 이는 *Fig.* 2(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 메틸렌의 AO계수의 크기에 기인된다.

메틸 치환기가 AO계수에 미치는 효과를 보면 다음과 같다. 메틸 치환기가 알렌구조와 이소 컨쥬게이션 효과를 갖게되는 P_z의 α-메틸치환(*Fig.* 3(a))에서 α-메틸 치환기는 컨쥬게이션 효과로 인하여 HOMO 및 LUMO는 메칠 치환기로부터 멀리 위치해 있는 2중결합의 탄소 원자를 활성화시킨다[9b]. 따라서 P_z의 HOMO에서는 계수의 분극성이 감소하고 LUMO에서는 증가하게 된다. 그러나 LUMO에서는 메틸기의 컨쥬게이션 효과가 매우 작기 때문에 계수의 분극성에 영향을 주지 못하게 됨을 *Table* 5에서 볼 수 있

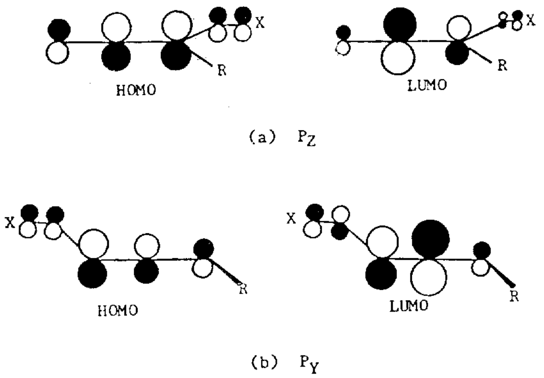


Fig. 2. Formation of π-isoconjugated diene structure in α-methylated and β-methylated allenic dienophiles, in which *R* is COOH or $COOCH_3$, and *X* is CH_3.

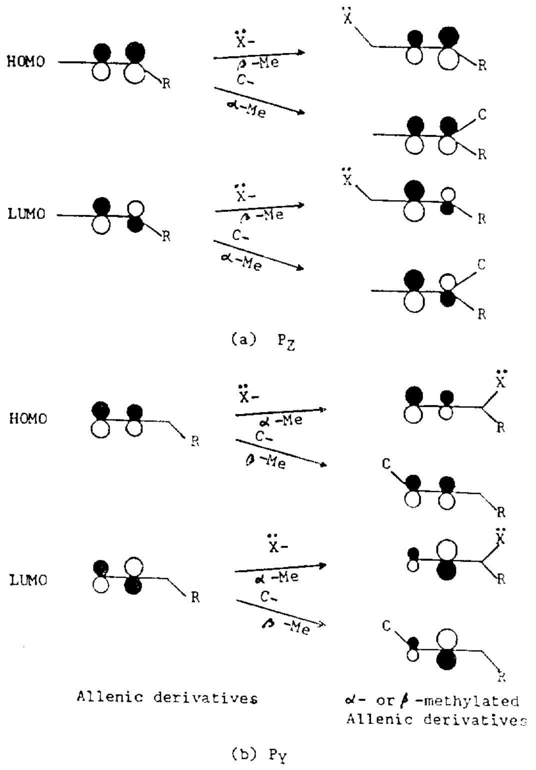


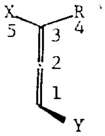
Fig. 3. The effect of methyl substituent on the polarization of AO coefficient as electron danating or conjugating group according to the formation of π-isoconjugated diene structures, in which R is COOH or $COOCH_3$, and $\ddot{X}$ and *C* denotes the electron donating and conjugating group respectively.

