

디아조화합물의 광분해반응과 카르벤 중간체의 확인

김민식 · 엄태섭* · 성대동*

경남전문대학 식품영양과, *동아대학교 화학과

Photolysis of Diazotetracyanocyclopentadiene and Identification of Carbene Intermediate

Min-Sik Kim, Dae-Dong Sung*, Tae-Seop Uhm*

Dept. of Food and Nutrition, Kyungnam Junior College, Pusan 616-010, Korea

*Dept. of Chemistry, Donga University, Pusan 604-714, Korea

Abstract

Photolysis of diazotetracyanocyclopentadiene has been investigated by means of IR and UV-vis spectroscopy in Ar matrix. Parent carbene is produced in low yield and could be detected by UV-vis spectroscopy and IR spectroscopy. The carbene produced from the diazo compound is very photolabile and also decay thermally at temperature as low as 10K. When the diazo compound is photolyzed the Arrhenius plots show a tunneling effect that is not shown as non linearity.

Key words : diazotetracyanocyclopentadiene, carbene intermediate, photolysis

서 론

알킬라르벤에 올레핀이 반응하여 [1,2]-H이동이 진행되는 경우 카르벤의 재배열이 아주 빠르게 일어난다¹⁾. 용액상에서 카르벤의 재배열 반응과 불활성기체의 저온 매트릭스에서 행한 반응속도론적 연구는 많이 보고된 바 있다²⁾. 지금까지 보고된 카르벤 중간체 가운데 cyclopropylchlorocarbene, dicyclopropylcarbene, cyclopropenylidene과 methylmethoxycarbene이 [1,2]-H이동을 일으킬 때 α -수소를 갖고 있는 alkylcarbene은 대부분 단일항 상태의 스핀을 갖고 있음이 적외선 분광광도계법에 의한 연구결과로 부터 밝혀졌다³⁾.

그러나 1-phenylethylidene과 같은 삼중항 상태의 카르벤은 광화학적 분해 반응보다는 열적분해반응에 의하여 쉽게 생성되고 열적분해반응에 의한 styrene과의 재배열반응은 적외선 분광광도계법으로 카르벤의 반응성 확인이 가능하다³⁾.

삼중항 상태의 1-phenylethylidene 카르벤은 10~

30K에서는 수명이 길지만 올레핀을 반응시키면 즉시 반응생성물을 준다. 1-phenylethylidene의 메틸기의 수소를 중수소로 치환시킨 후 반응속도론적인 방법으로 일차 동위원소 효과를 조사해 보면 카르벤 중간체의 농도변화가 작을때는 80K까지 온도를 올려도 일차 동위원소 효과는 거의 나타나지 않는다. 이러한 결과는 벤젠고리에 있는 p-methoxy기에 의하여 [1,2]-H이동이 빠르게 진행될 것이라는 예상에서 크게 벗어나는 결과를 준다.

최근에 Seburg와 McMahan⁴⁾은 저온 매트릭스에서 메틸카르벤 중간체를 분광학적 방법으로 관측한바 있다. 또한 White와 LaVilla 등의 레이저섬광 분해반응 연구결과에 의하면 방향족 카르벤의 [1,2]-H이동 반응은 carbenic 생성경로를 거치는 단일 메카니즘으로 진행하기 보다는 다이조화합물의 들뜬 상태에서 [1,2]-H이동반응이 일어난다고 보고하였다. 따라서 매트릭스속에서 alkylcarbene의 [1,2]-H이동의 관측은 다음과 같은 3가지 경우에는 불가능함이 알려져 있다.

첫째는 생성되는 카르벤 중간체가 카르벤의 전구물 질인 다이조 화합물의 광분해조건 보다 더욱 안정할

때는 alkylcarbene의 매트릭스상에서 관측은 불가능하다. 이 경우에 카르벤전구물질인 디아조화합물은 열적으로 들뜬 상태가 되어 반응에너지 장벽을 넘어가기 보다는 아주 빠른 진동이완 과정을 거치기 때문이다.

두번째로 카르벤 중간체의 생성과정이 다른 반응경로와 경쟁할 때 alkylcarbene의 매트릭스상에서 관측은 불가능하다.

세번째로 카르벤이 10K와 같은 온도인 저온 매트릭스 속에서만 안정하게 존재할때 alkylcarbene의 관측은 불가능하다. 세번째 경우의 카르벤이 [1,2]-H이동에 의하여 재배열될 때의 에너지 장벽은 1Kcal/mol보다 크게 나타나고 양자 화학적 수소 터널효과는 이 반응에서 크게 관여하지 않는다.

