

Furfuryl유도체와 할라이드 사이의 Complex형성능

원자력연구소 화학연구실

김유선 · 오명원 · 도재범

(1970. 1. 20 접수)

Formation of a complex between furfuryl derivatives and halides

by

You Sun Kim · M.W.Oh · J.B.Do

Chemistry Division, Atomic Energy Research Institute, Korea

(Received Jan. 20, 1970)

ABSTRACT

The tendency of forming a charge transfer complex between furfuryl derivatives (2-methyl furan, furfuryl acetate, and Ethyl 2-furoate) and halides (Iodine, Iodine monochloride, and Trichloro bromo methane) was studied by means of ultra violet spectrophotometry. In case of furfuryl acetate the formation of the complex could not be distinctly detected by this method. Iodine and trichloro bromo methane could show a distinct formation of charge transfer complex in the U.V. region, whereas iodine monochloride shows a possibility of forming an addition compound rather than the charge transfer complex itself. The results were discussed in conjunction with the stability of the furfuryl ring.

서 론

홀후릴계 화합물은 산에 대하여 약하여 여러 종류의 Lewis 산에 대해서도 심한 분해물 일으킨다.

따라서 홀후릴계 화합물의 유도체를 합성하고자 할때는 많은 제한이 있다. 그러나 전자를 흡인하는 치환기가 있을 때에는 홀후릴 고리가 안정화 되어서 산 또는 강한 Lewis 산에 대하여서도 안정하며⁽¹⁾ 이러한 치환기가 두개 존재할 때

에는 방향족고리와 비슷한 안정성을 나타내고 있다.

일반적으로 홀후릴계 화합물은 Super aromatics⁽²⁾라고 불리울만큼 그 방향족 지향성이 강하며 분해 반응만 일어나지 않는다면 여러가지 고리치환물 및 유도체를 손쉽게 합성할 수 있다.

저자들은 이러한 일련의 사실을 감안하여 홀후릴고리의 안정도를 비교실험하여 보고자 한 것이다.

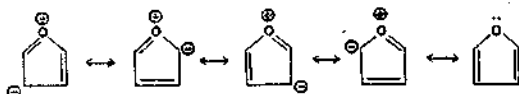
고리의 안정도 즉 여러가지 Lewis 염기(electron acceptor)에 대한 반응도는 홀후릴 고리에 있는

π 전자 및 후란고리의 쌍짓지않은 전자(non paired electron)와 electron acceptor사이의 반응도에 비례할 것이다.

따라서 furfuryl유도체와 electron acceptor 사이의 charge transfer complex 생성경향은 furfuryl고리의 안정도를 시사하여 줄 수 있는 척도가 될 수 있다.

저자들이 이러한 관점에서 행한 실험⁽²⁾에 의한다면 dioxane 과 같은 산소화합물은 여러 종류의 electron acceptor(I_2 , ICl, $CHCl_3$)와 charge transfer complex를 생성치 못하고 있다.

이러한 실험사실을 참고하여 후란고리의 구조를 살펴본다면 후란고리의 산소원자의 쌍짓지않은 전자(non-paired electron)은 후란고리와의 공명현상으로 다음과 같은 공명형을 가지고(공명 energy 19.2 Kcal) 있음으로



후란고리의 산소원자의 non-paired electron은 화합물 전체의 charge transfer complex 생성능에는 직접 기여하는 정도가 약할 것이 예상된다 따라서 charge transfer complex 형성능은 고리의 안정도와 직결되는 parameter가 될 수 있을 것이다.

문헌에 의한다면⁽³⁾ 2-methyl furan 과 I_2 사이의 charge transfer complex생성에 관한 연구가 발표되어 있고 여러가지 Heterocyclic 고리에 관한 실험⁽⁴⁾이 발표되어 있으나 furfuryl 유도체 자체와 여러가지 electron acceptor와의 complex 형성능을 상호 비교하여 검토한 분야는 충분히 연구된 바 없다. 저자들은 2-methyl furan, furfuryl acetate, Ethyl-2-furoate(고리가 안정된 것)와 여러가지 electron acceptor(trichlorobromomethane, iodine, 및 iodine-monochloride) 사이의 charge transfer complex 생성능을 분광 분석법으로 검토하여 본 것이다. 시약관계로 furfuryl 유도체를 여러가지 모두 택하여 실험 할 수는 없었으나 대표적인 몇가지 유도체에 대한 실험

결과를 얻었으므로 여기 보고하고자 한다. 이 방향의 연구는 더 확장하여 앞으로도 계속할 예정에 있으며 furfuryl 고리의 안정도문제 뿐만 아니라 charge transfer complex 형성에 관한 기초연구적인 면에서도 뜻있는 연구라고 할 수 있을 것이다.

