

에놀라트알킬화반응의 반응물림새해석

장금주, 서일남

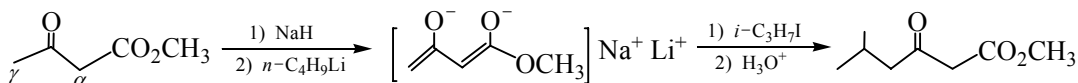
위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학부문들을 발전시켜야 나라의 과학기술수준을 빨리 높일수 있고 인민경제 여러 분야에서 나서는 과학기술적문제들을 원만히 풀수 있으며 과학기술을 주체성있게 발전시켜나갈수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

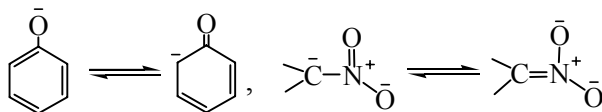
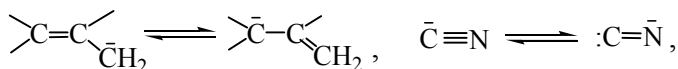
우리는 유기화학반응물림새해석에서 중요한 에놀라트의 알킬화반응[1]에서 반응방향성문제를 HSAB리론[2, 3]으로 해석하기 위한 연구를 하였다.

1. 에놀라트의 알킬화반응

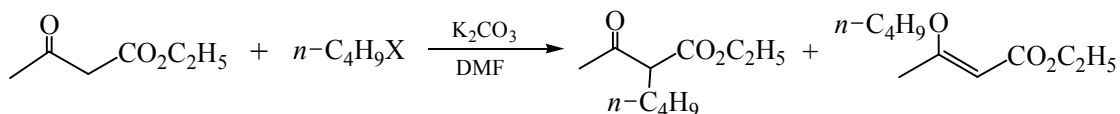
1개의 탄소원자에 카르보닐기와 알콕시카르보닐기 등의 전자받개성치환기가 2개 결합될 때 탄소상의 수소는 높은 산성도($pK_a = 10 \sim 13$)를 나타내게 된다. 이러한 활성메틸렌화합물로부터 얻어지는 에놀라트는 쉽게 알킬화될수 있다. 이 에놀라트에 더 센 염기를 작용시키면 디에놀라트가 생성된다. 실례로 수소화나트륨과 부틸리튬을 순차적으로 작용시켜 얻은 디에놀라트를 알킬화하면 보다 친핵성이 큰 γ 탄소상에서 알킬화가 진행된다.



금속에놀라트에는 2개의 반응중심(탄소원자와 산소원자)이 있으며 따라서 C-알킬화반응과 O-알킬화반응이 일어날수가 있다. 이러한 음이온종에는 알릴음이온, 시아니드, 페녹시드, 아시니트로음이온 등이 있다.



우의 활성메틸렌화합물들을 알킬화하면 C-알킬화와 함께 O-알킬화반응도 일어난다.



어느 반응이 우선적으로 진행되는가 하는것은 화합물의 구조와 반응조건에 의하여 달라지며 HSAB규칙으로 해석할수 있다.

2. HSAB리론의 적용

1961년에 굳은 산은 굳은 염기와, 무른 산은 무른 염기와 결합한다는 HSAB원리가 발표되었다.[4]

한 연구자[5]는 HSAB원리를 이론적으로 취급하기 위해 섭동법을 적용하였다. 두 분자(S와 T분자)들에서 각각 s원자와 t원자들사이에 결합이 형성되면서 두 궤도가 섭동하는 경우에 총에너지를 변화는 다음과 같이 된다.

$$\Delta E_{\text{총}} = -\frac{q_s q_t}{R_{st} \epsilon} + 2 \sum_m \sum_n \frac{(C_s^m C_t^n \beta_{st})^2}{E_m^* - E_n^*}$$

$\Delta E_{\text{총}}$ 이 클수록 반응이 더 빠른 속도로 진행된다.

두 반응물들이 띠고있는 전하가 반응의 지배적인 인자로 되는 형태의 반응(전하지배 반응)은 주개가 이온화되거나 분극화되기 힘들 때(E_m^* 가 매우 작다.) 그리고 받개가 전자를 받아들이는 경향성이 약한 경우(E_n^* 가 매우 크다.)에 일어난다. 그러므로 전하지배반응은 굳은-굳은작용과 같은 뜻이다.

만일 $|E_m^* - E_n^*| \approx 0$ 일 때 경계궤도들의 호상작용이 중요한 인자로 되며 강한 전자이동이 일어난다.(경계궤도지배반응)

$$\Delta E = 2C_s^m C_t^n \cdot \beta_{st}$$

대전되지 않거나 약하게 대전된 종들이 호상작용할 때 반응성은 경계궤도의 원자궤도결수(C_s^m, C_t^n)에 의해 결정된다. 이러한 호상작용은 무른-무른작용으로 된다.

