

Maleic Anhydride와 Methyl Substituted Furan계의 착체 전하이동량과 반응성 및 전하이동 스펙트럼의 해석

이길준·박병각[†]·김우식^{*}

영남대학교 이과대학 화학과, *경북대학교 공과대학 고분자공학과
(1995년 8월 14일 접수)

Interpretation for Reactivity and Charge Transfer Spectrum with Charge Transfer Quantity of Maleic Anhydride Methyl Substituted Furan Systems

Gil-Jun Lee, Byung-Kak Park[†], and Woo-Sik Kim^{*}

Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Polymer Science, Kyongpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 14, 1995)

요약: Maleic anhydride와 furan(F) 그리고 maleic anhydride와 메틸기가 치환된 furan 모노머들(2-MF, 3-MF, 2,3-DMF, 2,4-DMF, 3,4-DMF, 2,5-DMF)이 이루는 전하이동착체의 상대적인 반응성과 전하이동 스펙트럼을 해석하였다. 위의 전하이동착체를 Diels-Alder 형태로 가정하여 반경험적 CNDO/2법으로 구한 양자 화학적인 양을 이용하여 얻은 전하이동량의 상대적인 순서는 $F < 3-MF < 2-MF < 2,4-DMF < 2,3-DMF < 3,4-DMF < 2,5-DMF$ 와 같았다. 위의 순서로 전하이동 스펙트럼의 최대흡수파장의 상대적인 위치를 예측하였다. 또한 전하이동량과 반응성 사이의 관계에 대해 논의하였다.

ABSTRACT: CT: The relative reactivity and charge transfer spectra were interpreted for the charge transfer complex of maleic anhydride-furan(F) system and maleic anhydride-methyl substituted furan(2-MF, 3-MF, 2,3-DMF, 2,4-DMF, 3,4-DMF, 2,5-DMF) systems. We have calculated the extend of charge transfer assuming the charge transfer complex of Diels-Alder configuration by semiempirical CNDO/2 method. The relative order of the extend of charge transfer was found to be ; $F < 3-MF < 2-MF < 2,4-DMF < 2,3-DMF < 3,4-DMF < 2,5-DMF$. This order was well correlated with the relative order of the maximum absorption wavelength of charge transfer spectra. We have also discussed relationship between the extend of charge transfer and reactivity.

Keywords: charge transfer complex, CNDO/2, Diels-Alder configuration, reactivity.

서론

두 모노머가 고대로 규칙적인 배열을 가진 교호공중합체의 중합기구를 설명하기 위하여 terminal 모형,¹ penultimate 모형이² 제안되었다. 그러나 교호공중합시 착체를 형성하는 경우 새로운 모형이 필요

하게 된다. 즉 모노머의 극성이 큰 경우 착체를 형성하여 중합이 진행되는데 이를 설명하기 위하여 제안된 모형이 complex-participation 모형이다.³ 이 모형의 반응기구는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이론

즉 전자주개인 모노머 *D*와 전자받개인 모노머 *A*가 착체 *DA*를 형성하여 중합반응이 진행된다. 착체 *DA*를 형성할 때 전자의 이동 즉 전하의 이동이 동반되므로 이를 전하이동착체 (charge transfer complex, CTC or donor-acceptor complex, DAC)라고 할 수 있다. 이러한 CTC에 대한 연구는 Farmer 등에⁴ 의해 maleic anhydride(MAn)-styrene(ST)계, acrylonitrile(AN)-ST계 그리고 fumaronitrile(FN)-ST계에 대해 연구되어졌다. 또한 Ebdon 등에⁵ 의해 MAn-ST계에서 CTC의 역할에 대해서도 연구되었다. 이러한 것 외에도 CTC의 존재가 많이 알려져 있다. Caze 등은 프론티어 분자궤도함수법(frontier orbital)을 이용하여 MAn-vinyl acetate(VAc)의 CTC와 VAc 라디칼 그리고 MAn 라디칼과의 반응성에 대해 보고하였다. Butler 등은⁷ methyl vinyl ether-cyanoethy ene류에 대해 PVCILO법을 이용하여 CTC의 안정화에너지를 계산하여 착체의 기하학적 구조를 예측하였다. 또한 MAn-furan(F)계의 경우도 CTC를 형성한다고 알려져 있다. Kamo 등은⁸ MAn과 F, 2-n ethylfuran(2-MF), 2,5-dimethyl furan(2,5-DMF)가 형성하는 착체가 Diels-Alder 반응에 있어서 중요한 중간체라는 것을 보고하였다. Ragab 등은⁹ MAn과 F, 2-MF, 2,5-DMF의 공중합체 구조와 공중합 반응기구에 있어서 Diels-Alder 부가물의 역할에 대해 보고 하였다. 이와같이 착체 모형에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 미시적인 관점에서 착체관을 취급한 예는 거의 없는 상황이다. Park 등은¹⁰ CTC를 Diels-Alder 형태로 가정하여 전자주개와 전자받개 사이의 전하이동량을 구하여 착체의 반응성과 상관성이 있음을 보고하였다.