실 험

(1) 출발물질 : trichlorobromomethane, hexane, Iodine, Iodinemonochloride, 2-methyl furan 등은 시판품을 증류 정제하여 이용하였고 Ethyl 2-furoate는 2-Furoic acid를 합성한 것을 esterification하여 (m.p. $34^\circ C$) 사용하였으며 furfuryl acetate는 시판 furfuryl alcohol을 acyl화하여 합성하였다.

(2) 흡광도의 측정

Beckmann D.U를 사용하여 1cm silica cell에 여러가지 농도의 trichlorobromomethane, Iodine, Iodine monochloride 및 Furfuryl 유도체의 Hexane 용액을 담고 자외선 및 가시광선 영역에서 흡광도를 측정하여 흡광도 곡선을 만들었다. (Fig. 1—Fig. 8 참조)

Charge transfer complex가 형성되어진 가능성이 보이는 경우(즉 Red shift가 큰 것)에 대하여 electron acceptor 및 electron donor의 분자흡광도를 각 과장에서 측정하였다. (제1표 참조)

(3) Charge transfer complex의 형성여부 확인

electron acceptor와 electron donor의 분자흡광도, 농도 및 두가지 혼합액의 흡광도로부터 다음 식에 의하여 K_{ec} 값을 구하였다. (제1표 참조)



$$K = \frac{\langle AB \rangle}{\langle A \rangle \langle B \rangle}$$

$$\delta D \approx D - \langle A \rangle e_a - \langle B \rangle e_b \quad \langle AB \rangle = \frac{\delta D}{ec}$$

$$K_{ec} = \frac{\delta D}{\langle A \rangle \langle B \rangle}$$

A; electron donor

B; electron acceptor

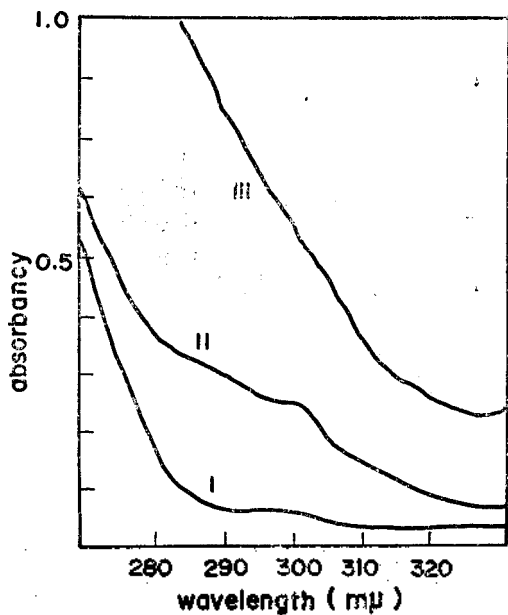


Fig. 1 Curves I,II,III,are 2-methyl furan, Trichloro-methane, and mixture of 2-methyl furan and Trichloro-bromo methane in n-Hexane solution.

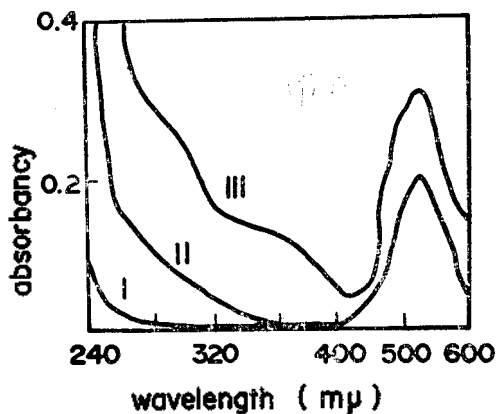


Fig. 2 Curves I,II,III,are 2-methyl furan, iodine chloride, and mixture of 2-methyl furan and iodinechloride, respectively.