Table 4. One-Electron Factor ($2\sum^{occ}\epsilon_i$) of various allenic dienophiles

Dienophiles	$2\sum^{occ}\epsilon_i$(a. u.)	
	P_Z	P_Y
Allenic acid α-CH_3	−35.0820	−34.1532
β-CH_3	−34.1746	−35.1004
Allenic ester α-CH_3	−40.4384	−39.5178
β-CH_3	−39.5400	−40.4524

다. 한편 메틸기가 알렌의 β위치에 치환되면 메틸기가 알렌과 π-isoconjugate diene계를 형성할 수 없기 때문에 메틸기는 단순히 전자주는기로서의 역할만 하게되어 HOMO는 메틸 치환기로부터 먼 탄소의 AO계수를, LUMO는 치환기에 가까운 탄소의 AO계수를 활성화 시킨다[9b]. 그러므로 이들의 HOMO 및 LUMO에서는 계수의 분극성이 증가하게 된다. 또한 P_y 궤도함수(*Fig.* 3(b))에 대해서 보게되면, α-메틸 치환체에서는 메틸기가 전자 주는기로서만 작용하고 β-메틸 치환체에서는 메틸기가 알렌 구조와 더불어 이소 콘쥬게이션 효과를 가지게 된다. 그러므로 α-메틸 치환체의 HOMO 및 LUMO에서는 계수의 분극성이 증가하며, β-메틸 치환의 HOMO 에서는 분극성이 감소하는 반면에 LUMO 에서는 증가됨을 *Fig.* 3(b)로 부터 알 수 있고 *Table* 5의 계수 분극성에 일치하는 경향을 나타내고 있다. 또한 LUMO에서의 메틸기에 의한 이소 컨쥬게이션 효과는 HOMO에 비해서 상대적으로 작으므로 이들 효과가 AO계수에도 그대로 반영된다. 다시 말하면 치환된 알렌화합물에서 메틸기에 의한 AO계수의 분극효과는 비어 있는 MO보다는 채워진 MO에 더 잘 반영된다. 따라서 메틸 치환기의 효과는 FMO의 에너지와 AO계수에서 LUMO보다는 HOMO에 더 크게 반영되므로 시클로펜타디엔과 치환된 알렌 화합물이 접근하여 이루는 전이구조의 안정화에 미치는 요인[15]을 볼 때 이들의 반응이 normal electron demand 반응[9b] 일지라도 diene(HOMO)-dienophile(LUMO) 보다는 diene(LUMO)-dienophile(HOMO) 상호작용이 이들의 입

Table 5. The polarizability index of AO coefficient of allene moiety due to the substitution of methyl group



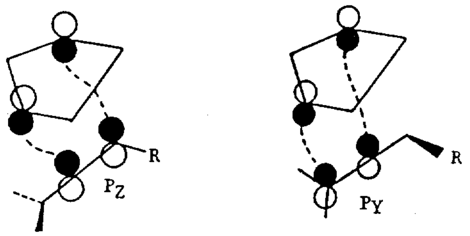
Substituents			$P_Z \vert C_3^2 - C_2^2 \vert$		$P_Y \vert C_1^2 - C_2^2 \vert$	
R	X	Y	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	H	H	0.09	0.20	0.13	0.01
COOH	CH_3	H	0.06	0.20	0.14	0.04
	H	CH_3	0.10	0.22	0.10	0.04
$COOH_2^+$	H	H	0.34	0.28	0.15	0.08
	CH_3	H	0.20	0.28	0.17	0.05
	H	H	0.07	0.19	0.13	0.01
$COOCH_3$	CH_3	H	0.06	0.19	0.13	0.04
	H	CH_3	0.08	0.22	0.10	0.04
$COOCH_4^+$	H	H	0.30	0.28	0.16	0.07
	CH_3	H	0.19	0.27	0.17	0.05
$COOC_2H_5$	H	H	0.06	0.19	0.18	0.03
$COOC_2H_6^+$	H	H	0.17	0.29	0.14	0.06

체 선택성의 결정에 크게 기여하게 된 것으로 생각할 수 있다.