열적 반응에 의한 [1,2]-H이동반응에 의한 에너지 장벽은 100K이상까지도 10Kcal/mol보다 작게 나타난다. 65K에서 열적반응에 의한 [1,2]-H이동반응의 일차반응에서 에너지 장벽은 4Kcal/mol로 나타났고 아레니우스 그림표상에서 얻은 지수앞 인자는 10^{11}S^{-1} 이고 일차반응속도상수는 $3 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$ 로 보고되었다⁵⁾.

카르벤 중간체의 거동에 대한 연구는 이상에서 고찰한 바와 같이 주로 [1,2]-H이동반응은 페닐카르벤에 대하여 많이 보고된 바 있다.

한편 diazotetracyanocyclopentadiene과 같은 화합물은 광화학적 분해 반응시 생성되는 카르벤이 친핵성 반응 중간체로 작용하기도 하고 친전자성 반응 중간체로 작용하기도 하는 특수한 양쪽성 카르벤으로서 유기합성에서 중요한 중간체⁶⁾인데도 불구하고 저온 매트릭스에서의 반응성에 대한 연구는 아직 보고된 바 없는 실정이다. 따라서 본 연구는 diazotetracyanocyclopentadiene의 저온 매트릭스상에서 광분해반응 메카니즘을 알아보하고자 10K의 Ar매트릭스에서 레이저 선허분해에 의한 광화학반응을 진행시키고 이때 관측된 분광학적 자료로부터 반응메카니즘을 논하고자 한다.

실험방법

Diazotetracyanocyclopentadiene(DTCC)는 Webster의 방법⁷⁾에 따라 합성하였다. 12.16g의 tetrae-

thylammonium aminotetracyanocyclopentadiene을 400ml의 물과 20ml의 진한 염산 용액속에 분산시킨 다음 0℃까지 온도를 낮추었다. 이 용액에 1.20g의 NaNO_2 를 20ml의 물에 녹인 용액을 40분동안 서서히 떨어뜨렸다. 반응혼합물을 실온까지 올리고 계속해서 30분동안 교반시켰다. 용매에 녹지 않는 부분을 여과한 다음 다시 400ml의 물과 20ml의 진한 염산 용액속에 녹인 후 여기에 1.20g의 NaNO_2 를 서서히 가하였다. 실온까지 올린 후 2시간동안 교반시켰다. 반응생성물을 여과한 다음 감압증류하였다. DTCC는 6.73g (87% 수득율)이었다.

생성된 DTCC를 CH_2Cl_2 용매속에서 재결정하고 다시 아세토니트릴에서 재결정한 후 생성물을 확인하였다. m.p. 221~223℃, IR(KBr)2080, 1390, 1280, 490, 이론적인 원소분석치(C_9N_6) : C, 56.3; N, 43.7. 확인된 원소분석치 : C, 56.2; N, 43.2. 저온 매트릭스의 구성은 Sander⁸⁾방법에 의하여 행하였다. DTCC를 cryogenic matrix에서 점차 냉각시켰더니 10^{-5} mbar의 압력과 -41°C 에서 승화하기 시작하였다. 온도를 더 내렸더니 Ar매트릭스속에 흡착되었다. 이때 Ar에 흡착되는 DTCC의 비율은 Ar : DTCC $\approx 1 : 350$ 이었다.

저온 매트릭스에 불어넣어준 산소기체의 순도는 99.998%이었고 CO_2 의 순도는 99.995%이었다. CO기체는 Aldrich제품으로 질소기체에 4.5%농도로 충전된 것을 사용하였다. 적외선분광광도계는 Perkin-Elmer A-100형 Infrared Spectrophotometer를 사용하였고 측정범위는 $4000 \sim 450 \text{cm}^{-1}$ 이었다.

자외선-가시광선분광광도계는 Hewlett Packard 8452A diode array Spectrometer를 사용하였다. 그리고 DTCC로부터 카르벤을 얻기 위하여 광원은 500-W high-pressure mercury arc lamp를 사용하였고 이중선 저울(dichroic mirror)은 광원으로부터 나오는 빛의 파장범위를 조정하여 선택할 수 있도록 배열하였다.