* D; opticaldensity.
X; molar fraction. l; lightpath,

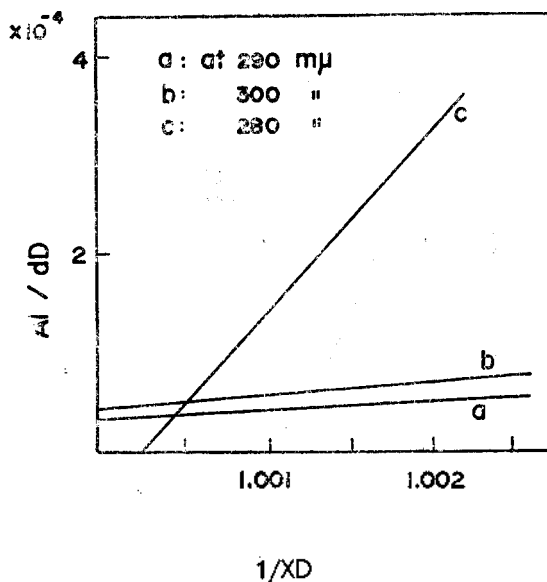


Fig. 3 Plot of $Al/\delta D$ VS. $1/XD$ *for the mixture of 2-methyl furan and iodine chloride at 280-mμ

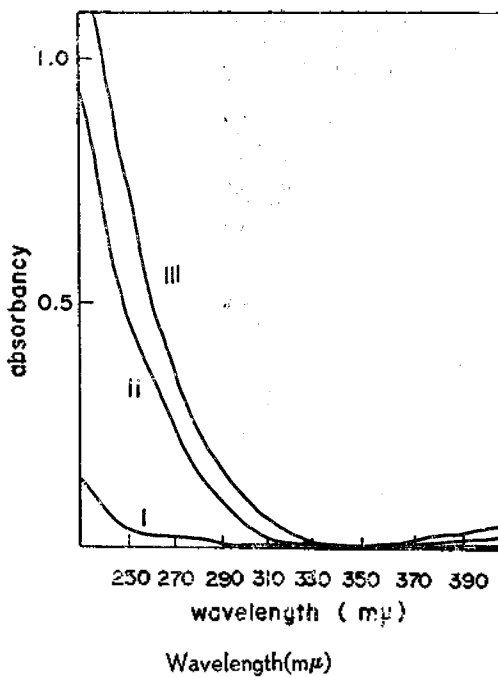


Fig. 4 Curves I,II,III,are for Furoic ethyl ester, iodine, and mixture of Furoic ethyl ester and iodine in n-Hexane solution, respectively.

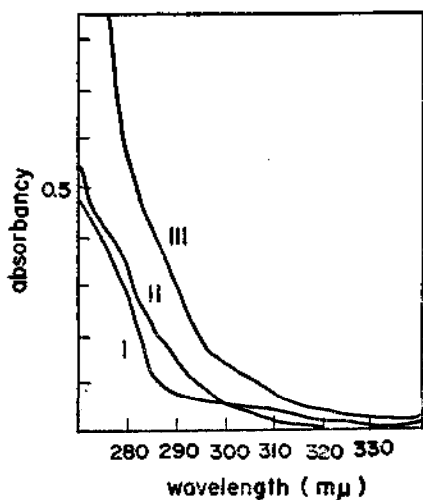


Fig. 5 Curves I,II,III,are Furoic ethyl ester,Trichloro bromomethane, and mixture of Furoic ethyl ester and Trichloro bromomethane in *n*-Hexane soln, respectively.

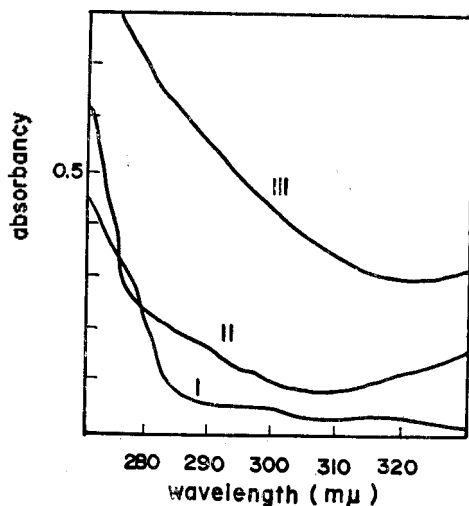


Fig. 6 Curves I,II,III, are for Furoic ethyl ester, Iodine chloride, and mixture of Furoic ethyl ester and Iodine chloride in *n*-Hexane soln, respectively.