또한 알렌분자의 두개의 π 궤도함수인 P_z, P_y는 서로 직교하고 있으므로 디엔이 친디엔체에 접근하는 방법에는 *Fig.* 4와 같이 두가지가 가능하다. 알렌의 산 및 에스테르와 이들의 α-메틸 치환체의 MO에너지와 AO계수를 볼때 친디엔체의 C=C—C=O면에 디엔의 평면이 평행하게 접근하는 *Fig.* 4(a)의 방법이 수직으로 접근하는 *Fig.* 4(b) 보다 유리하며 β-메틸 치환체에서는 P_z, P_y의 LUMO 에너지의 차가 작고 ($\Delta\epsilon^{LUMO}_{P_z-P_y}$ 0.48~0.500) 친디엔체의 P_z의 AO가 P_y보다 더 활성화 되어 있으므로 결국 matrix element H_{ij}가 상대적으로 안정한 전이 구조를 좌우하게 되므로 *Fig.* 4(a)가 더욱 유리한 접근방법이 된다.

한편 Lewis 산촉매 반응에서는 촉매효과[9b]로 인하여 특히 알렌의 FMO에너지를 모두 낮추어 주기 때문에 궤도함수의 에너지가 매우 유리해지는 *Fig.* 4(a)의 diene(HOMO)-dienophile(LUMO) 상호작용이 입체선택성을 좌우하게 된다.

2. endo 선택성. 시클로펜타디엔과 친디엔체

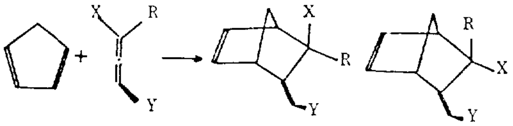


(a) (b)

Fig. 4. Approaching modes of two addends in transition state, in which R denotes COOH or $COOCH_3$.

의 고리화 반응의 안정화에너지와 입체 선택성은 *Table* 6과 같다. diene(HOMO)-dienophile(LUMO)와 diene(LUMO)-dienophile(HOMO) 상호작용 모두를 고려한 4-FMO[8,17] 방법은 대체로 실험값[16]과 일치하는 endo 선택성의 경향을 주고 있으나 α-메틸 치환체에서는 주생성물로서 endo 형을 주게 되므로 실험치(exo 형이 주생성물)와는 정반대의 입체 화학성을 주고 있다. 그러나 본연구의 열반응에서 주 상호작용인 diene(LUMO)-dienophile(HOMO) 상호작용만을 고려한 2-FMO[8,18] 방법은 4-FMO에 비해 실험치에 보다 접근된 입체 선택성을 주고있다. 이것은 치환기 효과에서 이미 언급한바와 같이 α-메틸 치환체에서는 메틸기의 치환에 의해 특히 이들의 HOMO 에너지가 LUMO에 비해 현저히 높아지므로서 (Δe^{HOMO}: 12.3~13.9 kcal/mole, Δe^{LUMO}; 0.75~1.07 kcal/mole), 주로 diene(LUMO)-dienophile(HOMO) 상호작용이 생성물의 입체 선택성을 좌우하는데 기인한다. 또한 친디엔체의 α- 및 β-메틸 치환체에서 메틸기의 치환 또는 치환 위치의 변화에 따른 FMO의 에너지의 변화는 다음과 같다; Δe^{LUMO}: 7.9~8.0 kcal/mole, Δe^{HOMO}: 12.3~13.9 kcal/mole 각 FMO의 에너지 차이(energy gap)는 HOMO에 비해 LUMO일때 상대적으로 작으며 또한 이미 언급한바와 같이 계수의 분극성에도 HOMO에 비해 LUMO의 경우에서 치환기의 효과가 매우 적게 반영되므로(*Table* 5 참조) 이들의 입체 선택성은 주로 diene(LUMO)-dienophile(HOMO) 상호작용이 좌우하게 된다. 따라서 *Table* 6에서