이 연구에서는 전자받개로서 maleic anhydride(MAn)와 전자주개인 furan(F), 2-methyl furan(2-MF), 3-methyl furan(3-MF), 2,3-dimethyl furan(2,3-DMF), 2,4-dimethyl furan(2,4-DMF), 2,5-dimethyl furan(2,5-DMF), 그리고 3,4-dimethyl furan(3,4-DMF)들이 Diels-Alder 형태의 CTC를 형성한다는것을 가정하여 전하이동량과 그들 사이의 반응성 그리고 전하이동량과 전하이동 스펙트럼과의 관계에 대해서 논의하고자 한다.

CTC 모형과 전하이동량. 전자주개인 F 유도체와 전자받개인 MAn가 형성하는 Diels-Alder 형태의 전하이동착체는 전보와¹⁰ 동일하게 가정하였다(Fig. 1).

즉 착체의 형성과정은 diene과 dienophile이 멀리 떨어져 있으면 상호작용을 무시할 수 있으나, 두 분자가 서로 접근하면 원자궤도함수가 겹쳐 전하이동이 일어난다. 즉 전자주개인 diene의 반응중심원자인 r, t원자의 p궤도함수가 전자받개인 dienophile의 s, u 원자의 p궤도함수와 겹쳐서 전하이동이 일어나는 비편재화 형태를 CTC라고 가정하였다. 이 때 반응 중심원자 이외의 전자간의 상호작용은 무시한다. 이 때 전하이동량(*dQ*)은 2차 섭동론에 의해 아래의 식으로 표현된다.

$$dQ=2\left[\sum_j^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unocc}} - \sum_k^{\text{unocc}} \sum_j^{\text{occ}}\right] \times \frac{(C_r^j C_s^k r_1 + C_t^j C_u^k r_2 + \dots)^2}{(E_{A_j} - E_{B_k})^2} \quad (1)$$

여기서 C_r^j 등은 *j*번째 분자궤도함수에 있어서 *r* 번째 원자궤도함수의 계수이고, E_{A_j} 는 diene과 dienophile을 각각 분자 *A*, 분자 *B*라고 할때 분자 *A*의

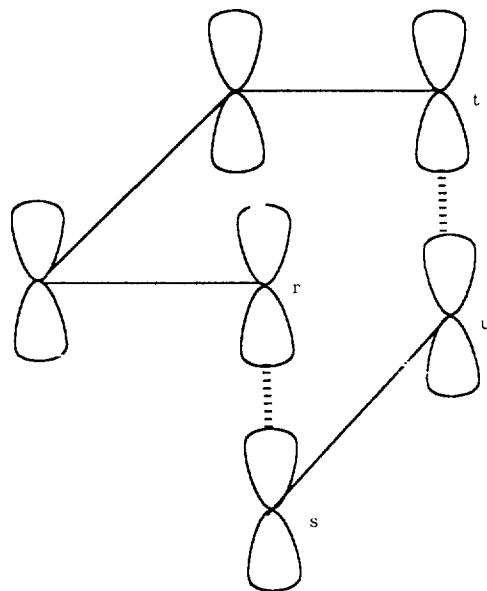


Fig. 1. Model of charge transfer complex.

분자궤도 함수의 에너지를 나타낸다. 그리고 \sum_j^{occ} 와 \sum_k^{unocc} 는 각각 점유궤도함수, 비점유궤도함수의 총합을 나타내고, r 는 분자 A의 r 번째 원자와 분자 B의 s 번째 원자에 있어서 궤도함수들 사이의 σ - σ 형태로 중첩할 때의 공평적분의 크기를 나타낸다. 식 (1)은 Fukui가 제안한 프론티어 궤도함수 이론을 이용하여 즉 반응에 주요 역할을 하는 최고점유 분자궤도함수 (highest occupied molecule orbital, HOMO)와 최저 비점유 분자궤도함수 (lowest unoccupied molecule orbital, LUMO) 만을 고려하여 근사적으로 아래의 식으로 표현할 수 있다.¹¹

$$dQ = 2 \left[\sum_A^{HO} \sum_B^{LU} - \sum_A^{LU} \sum_B^{HO} \right] \times \frac{(C_r^H C_s^L r_1 + C_t^H C_u^L r_2 + \dots)^2}{(E_{A(HO)} - E_{B(LU)})^2} \quad (2)$$