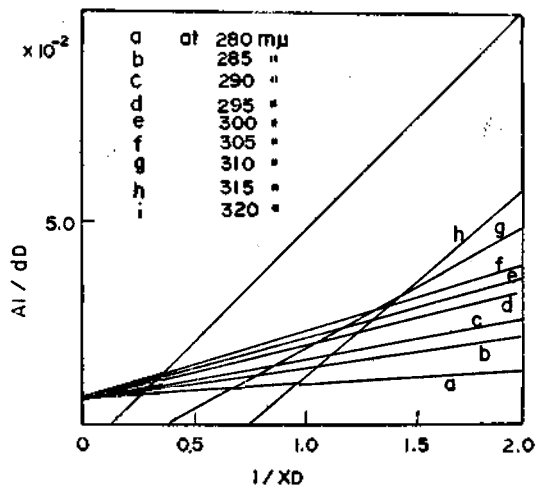


Fig. 7 Plot of $A_1/\delta D$ VS. $1/XD$ for the mixture of Furoic ethyl ester and Iodine at 280-325mμ.

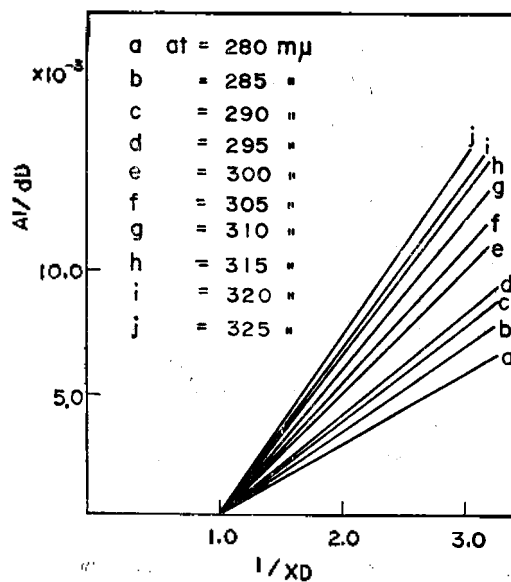


Fig. 8 Plot of $A_1/\delta D$ VS. $1/XD$ for the mixture of Furoic ethyl ester and Iodine chloride at 280mμ-320mμ.

TABLE 1. Absorption D at 2900Å. Solvent: n-Hexane

Furoic ethyl ester	I ₂	ICl	D(1cm)	δD	K _{ec}	Average
mol/L × 10 ⁻¹	mol/L × 10 ⁻³	mol/L × 10 ⁻³			mol, l ⁻¹	mol, l ⁻¹
0.106	0.000	0	0.301	—	—	—
0.080	0.776		0.366	0.363	0.59 × 10 ⁴	0.60 × 10 ⁴
0.055	0.487		0.163	0.161	0.61 × 10 ⁴	—
0.114		0.986	0.594	0.593	0.528 × 10 ⁵	—
0.084		0.986	0.448	0.447	0.531 × 10 ⁵	0.526 × 10 ⁵
0.056		0.986	0.292	0.292	0.520 × 10 ⁵	

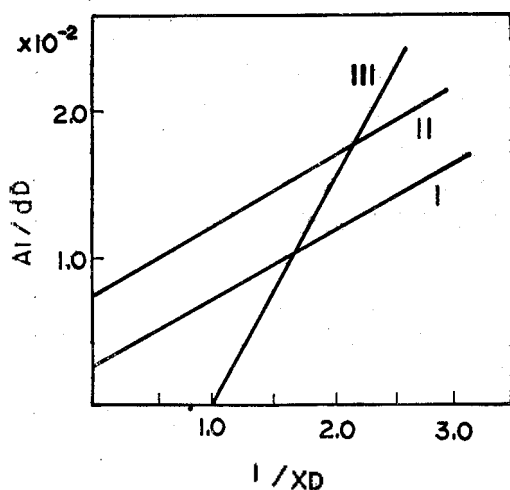


Fig. 9. Plot of $A1/\delta D$ VS. $1/XD$ for the mixture of Furoic ethyl esters and Halides at $280m\mu$. Lines I,II,III are for Iodine, Trichloro bromomethane and Iodine chloride, respectively.