반응속도 측정은 일정온도로 유지된 cryogenic chamber속에서 DTCC를 500-W high-pressure mercury arc lamp를 照射시키면서 적외선 분광광도계 및 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 단일과장에서 관측되는 최대흡수치를 시간함수로 나타내어

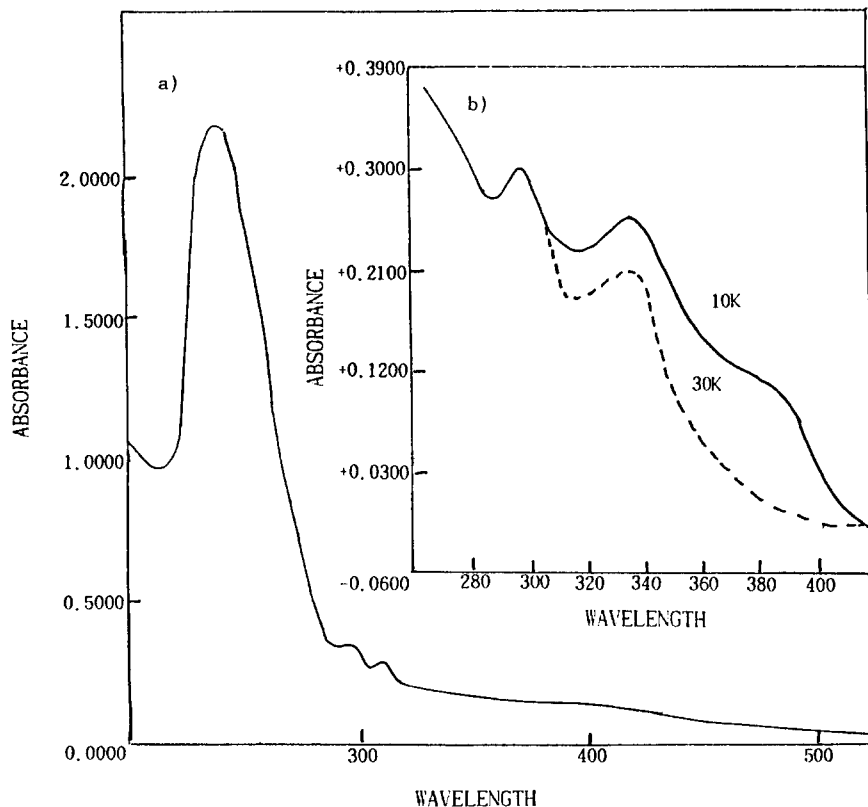


Fig. 1. (a) UV-vis spectrum of photolysis of diazotetracyanocyclopentadiene in argon matrix at 10K and decay of tetracyanocyclopentadiene carbene (solid line) after warm-up to 30K.

Fig. 3에서 얻은 속도자료를 식(1)에 대입하여 속도 상수 k_T 를 구한 후 활성화 에너지 E_A 를 (2)식과 (3)식으로 부터 구하였다. 이때 E_A 값을 Dougherty의 방법¹³⁾에 따라 반응중간체의 분포도를 구하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4의 그림표로부터 구한 자료를 (2)식과 (3)식에 대입하여 반감기, $t_{1/2}$ 를 구하였다.

Fig. 5에는 카르벤 소멸속도를 다시 아레니우스 그림표로 나타내었다. Fig. 5의 자료를 소멸곡선을 피이크 적분값으로 나타낸 (4)식에 대입하여 β 값을 결정하였더니 0.3~0.4의 값이 얻어졌다.

Fig. 5의 그림표를 다시 Bell식¹⁴⁾에 대입하여 지수 앞 인자의 값 A 를 구하였다. Bell식은 다음과 같이 (4)식으로 주어진다.

$$k = Q A \exp(-E_A/RT) \quad (4)$$

여기서

$$Q = (e^a/(b-a)) (be^{-a} - ae^{-b}) \quad (5)$$

이다.

(5)식에서 a 와 b 는 각각 E_A/RT , $2\pi^2d(2mE_A)^{1/2}/h$ 을 나타내며 본 반응에서 동위원소의 효과가 없기 때문에 $m = 1$ 이다. (4)식과 (5)식으로부터 구한 E_A 는 1.51 ± 0.21 Kcal/mol을 보였고, A 값은 2.47×10^6 S⁻¹을 나타내었다. 그리고 터널효과를 계산하였더니 터널길이는 $1.02 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 에 해당하였다.