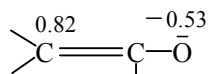
2개의 원자(C, O)상에 음전하가 분포되어있는 공액음이온인 에놀라트에서 전하는 전기음성도가 보다 큰 원자상에 기울어져있기때문에 전하지배의 반응은 전기음성도가 큰 산소원자상에서 일어난다.

한편 탄소원자의 경계궤도의 원자궤도결수가 크므로 경계궤도지배반응은 탄소원자상에서 일어난다.

굳은-굳은작용에서는 궤도호상작용에 비하여 정전기적호상작용이 지배적이지만 무른-무른작용에서는 궤도호상작용이 지배적으로 된다.

계산자료를 리용하여 에놀라트의 알킬화반응물립새를 해석해보기로 하자.

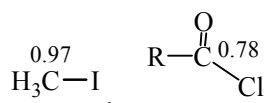
PM3법을 리용하여 에놀라트의 카르보닐산소와 탄소의 LCAO결수를 계산한 결과는 다음과 같다.



여기서 알수 있는바와 같이 HOMO의 원자궤도결수의 크기는 산소보다 탄소에서 더 크며 따라서 탄소는 보다 무른 염기로 된다.

다음으로 에놀라트와 할로젠화물, 에놀라트와 아실화물이 반응할 때 위치선택성을 보기로 하자. 이 반응에서 할로젠화물과 아실화물은 다같이 산으로 작용하며 따라서 LUMO 궤도가 반응에 참가한다.

반경험적분자궤도법인 PM3법을 리용하여 할로젠화물과 아실화물에 대한 LCAO궤수를 보면 다음과 같다.



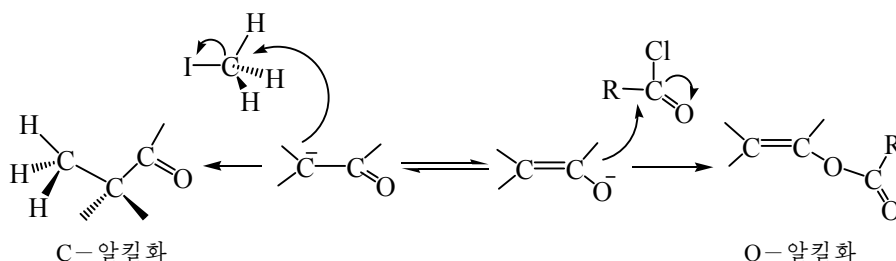
한편 경계궤도의 에네르기준위는 요드화물에서 아실화물보다 더 낮다.

경계궤도의 형태	요드화물	아실화물
E_n^*/eV	-0.429	0.161

이때 염기로 작용하는 에놀라트의 E_m^* 은 1.87eV이다.

경계궤도의 원자궤도궤수의 크기로부터 요드화물의 C가 아실화물의 C보다 더 무르다는것을 알수 있다.

또한 경계궤도의 에네르기준위를 보아도 $|E_m^* - E_n^*|$ 의 값이 아실화물에서 더 크며 따라서 다음의 반응식으로부터 알수 있는바와 같이 이 경우에 반응은 전하지배반응 즉 굳은-굳은작용으로 되고 할로젠화물과 에놀라트와의 반응은 궤도지배반응 즉 무른-무른작용으로 된다. 반응물립새를 보면 다음과 같다.



맺는 말

아실화물과 에놀라트와의 반응은 전하지배반응 즉 굳은-굳은작용으로 되어 O-알킬화가 진행되며 할로젠화물과 에놀라트와의 반응은 궤도지배반응 즉 무른-무른작용으로 되어 C-알킬화가 진행된다.

참고 문헌

- [1] Yusuke Kita et al.; Tetrahedron, 71, 51, 2015.
- [2] Yoshihiro Kudo et al.; Analytical Sciences, 27, 12, 1207, 2011.
- [3] Sadaomi Kumazawa et al.; Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 1, 2, 191, 2007.
- [4] R. G. Pearson et al.; J. Am. Chem. Soc., 85, 3533, 1963.
- [5] G. K. Klopman et al.; J. Am. Chem. Soc., 90, 223, 1969.

Reaction Mechanism Analysis of Alkylation Reaction of Enolate

Jang Kum Ju, So Il Nam

The reaction of acyl compound with enolate is charge control reaction, that is, it becomes a hard-hard action and causes the O-alkylation. The reaction of halogen compound with enolate is orbital control reaction, that is, it becomes a soft-soft action and causes the C-alkylation.

Key words: charge control reaction, orbital control reaction, enolate