AB; charge transfer complex

$\langle A \rangle, \langle B \rangle, \langle AB \rangle$; denote the molar concentrations.

e_a, e_b, e_c ; denote the molar extinction coefficient.

Vol. 14, No. 3, 1970

cient of A,B, and charge transfer complex, respectively

각 파장에서의 K_{ec} 값을 wave length에 대하여 plot 하고 $A1/\delta D$ VS. $1/XD$ 의 curve를 각 파장에 대하여 plot 하고 (XD ; molar fraction of A) 각 파장에서의 charge transfer complex 생성능을 Bensei-Hildebrand 양씨의 방법에⁽⁵⁾ 의하여 확인한다. 이 결과는 Fig. 3.7.8.9에 요약되어 있다. (D ; optical density, l : light path, 및 δD : optical density의 변화)

결과 및 고찰

1. 결과

2-methyl furan과 요오드 사이의 complex형성능을 n-Hexane 용매계에서 조사한 결과에 의한다면 문헌에⁽⁶⁾ 발표한 바와 같이 자외선 영역에서 약한 complex 형성능이 엿보이고 가시광선 영역에서 강한 complex형성이 확인되었다. 이것을 더 확장하여서 iodine monochloride와 trichlorobromomethane 사이의 complex 형성상황을 살펴본 결과 Fig. 1 및 Fig. 2와 같은 spectra를 얻었으며 전자의 경우 자외선 영역에는 많은 red shift를 보여주고 있어 강한 charge transfer complex의 형성이 예측되지만 가시광선 영역($550m\mu$)에서는 ICl 자체의 흡광도가 높고 계산한 결과에서도 complex형성이 분명치 못하였다. 후자의 경우에는 자외선 영역에서의 red shift가 얼마 되지않아 약한 complex형성이 예상되며

가시광선 영역에서는 별로 complex 형성능이 보이지 않았다. 실험항에 기재되어 있는 방법으로 계산을 하여서 $AI/\delta D$ VS. $1/XD$ curve를 검사한 결과는 Fig. 3과 같으며 ICl의 경우는 $1/XD$ 축에 상교하는 curve를 보여 주었고 CCl_3Br 은 $300\sim 280m\mu$ 영역에서 $AI/\delta D$ 축과 상교하는 curve를 보여 주었으나 $1/XD$ 축과 평행에 가까운 즉 slope가 적은 curve를 보여 주고 있다. 따라서 Steven⁽⁶⁾ 및 Bensei⁽⁵⁾의 의견에 따른다면 CCl_3Br 의 경우에는 true complex에 가까운 약한 charge transfer complex가 형성되는 것으로 판단되고 ICl의 경우에는 complex생성이 없는 것으로 보여진다. Furfuryl acetate의 경우에는 여기 그 spectra를 보이지는 않았으나 자외선 영역에서는 I_2 , ICl 및 CCl_3Br 등과의 혼합물의 spectra에서 red shift를 보여주지 못하였고 가시광선 영역에서는 $520m\mu$ 부근에 큰 흡광이 있으나 complex생성경향은 보여주지 못하고 있다. Ethyl-2-furoate와 I_2 , ICl 및 CCl_3Br 과의 혼합물의 spectra를 살펴본 결과는 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 보여주고 있다. 가시광선 영역의 것은 보여주지 않았으나 흡광도를 살펴본 결과 원래 Ethyl-2-furfoate의 흡광도가 커서 complex생성 경향을 확실하게 확인하지 못하였다. spectra 상에서 본다면 I_2 와 ICl의 경우에는 큰 red shift가 있어 강한 charge transfer complex형성이 예상되지만 CCl_3Br 의 경우에는 역시 red shift가 크지 못하여 약한 complex형성이 예상되었다. 각각의 경우를 계산식에 의하여 계산하고 $AI/\delta D$ VS. $1/XD$ curve를 plot한 결과는 Fig. 7 및 Fig. 8과 같으며 I_2 의 경우에는 $280\sim 305m\mu$ 영역에서 상당한 slope를 가진 sharp한 curve를 얻고 있음으로 charge transfer complex의 생성이 현저하였으며 CCl_3Br 의 경우에는 $280m\mu$ (Fig. 9)에서 sharp한 curve를 보여주고 있어서 이 영역에서 complex생성이 있는 것으로 판단된다. 그러나 ICl의 경우에는 2-methyl-furan의 경우와 같은 현상 즉 $1/XD$ 축과 상교하는 curve를 보여주고 있어 charge transfer complex가 아닌 다른 화합물의 형성이 예상되고 있다. 이 점을 확실하게 하기 위하여서 제1표에 요약되어 있듯이