지금까지 알려진 바에 의하면 용액상 반응에서 삼중항상태의 방향족 카르벤의 최소 활성화에너지는 4.3

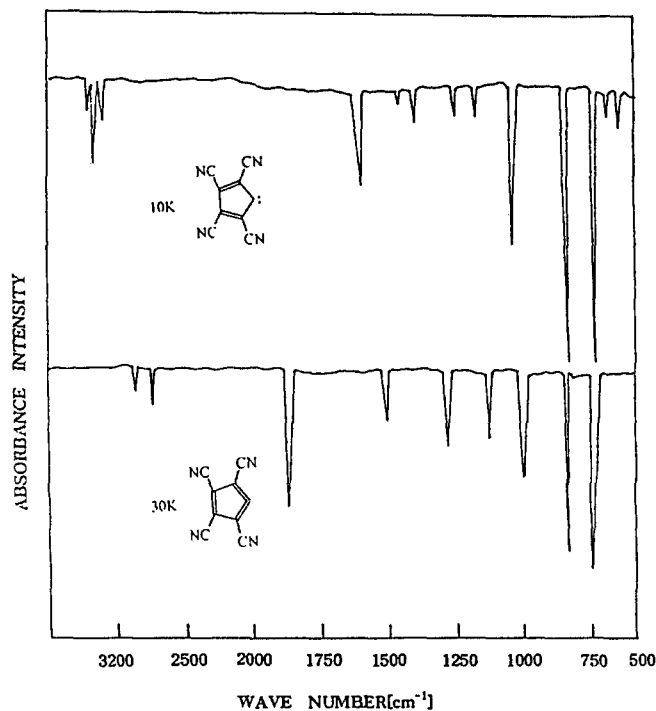


Fig. 2. Changes occurring in the IR Spectra in Ar matrix when the initial photoproduct mixture of diazotetracyanocyclopentadiene is warmed from 10K(top) to 30K(bottom).

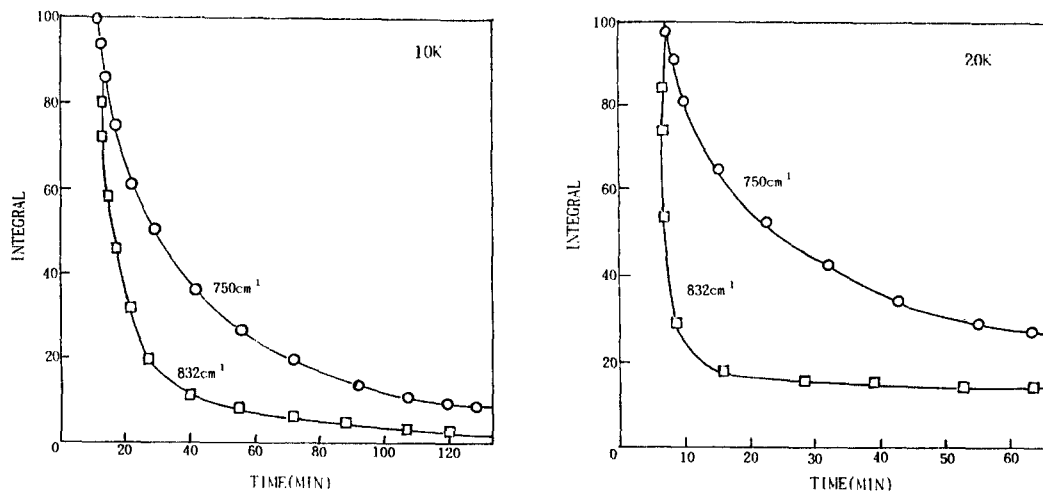


Fig. 3. Decay curves of two IR absorptions at 10K and 20K.

The upper curve in both cases represents the carben decay at 750cm^{-1} . The lower curve belongs to a shoulder at 832cm^{-1} . The 100% value represents the starting point before warm-up. Peak integrals were normalized to the calculated end value (=0%) in order to be able to show the difference in the initial decay rates.

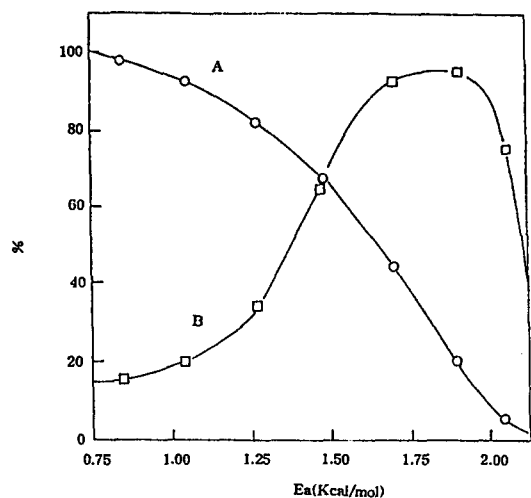


Fig. 4. Distribution slicing by Dougherty's method.

Distributions were measured in Ar matrix for the 1340cm^{-1} band of diazotetracyanocyclopentadiene (A) and for a shoulder at 750cm^{-1} in the photolysismixture of tetracyanocyclopentadiene carbene (B).