Table 6. Stabilization energy and endo selectivity in the reactions between cyclopentadiene and various allenic dienophiles



(endo) (exo)

Substituents			Stabilization Energy (e. v.) 4-FMO[a]			2-FMO[b]			Exp.[c]	
R	X	Y	endo	exo	endo%	endo	exo	endo%	endo%	yield%
COOH	H	H	2.2135	1.8064	55.1	0.8405	0.7145	54.1	68	86
COOH	CH_3	H	2.2614	2.0327	52.7	0.9157	0.9391	49.4	40	
COOH	H	CH_3	2.1657	1.7574	55.2	0.8585	0.7337	53.9		
$COOH_2^+$	H	H	2.0490	1.5048	57.7	1.4434	0.8354	63.3		
$COOH_2^+$	CH_3	H	1.9133	1.5251	55.6	1.4061	0.8026	63.7		
$COOCH_3$	H	H	2.1489	1.7537	55.1	0.7577	0.6355	54.4	69	85
$COOCH_3$	CH_3	H	2.2622	2.0355	52.6	0.8968	0.9106	49.6	40	~80
$COOCH_3$	H	CH_3	2.1080	1.7121	55.2	0.7814	0.6590	54.2		
$COOCH_4^+$	H	H	2.0590	1.5187	57.6	1.4590	0.8784	62.4		
$COOCH_4^+$	CH_3	H	1.9547	1.5763	55.4	1.4186	0.8415	62.8	76	90
$COOC_2H_5$	H	H	2.0848	1.7026	55.0	0.6703	0.5615	54.4	64	90
$COOC_2H_6^+$	H	H	1.9547	1.3772	58.7	1.5525	0.9632	61.7	86	95

[a] diene(HOMO)-dienophile(LUMO) interaction plus diene(LUMO)-dienophile(HOMO) interaction. [b] diene (LUMO)-dienophile(HOMO) interaction. [c] reference 16.

2-FMO는 4-FMO 보다 실험치에 보다 가까운 입체 선택성을 주게된다.

또한 산촉매반응에서는 FMO에너지에 대한 산촉매의 작용으로 주로 diene(HOMO)-dienophile(LUMO) 상호작용이 전이상태의 안정화에 기여하기 때문에 이들만을 고려한 2-FMO 방법이 실험치[16]에 부합되는 입체 선택성을 주게되며 열반응에 비해 endo %가 상당히 높아진다.

특히 시클로펜타디엔과 α-메틸 치환체간의 주생성물이 exo 형으로서 endo rule[9b]이 적용되지 않는 이유를 이들의 전이구조에 π-NSOI를 적용시켜 고찰하기로 한다. 여기서 POI(primary orbital interaction)[8b]는 exo 및 endo형 생성물의 형성에 똑같이 기여하기 때문에 고려의 대상에서 제외시킨다. diene(HOMO)-dienophile(LUMO) 상호작용은 repulsive NSOI가 없다는것 외에는 diene(LUMO)-dienophile 상호작용과 비슷하며, 메틸 치환기의 효과로 인한 후자의 상호작용이 반응의 입체 선택성을 좌우하기 때문에 후자의 상호작용에 국한해서 논의한다. 또한 친디엔체의 반응 중심인 메틸렌 구조에 대한 메틸기의 영향이 무시될 수 있으므로 이들의 입체 선택성은 주로 친디엔체의 치환기들과 디엔의 2차반응중심간의 "through-space" 비결합상호작용[8,14]에 의해서 결정될 수 있고 *Fig.* 5와 같이 간단히 나타낼 수 있다. 메틸기가 α-치환 전이구조에서 친디엔체 부분의 HOMO를 보면 α-치환 메틸기의 활성이 카르보닐탄소에 비해 크다. (*Table* 2 참조) 따라서 *Fig.* 5(a)에서 attractive NSOI는 exo>endo repulsive NSOI는 exo<endo 이 되어 exo형이 endo형보다 유리하게 된다. 그러나 메틸기가 β-치환된 경우에서는 메틸기가 입체적으로 2차 반응중심으로부터 멀리 위치해 있기 때문에 메틸기에 의한 NSOI 효과를 기대할 수 없게되어 메틸기가 치환되지 않은 (b)의 경우와 유사하게 된다. 즉 endo형에서는 카르보닐탄소에 의한 attractive NSOI를 기대할 수 있으나 exo형에서는 repulsive NSOI만이 가능해

