

2-methoxy-1, 2-diphenyl diazoethane의 광화학분해에 관한 연구

韓性彬* · 成大東** · 金奎喆**

Kinetic study of the photolysis of 2-methoxy-1, 2-diphenyl diazoethane

Sung-Bin, Han* · Dae-Dong, Sung*** · Kyu-Chul, Kim***

Abstract

Photochemical decomposition of 2-methoxy-1, 2-diphenyl diazoethane in methanol-acetonitrile binary solvent mixtures gave the O-H insertion, hydrogen-migration and phenyl-migration products to carbene. Kinetic data shows the maximum rate phenomenon at 70% (v/v) methanol content in methanol-acetonitrile binary solvent mixture. From Linear Solvation Energy Relationship by Taft's equation, the decomposition reaction of 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane was affected not only by hydrogen bond acceptor basicity of the solvent, but also the polarity-polarizability ability of solvent a little bit.

I. 서 론

카르벤(Carbene)은 Doering¹⁾에 의하여 반응 중간체로 존재함이 확인된 이래 많은 화학 반응 특히 전자의 스핀상태²⁾와 반응성의 본질³⁾에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 카르벤중 가장 간단한 메틸렌($:CH_2$)의 경우 중심탄소원자에 대하여 σ 궤도(in-plane)에 2개의 비공유전자가 쌍을 이루고 있고 p궤도(out-of-plane)는 비어있는 SP^2 혼성에 가까운 전자

구조를 가지고 있는 단일항 상태(singlet state, 1A_1)와 2개의 비공유전자가 서로 다른 σ 궤도와 p궤도에 각각 같은 방향으로 하나씩 채워져 있는 SP 혼성에 가까운 전자구조를 가지고 있는 삼중항 상태(triplet state, 3B_1)가 존재하며, 바닥상태에서의 $\angle H-C-H$ 간의 결합각은 각각 102° 와 136° 로 구부러져 있는 C_{2v} -대칭을 가지고 있다.⁴⁾ 드물게는 Dooh-대칭을 가지는 직선형의 삼중항 상태의 카르벤도 존재한다.⁵⁾

* 自然科學大學 化學科 副教授

** 東亞大學校 化學科 教授

*** 自然科學大學 化學科 講師

카르벤은 전형적인 전자결핍 화학종으로 C-H, O-H 결합과 같은 단일결합에 대한 삽입반응 (insertion)과 C=C 결합과 같은 불포화결합에 대한 첨가반응에 대하여 주로 연구되고 있다.⁶⁾ 일반적으로 단일항 카르벤은 반응성이 큰 친전자체로서 올레핀에 대하여 협주반응 (concerted reaction)으로 첨가반응이 일어나는 반면에 삼중항 카르벤은 스핀-금지 (spin-forbidden)로 인하여 스핀-반전 (spin-inversion)이 먼저 일어난 후 첨가반응이 일어나는 단계적 반응 (stepwise reaction)으로 진행된다므로 이들의 첨가반응은 주로 입체화학적 방법으로 연구되고 있다.⁷⁾

그러나 단일결합 특히 C-H 결합에 대한 카르벤의 삽입반응은 협주반응에 의한 Doering-Prinzbach 메카니즘⁸⁾과 라디칼 쌍의 결합이 일어나면서 수소 원자가 떨어져 나가는 DeMore-Benson 메카니즘⁹⁾ 등이 알려져 있고, 이외에도 삽입반응 후 분자내 혹은 분자간 전위반응이 일어난다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러므로 C-H 삽입반응에 대한 연구는 반응 선택성에 대한 입체 화학적 연구와 섬광분해장치 (Flash photolysis)를 이용한 Molecular Spectroscopy¹¹⁾, CIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization)¹²⁾ 및 ESR (Electron Spin Resonance Spectrometer)¹³⁾ 등에 의한 분광학적 자료를 이용하여 카르벤의 스핀상태에 대한 다중도와 구조 등을 규명함으로써 좀 더 나은 결과를 얻을 수 있다.