계산. 양자 화학적인 계산은 Pople 등이 제안한

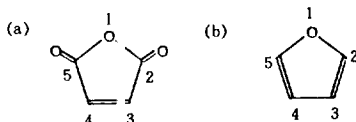
Table 1. Matrix Elements from Atomic Data(eV)

	H	C	O	N
$\frac{1}{2}(I_s + A_s)$	7.176	14.051	19.316	25.390
$\frac{1}{2}(I_p + A_p)$		5.572	7.275	9.111

A: Electron Affinity.
I: Ionization Potential.

Table 2. Atomic Coefficients and HOMO, LUMO Energies of MAn, F, and Its Derivatives

Monomer	Coefficient				Energy(a.u)	
	HOMO		LUMO		HOMO	LUMO
	3	4	3	4		
MAn ^(a)	-0.3439	-0.3439	0.4850	-0.4850	-0.4904	0.0049
	2	5	2	5		
F ^(b)	0.6030	-0.6030	-0.5531	-0.5531	-0.4316	0.1834
2-MF	0.5557	-0.5702	0.5261	0.5003	-0.4038	0.1733
3-MF	0.6140	-0.5584	-0.5685	-0.5111	-0.4204	0.1789
2,3-DMF	0.5170	-0.5363	-0.5375	-0.4605	-0.3937	0.1637
2,4-DMF	-0.5306	0.5909	-0.5088	-0.5184	-0.3964	0.1705
2,5-DMF	0.5383	-0.5383	-0.4936	-0.4936	-0.3810	0.1654
3,4-DMF	-0.5922	0.5922	-0.5383	-0.5383	-0.4151	0.1762



반경험적인 CNDO/2 (complete neglect differential overlap, Version 2) 방법으로 하였으며,¹² 이 때 사용한 파라미터는 Table 1과 같다.

계산에 필요한 좌표는 확장된 MM2인 MM+를 이용하여 Block Diagonal Newton-Raphson 방법으로 최적화 된 것을 이용하였다.

결과 및 고찰

Diels-Alders 형태의 CTC의 반응성과 전하이동 스펙트럼을 설명하기 위하여 각각의 모노머에 대해서 CNDO/2 방법으로 계산해서 얻어진 dienophile(전자받개)인 MAn의 3,4번 위치, diene(전자주개)인 F와 F유도체의 2,5번 위치의 HOMO와 LUMO의 계수와 그들의 에너지 값을 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다.

착체의 안정성, 전자받개인 MAn과 전자주개인 F와 그들 유도체가 이루는 CTC를 Fig. 1의 모형을 적용하면 중합기구는 Scheme 1과 같다.

즉 전자받개(I)와 전자주개(II)가 CTC(III)를 형성하고, 이 CTC가 빛, 열 혹은 개시제가 작용하여 라디칼 혹은 쯔비터 이온을 형성하여 중합이 진행된다 고 할 수 있다. 위의 CTC의 반응성을 설명하기 위하여 Table 2의 자료와 식 (2)를 이용하여 구한 전하

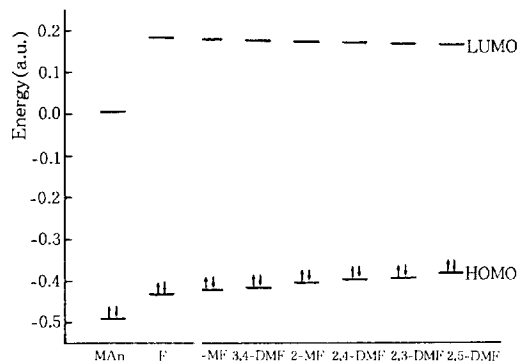
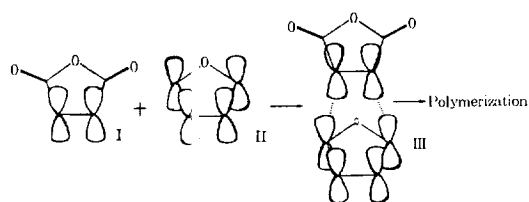


Fig. 2. Energy of MAn, F, and its derivatives.



Scheme 1

이동량의 계산 결과를 Table 3에 나타내었으며, CTC의 특성 해석을 위하여 Ragab 등이 보고한 일부 물질에 대한 CTC의 생성평형상수 (K), 초기공중합속도 (R_p) 값 그리고 전하이동 스펙트라의 최대흡수파장 (λ_{max})을 인용하여 Table 3에 같이 나타내었다.