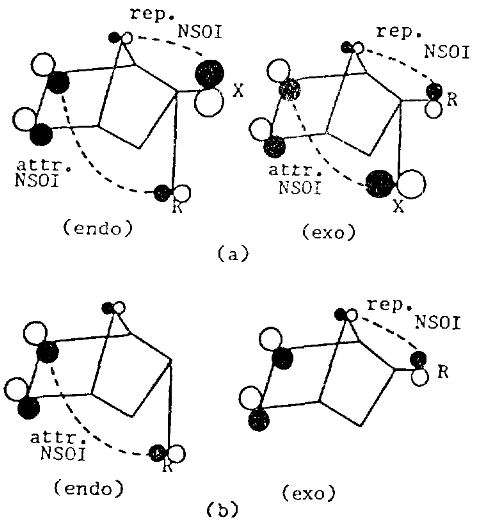


Fig. 5. Orbital interaction pattern in the diene (LUMO)-dienophile (HOMO) interaction, where *R* denotes COOH or $COOCH_3$, and *X* is CH_3.

진다. 그러므로 *Fig.*5(b)에서는 endo형이 exo형보다 유리한 전이상태가 되며 또한 유리한 정도도 (a)의 경우보다 크게 나타난다. 이같은 정성적인 상호작용에너지를 endo형과 exo형간의 π-NSOI 에너지 차이인 $\Delta\Delta E^{\frac{1}{2}}_{\pi\text{-NSOI}}$(endo-exo)으로 나타낼 수 있으며 식 (4)와 같다. 이 식에서 endo형이 주생성물이면 $\Delta\Delta E^{\frac{1}{2}}_{\pi\text{-NSOI(endo-exo)}}>0$이 되며 exo형이 주생성물이면 $\Delta\Delta E^{\frac{1}{2}}_{\pi\text{-NSOI(endo-exo)}}<0$이 된다. 열반응에 대해서 구한 이들의 에너지는 *Table* 7과 같으며 실험치와 유사한 경향의 입체 선택성을 보여주고 있다. 따라서 이들 친디엔체와 시클로펜타디엔간의 반응에서 입체 선택성은 주로 친디엔체의 치환기와 디엔의 2차 반응 중심간의 비결합 2차 궤도함수 상호작용에 의해 결정될 수 있었다.

따라서 고리화반응의 반응성이나 입체 및 배향 선택성을 보다 정량적인 관점에서 논하기 위해서는 치환기에 의한 비결합 2차 궤도함수 상호작용의 역할을 고려해야 할 필요가 있으며 각종 치환기에 대한 작용기구가 깊이 연구되고 입체적으로 복잡하고 부피가 큰 치환기로 치환된 분자들간의 반응에 대해서 이론적인 연구가 확장되어 이루어 진다면 원하는 분자를 설계하여 효율적으로 합성반응을 유도하는데 많은 도움이 될 것으로 생각된다.