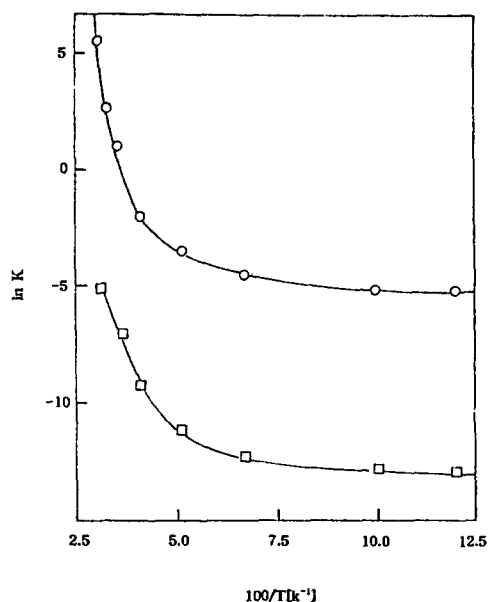


Fig. 5. Arrhenius plots for the thermal rotational relaxation of diazotetracyanocyclopentadiene and for the thermal tetracyanocyclopentadiene carbene, matrix isolated in Ar.

Kcal/mol로 알려져 있다⁽⁵⁾. 그러나 본 연구 실험에서 얻어진 E_A 값은 1.51 ± 0.21 Kcal/mol로서 삼중항상태의 카르벤의 결과와는 아주 다른 스핀상태를 예견해 준다. 이와 같은 현상은 앞서 Bell식에서 구한 저온에서 터널현상으로는 설명이 가능하다. 즉 Ar 매트릭스에서 삼중항상태의 카르벤은 일반적으로 30K까지 안정하기⁽¹⁶⁾ 때문에 10K~30K 저온에서의 터널현상은 배제된다.

그러나 삼중항상태의 카르벤 중간체의 스핀반전이 빠르게 일어나 삼중항단일합의 에너지 차이가 최소화 되는 활성화 에너지를 나타내는 결과를 준다. 따라서 삼중항단일결합의 반전이 빨리 일어나 활성화 에너지가 최소화 되는 것은 10K와 같은 낮은 온도에서 이미 터널현상을 보이는 것으로 설명이 가능하다고 하겠다.

요 약

Diazotetracyanocyclopentadiene의 광화학적 분해반응 생성물을 저온 아르곤 및 크세논 매트릭스에서 적외선분광광도계법과 자외선-가시광선 분광광도계법으로 연구하였다. 저온 매트릭스에서 디아조화합물로부터 생성된 카르벤 중간체의 수득율은 낮았다. 디아조화합물을 광분해시켰을 때의 아레니우스 그림표는 온도변화에 직선적으로 변하지 않고 낮은 온도에서 tunneling 효과를 보였다.

참고문헌

1. Stevens, I.D.R. and Liu, M.T.H., Soundarajan, N. and Paik, N. : *Tetrahedron Lett.*, **30**, 481 (1989).
2. Chateaufeuf, J.E. and Liu, M.T.H. : *J. Org. Chem.*, **56**, 5942 (1991); W. R. I. White and M. S. Platz, *J. Org. Chem.*, **57**, 2841 (1992).
3. Chapman, O.L. and McMahon, R.J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 683 (1987).
4. Seburg, R.A. and McMahon, R.J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7183 (1992).
5. Darelli, D.A.M., Morgan, S. and Platz, M.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7034 (1992).

6. Doering, W. von E. and Depuy, C.H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5955 (1953).
7. Webster, O.W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4055 (1966).
8. Sander, W.W. *J. Org. Chem.*, **54**, 333 (1989).
9. Pong, R., Goldfarb, T.D. and Krantz, A. : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 9(1978).
10. Wierlacher, S., Sander, W. and Liu, M.T.H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8943 (1993).
11. Goldanski, V.I., Frank-Kamenetsku, M.D. and Barkalov, I.M. : *Science*, **182**, 1344 (1974).
12. Liu, M.T.H. and Bonneau, R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3915 (1990)
13. Sponsler, M.B., Jain, R., Coms, F.D. and Dougherty, D.A. : *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2240(1989).
14. Bell, R.P. : *The Tunnel Effect in Chemistry* : Chapman and Hall ; London (1980).
15. Liuand, M.T.H. and Bonneau, R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3915 (1990).
16. McMahon, R.J. and Chapman, O.L. : *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 683 (1987).

(1994년 4월 5일 수리)