Table 3을 보면 전하이동량의 상대적인 크기는 다음과 같다.

$F < 3\text{-MF} < 2\text{-MF} < 2,4\text{-DMF} < 2,3\text{-DMF} < 3,4\text{-DMF} < 2,5\text{-DMF}$

F에 메틸기가 치환될수록 전하이동량의 크기가 증가한다는 사실을 알 수 있다. 이는 F에 메틸기가 치환되면 전자주개의 능력이 증가하여 더 안정된 CTC를 형성한다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 특히 2,3-DMF, 2,4-DMF의 경우는 메틸기의 전자공여로 인해 F의 공명 효과가 증가때문에 CTC가 안정해진다는 설명도 가능하다. 3,4-DMF의 경우를 제외하고 전하이동량은 전자주개의 HOMO 에너지(Fig. 2)와 같은 경향성이 있다. 3,4-DMF 경우 경향성에서 벗어나는 이유는 전하이동량이 HOMO 에너지보다는

Table 3. Values of Charge Transfer from MAn, K, R_p and λ_{max}

Monomer	Charge transfer	$K \times 10^{-2^a}$ (liter/mol)	$R_p \times 10^{-4^a}$ (mol/liter · min)	λ_{max}^a (nm)
F	2.9562	3	7.84	284
3-MF	2.9596	-	-	-
2-MF	3.0016	5.8	15.25	380
2,4-DMF	3.0680	-	-	-
2,3-DMF	3.0860	-	-	-
3,4-DMF	3.1258	-	-	-
2,5-DMF	3.1280	2.0	0.56	410

^a From ref. 9.

프론티어 궤도함수 계수의 영향을 크게 받는다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

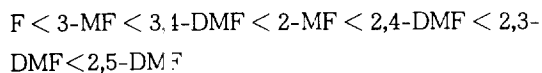
Table 3에서 Ragab 등의 보고에 의하면 K 가 증가할수록 반응성이 증가하는 상관성이 있음을 알 수 있다. F에 메틸기가 1개 치환된 2-MF의 경우 전자주개의 능력이 증가하여 K 는 약 2배 증가하여 더 안정한 CTC를 형성한다. 그리고 R_p 의 값도 2배 증가하여 반응성도 좋아짐을 알 수 있다. 그러나 2,5-DMF의 경우 메틸기가 2개 치환되어 더 안정화되어 K 가 증가하여야 함에도 불구하고 오히려 감소하며 반응성이 감소한다. 이것은 앞에서 논의한 전하이동량과 안정성과의 관계와 부합한다. 이는 입체적인 효과를 고려해야 한다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 즉 F에 2개의 메틸기가 치환된 경우 전자적인 관점에서 보면 전자주개의 능력이 증가하지만 CTC의 형성과정에서 메틸기는 입체적인 장애를 초래한다. 2,5-DMF의 경우 CTC를 형성할 때 입체적 효과가 전자적인 효과보다 우세하게 작용하기 때문에 큰 전하이동량을 보이지만 K 값이 작아진다고 할 수 있다. 이러한 사실들은 CTC의 K 값이 전자적인 효과와 입체적인 효과의 영향을 받는다는 사실로부터¹³ 유추할 수 있다.

전하이동량과 CTC의 안정성에 관해 위에서 논의한 것을 미루어 보아 CTC의 안정성을 설명하기 위해서는 전자적인 효과와 입체적인 효과를 고려해야 함을 알 수 있다. 즉 F에 메틸기가 치환되지 않았거나, 1개 치환된 경우는 입체적인 장애를 받지 않기

때문에 전자적인 효과만을 고려한 전하이동량과 안정성은 서로 경향성이 있음을 예측할 수 있다. 그러나 메틸기가 2개 이상 치환된 경우는 전자적인 효과보다 입체적인 방해가 더 우세하기 때문에 CTC의 안정성은 감소한다. 이러한 사실로 전하이동량만으로 정확하게 CTC의 안정성을 예측한다는 것은 무리가 있음을 그리고 입체적인 효과를 고려해야 함을 알 수 있다.

전하이동 스펙트럼의 해석. 전자주개와 전자받개와의 사이의 전하이동에 의해서 야기되는 전하이동 스펙트럼은 전자주개의 HOMO에서 전자받개의 LUMO로의 전자전이로서 설명되어질 수 있다. 즉 전하이동 스펙트럼은 전자주개의 HOMO 에너지와 전자받개의 LUMO 에너지 차이로 설명할 수 있다.