Table 7. The relative interaction energy in reactions, inwhich *R* is COOH, $COOCH_3$

dienophiles		*D*	*y*	$\Delta\Delta E^{1/2}_{\pi\text{-NSOI}}$(endo-exo) ($\gamma_{cc'}$)
COOH		0.5988	0	0.1332
	α-Me	0.5988	0.0222	−0.0227
	β-Me	0.5988	0.0060	0.1303
$COOCH_3$		0.5921	0	0.1365
	α-Me	0.5921	0.0196	−0.0135
	β-Me	0.5921	0.0055	0.1344

결 론

시클로펜타디엔과 여러 알렌 화합물의 열 또는 산촉매 반응에 대해 FMO 및 π-NBI 이론을 적용시켜 입체 선택성을 고찰한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 열반응에서는 diene (LUMO)-dienophile (HOMO) 상호작용만을 고려한 2-FMO 방법이 산촉매반응에서는 diene(HOMO)-dienophile(LUMO) 상호작용을 고려한 2-FMO 방법이 입체선택성을 결정하여 실험값과 일치되는 경향의 endo 선택성을 보여주었다.

(2) 친핵성 친디엔체의 α- 또는 β-메틸 치환기는 알렌구조와 π-isoconjugated diene 구조를 형성하여 AO계수에는 컨쥬게이션 작용기로서의 효과를 나타내고 FMO의 에너지에는 narrowing effect를 나타낸다. 그러나 메틸기가 이같은 π-isoconjugated diene 구조를 형성할 수 없는 친디엔체에서는 메틸기가 전자주는기로서만 작용하게 된다.

(3) 열반응에서 입체 선택성은 주로 에틸렌 분자의 경우와 마찬가지로 cumulated diene계반응분자에 치환된 카르보닐기와 메틸기의 당김 또는 밀어냄 π-NSOI효과에 의해서 좌우되며 이들 만을 고려한 $\Delta E_{\pi\text{-NSOI}}$식도 유사한 경향의 endo 선택성을 나타내었다.

인 용 문 헌

1. W. Carruthers "Some Modern Methods of Organic Synthesis," Cambridge University Press, Cambri-

dge, 2nd Ed., 1978.
2. W. R. Dolbier and G. E. Wicks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3626(1985) and references cited therein.
3. D. J. Pasto, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4787 (1980).
4. D. J. Pasto and P. F. Heid, *J. Org. Chem.*, **47**, 2204 (1982).
5. R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, **33**, 2291 (1968).
6. (a) J. Sauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 16 (1967); (b) A. Wasserman, "Diels-Alder Reactions," American Elsivier New York, 1965.
7. (a) J. G. Martin and R. K. Hill, *Chem. Rev.*, **61**, 537 (1961); (b) J. A. Berson, Z. Hamlet and W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 297 (1962).
8. (a) I. Lee, K-B Rhyu, B-C Lee, and H-J Kang, *J. Ind. Sci. Res., Chongju Univ.*, **1**, 29 (1983). (b) K-B Rhyu, *J. Ind. Sci. Res., Chongju Univ.*, **2**(2), 1 (1984).
9. (a) K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection," Springer-Verlag, Heidelberg, 1970; (b) Ian Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions," John Wiley & Sons, 1976.
10. (a) I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 4 (1980); (b) I. Lee and K-B Rhyu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 17 (1980).
11. L. E. Sutton, "Interatomic Distances," Spec. Publ., No. **18**, The Chem. Soc., London, 1965.
12. P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, and T. Cohen, *J. Org. Chem.*, **43**, 1864 (1978).
13. K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4092 (1973).
14. (a) N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3087 (1973); (b) N. D. Epiotis, R. L. Uates, and F. Bernardi, *ibid.*, **97**, 5961, 6615 (1975); (c) F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates and H. B. Schlegel, *ibid.*, **98**, 2385 (1976).
15. N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates and F. Bernardi, "Structural Theory of Organic Chemistry," Topics in Current Chemistry 70, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
16. Z. M. Ismail and H. M. R. Hoffmann, *J. Org. Chem.*, **46**, 3549 (1981) and references cited therein.
17. J. Feuer, W. C. Herndon and L. H. Hall, *Tetrahedron*, **24**, 2575 (1968).
18. C. Minot and N. T. Anh, *Tetrahedron*, **33**, 533 (1977).