각 시약의 흡광도 계수를 산출하고 계산식에 의하여서 K_{ec} 값을 여러 파장 영역에서 비교한 바 I_2 및 ICl의 경우에 K_{ec} 값은 거의 일정한 값을 보여주고 있으므로 화학평형이 이루어지고 있는 것만은 I_2 및 ICl의 양측이 다 확실한 것으로 판단되었다. CCl_3Br 의 경우에는 complex형성이 확실하므로 K_{ec} 값은 산출하지 않았다.

2. 고찰

문헌에⁽³⁾⁽⁴⁾ 의한다면 dichloromethane용매에서 2-methyl furan과 요오드사이의 charge-transfer complex생성을 자외선 및 가시광선 영역에서 확인하였다고 하였으나 저자들의 실험에서는 n-Hexane을 용매로 사용한 결과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 가시광선 영역에서는 complex생성을 명확히 확인할 수 없었다. 저자들의 연구결과에 따르면 dichloromethane 및 trichloromethane과 같은 halide는 강한 electron donor와 약한 charge transfer complex⁽⁶⁾⁽⁷⁾을 형성할 가능성이 있음이 실험적으로 확인되고 있다. 따라서 이 종류의 용매를 사용하면 spectra를 검토할 때 약한 charge transfer band를 [확인하기 곤란할 것이 예상되며 n-Hexane과 같은 용매는 이러한 불명확성이 없는 것으로 보여진다. CCl_3Br 의 경우에는 true complex와 거의 비등한 정도의 약한 charge transfer complex를 생성하는 것으로 보인다. (Fig. 3) 이 점은 CCl_3Br 의 polarity 즉 electrophilicity가 I_2 보다 약한 것에 기인한다고도 고찰할 수 있으나 CCl_3Br 의 경우에는 화학구조상 입체적인 방해요인이 있어 charge transfer를 조해(阻害)하는 것으로서도 고려될 수 있다. Ethyl-2-furoate의 경우를 살펴보면 이 경우에서도 I_2 이 CCl_3Br 보다 넓은 charge transfer band영역을 차지하고 있고 CCl_3Br 은 그 spectra의 red shift가 약하고 true complex와 거의 비등한 약한 charge transfer complex를 형성하는 것으로 보여진다(Fig. 9, 10). Ethyl-2-furoate의 코리의 전자밀도는 인접한 carboethoxy기의 영향으로 인하여서 2-methyl furan의 경우보다 훨씬 감소되고 있다. 따라서 이 경우에 CCl_3Br 의 electro-

philicity가 complex 생성에 큰 영향을 미친다고만 생각하기 힘든 점이 있다. amine과 유기 halide 사이에 형성되는 charge transfer complex를 살펴보면 amine의 질소원자와 halide의 분자 사이의 거리는 covalent bond의 길이와 Van der Waals radius의 중간점에 있다고 문헌⁽⁶⁾에 발표되고 있다. 따라서 furfuryl고리와 CCl_3Br 이 charge transfer complex를 형성하기 위하여서는 이 정도의 거리를 유지하여야 할 것인데 furfuryl고리는 평면이고 CCl_3Br 은 입체적으로 운집(cloud)된 상태에 있으므로 electro static force만으로는 complex를 이루는 거리에까지 가까이 갈 수 없는 것으로 생각될 수 있다. 저자들이 따로이 한 실험에서도 dimethylaniline 등에 CCl_4 등을 작용시켰을 때 benzene고리의 π -전자와 형성이 되는 complex를 확인할 수 없었던 바⁽⁷⁾이 경우에도 입체적인 요인이 중요한 factor가 되는 것으로 생각된다. 이런 점에 관하여서는 더 여러가지 구조의 화합물에 대하여서 연구하여야만 확실한 결론을 얻을 것이지만 저자들이 그 전에 한 실험과 연결시켜 볼 때 furfuryl고리에 대한 CCl_3Br 의 steric requirement가 커서 charge transfer complex를 형성하기 힘든 상태에 있다고 생각할 수 있다.