Fig. 2을 보면 전자주개에 메틸기가 도입됨에 따라 HOMO 에너지 값이 증가됨을 그리고 LUMO 에너지의 값이 감소함을 알 수 있다. 전자주개의 HOMO 에너지의 증가는 전자받개인 MAn의 LUMO 에너지와의 차이를 감소시켜 전하이동 스펙트럼이 장파장 쪽에 위치함을 의미한다. 이것은 MAn과 전자주개인 F와 F 유도체 사이에서 형성되는 전하이동 스펙트럼의 λ_{max} 의 상대적인 크기는 아래와 같이 예측할 수 있게 한다.



이러한 사실은 Ragab 등이⁹ 보고한 결과(Table 3)와 일치한다. 그들은 또한 MAn의 3번 위치에 메틸기가 치환된 citraconic anhydride (CA)는 F와는 전하이동 스펙트럼이 나타나지 않고 중합이 일어나지 않는다고 보고하였다. 이것을 설명하기 위하여 CA에 대해 CNDO/2 계산한 결과 LUMO 에너지의 값이 MAn 보다 높은 0.0088 a.u.임을 알았다. 이는 MAn에 메틸기가 도입됨으로써 전자받개인 CA의 LUMO 에너지가 증가하여 전자주개 (F)에서 전자받개 (CA)로의 전자전이가 어렵다는 것 즉 전하이동 스펙트럼이 생기지 않는 것으로 해석할 수 있다.

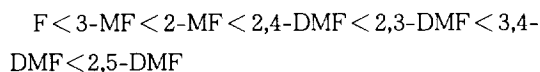
전하이동 스펙트럼의 해석은 정성적인 HOMO, LUMO의 에너지 차이보다는 식(2)로서 구한 정량적

인 전하이동량 즉 반응 위치의 고유치(분자항)와 HOMO, LUMO의 에너지 차이(분모항)를 이용하여 구한 전하이동량과 λ_{max} 사이에 상관성이 좋을 것으로 기대할 수 있다. Table 3을 보면 전하이동량과 λ_{max} 사이에 좋은 병행성이 나타남을 알 수 있다.

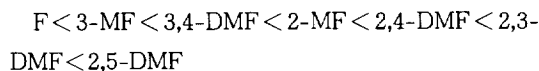
결 론

반경험적인 CNDO/2법을 이용하여 MAn와 F 그리고 F 유도체가 이루는 CTC의 전하이동 스펙트럼과 안정성에 대해 논의하였다.

1. CTC를 Diels-Alder 형태로 가정하여 구한 전하이동량의 크기 순서는 다음과 같았으며 전하이동량이 크면 안정성이 증가하여 공중합이 잘 일어나지만 전하이동량으로 정확한 안정성을 예측하기 위해서는 입체적인 효과를 고려해야함을 알았다.



2. 전하이동 스펙트럼은 전자주개의 HOMO 에너지와 전자받개의 LUMO 에너지 차이로부터 상대적인 최대흡수파장의 상대적인 위치는 아래와 같이 예측할 수 있었고, 전하이동량과 병행성이 있음을 알 수 있었다.



참 고 문 헌

1. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
2. K. Merz, T. Alfrey, and G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.*, **1**, 75 (1946).
3. J. M. G. Cowie, "Comprehensive Polymer Science", ed. by Frs. Allen, vol. 4, part II, p. 381, Pergamon Press, Oxford, 1989.
4. R. G. Farmer, D. J. T. Hill, and J. H. O'Donnell, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 51 (1980).
5. J. R. Ebdon, C. R. Towns, and K. Dodgson, *JMS-REV. Macromol. Chem Phys.*, **C26**, 523(1986).
6. R. Arnaud, C. Caze, and J. Fossey, *J. Macromol.*

- Sci. Chem.*, **A14** 1269 (1980).
7. G. B. Bulter, C. H. Do, and M. M. Zerner, *Macromolecules*, **25**, 1: 58 (1992).
 8. B. Kamo, I. Morita, S. Horie, and S. Furusawa, *Polym. J.*, **6**, 121 (1974).
 9. Y. A. Ragab and G. B. Butler, *J. Polym. Sci. Chem.*, **19**, 1175 (1981).
 10. G. J. Lee, W. S. Kim, and B. K. Park, *Polymer (Korea)*, **18**, 303 (1994).
 11. 박병각, "양자화학", p. 343, 광림사, 서울, 1994.
 12. J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, New York, 1970.
 13. R. Foster, "Organic Charge Transfer Complexes", Academic, London, 1969.