ICl 의 경우에는 complex가 형성되고 있다고는 판단할 수 없는 결과를 보여주고 있다. 즉 2-methyl furan 및 Ethyl-2-furoate의 경우에서 spectra상에서는 자외선 영역에서 red shift가 크게 보여지고 있으므로 Stevens⁽⁶⁾ 등의 의견에 따르면 charge transfer complex의 생성이 예상되지만 Bensei⁽⁶⁾ 등의 complex curve를 본다면 $1/\text{XD}$ 축에 상교하는 결과를 보여줌으로 true 또는 charge transfer complex의 어느 것에도 속하지 않는 상태의 것을 나타내고 있다. Bensei⁽⁶⁾ 등의 가정에 따라서 K_{ec} 값을 계산(표 1)하여 본다면 그 값이 $2800\sim 2900 \text{ \AA}^\circ$ 영역에서 거의 일정하므로 이 영역에서는 각 시약의 흡광도와 상관되는 일정한 화학평형이 있을 수는 있다고 볼 수 있다. 원래 ICl 은 그 반응성이 강하고 이 중결합에 실온에서도 추가하는 성질이 있지만 amine류(특히 aniline계통)의 질소원자와는 안

정한 charge transfer complex를 형성하는 것이 저자들의 실험결과⁽⁷⁾로 밝혀진 바 있다.

Furfuryl고리의 경우에는 aromaticity 이외에 불포화고리로서의 반응성을 가지고 있으므로 ICl 이 이 고리에 추가하는 경향이 charge transfer하는 경향보다 큰 것으로서 판단된다. 더구나 안정화된 것 즉 aromaticity가 커진 것에서도(Ethyl-2-furoate)같은 현상을 보여주고 있음은 특이한 것으로 생각되며 이러한 경향을 흡광도 측정에서의 실험으로 확인할 수 있었다는데 흥미가 있다고 본다.

결론적으로 말하면 furfuryl고리화합물의 고리의 안정도를 비교하는 수단으로서 charge transfer complex 형성능을 조사하는데 있어 electron acceptor로서는 I_2 가 가장 적합한 것이며 CCl_3Br 은 입체여건으로 방해가 될 수 있고 ICl 은 상당히 안정화된 고리에 대하여도 부가정향을 더 세게 나타내고 있다. 따라서 Ethyl-2-furfuroate고리는 그 방향족으로서의 안정도가 크지 못하다는 것(benzene 등에 비교)이 확인되었다.

이번 실험에서는 시약관계로 여러 종류의 furfuryl 유도체와 여러가지의 유기 halide를 모두 검토하지 못하고 손쉬운 유도체 몇개만을 검토한데 불과하였다. 이 점은 특히 유감으로 생각하는 바이지만 이 실험으로 얻어진 반응경향에 관한 결과는 기본적인 면에서 다른 여러 유도체에도 적용될 수 있는 것이라고 확신하고 있다. 앞으로 이 결과를 더 확장하여서 입체여건과 전자밀도의 상호관계 및 complex의 구조자체에 관한 연구실험이 속행된다면 여러가지 흥미있는 실험결과를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

Literature

- (1) R.C.Elderfield; *Heterocyclic Compound*, pp. 120 (John Wiley & Sons Inc.N.Y. 1959)
- (2) Y. S. Kim; Unpublished result, April (1967)
- (3) R. P. Lang; *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1185 (1962)
- (4) H. Tsulamura and R.P. Lang; *ibid* 81, 2085 (1961) & *ibid* 84, 1185(1962)

- (5) L.E. Argel & R.S. Mulliken; *ibid* 79, 4839 (1957) (7) Y.S. Kim and C. H. Oh; *This Journal*, 11 121(1967) & *ibid* 11 126(1967)
- (6) D.P. Stevenson & G.M. Coppinger; *ibid* 84, 149(1961) (8) S. Kobin et al; *J. Am. Chem. Soc.* 88 3905 (1966)