Diazoalkane, diazirine 및 aryldiazoalkane 등을 광분해나 열분해를 시키면 분자내 혹은 분자간 전위반응이 일어날 것으로 예상되므로 diphenyl diazo 화합물인 2-methoxy-1, 2-diphenyl diazoethane을 메탄올-아세트니트릴 이성분 혼합용매계에서 광화학적 분해반응을 시켰을 때의 속도론적 자료로부터 생성된 카

르벤의 스핀상태와 반응메카니즘을 고찰하고자 한다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

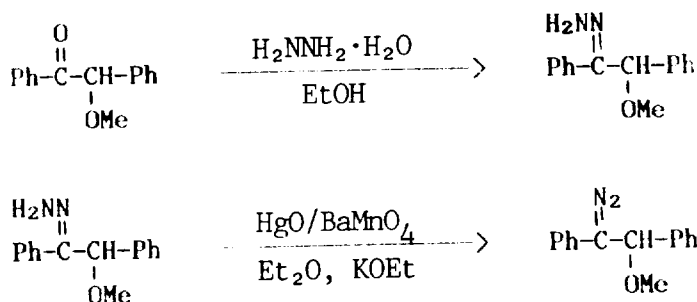
Benzoin methyl ether (Tyoko kasei)와 hydrazine hydrate (Junsei)는 특급 시약을 정제치 않고 사용하였으며, 산화제로 사용되는 산화제2수은 (HgO, yellow)는 HgCl₂나 Hg(NO₃)₂ 수용액에 과량의 알칼리수용액을 가하여 얻어지는 주황색의 침전을 수세, 건조한 후 만들어 사용하였다.¹⁴⁾ 광조사에 사용한 메탄올¹⁵⁾, 아세트 니트릴¹⁶⁾은 각각 문헌의 방법에 따라 정제한 후 molecular sieve (5A)를 넣어 보관하였다.

¹H-NMR 스펙트럼은 JEOL JNM-MH-100형 ¹H-NMR (100MHz) Spectrometer를 사용하였고, 0.5% TMS/CCl₄ 용액을 용매로 사용하여 chemical shift (ppm, δ)를 나타내었다. IR 스펙트럼은 Hitachi 270-30 IR Spectrophotometer를, UV/Vis 스펙트럼은 Kontron Uvikon 860 Spectrophotometer를 사용하였고 GC/MS는 Shimadzu Qp-1000을 사용하였고, TLC plate는 Merck, Kieselgel 60 PF₂₅₄를 사용하였다.

2. 반응기질의 합성

반응기질은 케톤으로부터 Scheme I과 같이 합성하였다.¹⁷⁾

50mL 2구 둥근 플라스크에 benzoin methyl ether 0.35g (1.5mmol)과 hydrazine hydrate 2 mL (40mmol), 무수에탄올 20mL를 넣고 약 8시간 환류시켰다. 반응 도중에 수시로 TLC (pet. Et₂O : Et₂O=1 : 1)로 반응 진행 정도를 확인하였다.



Scheme I

(benzoin methyl ether의 Rf=0.74, 2-methoxy-1, 2-diphenylethane hydrazone의 Rf=0.60) 반응생성물을 실은까지 식힌 후 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거한 후 다시 소량의 에탄올과 증류수를 가한 후 에테르로 3회 반복 추출하여 얻어진 에테르용액을 무수황산나트륨으로 탈수시켰다. 탈수된 에테르용액을 다시 rotary evaporator로 에테르를 제거하여 2-methoxy-1, 2-diphenylethane hydrazone (0.27g)이 얻어졌다. m. p. : 89°C; IR : 3380 cm^{-1} (N-H), 1590 cm^{-1} (C=N); ¹H-NMR : 7.4-7.1 (m, 8H, ArH), 7.0-6.7 (m, 2H, ArH), 5.1 (bs, 2H, -C=NNH₂), 4.9 (s, 1H, -CH), 3.5 (s, 3H, -OCH₃)

합성된 2-methoxy-1, 2-diphenylethane hydrazone 0.23g (1mmol)에 산화제2수는 0.36g (1.7mmol), 무수황산나트륨 0.25g, 무수 에테르 20mL 및 alcoholic KOH 용액 2-3 방울을 가한 후 암실에서 하룻동안 가열없이 교반시켰고, 반응 중간에 수시로 TLC (pet. Et₂O : Et₂O=1 : 1)로 확인하였다. (2-methoxy-1, 2-diphenyl diazoethane의 Rf=0.71) 반응용액을 여과한 후 rotary evaporator를 이용하여 에테르를 제거하여 주홍색의 유분을 얻은 다음 냉동실에 보관하여 고형화된 2-methoxy-1, 2-diphebyl diazoethane (0.15g)이 얻

어졌다. IR : 2050 cm^{-1} (C=N=N⁻); ¹H-NMR : 7.6-7.1 (m, 8H, ArH), 7.1-6.8 (m, 2H, ArH), 5.3 (s, 1H, -CH), 3.5 (s, 3H, -OCH₃); UV/Vis λ_{max} 280nm

3. 광분해속도 측정

테프론 마개가 있는 UV quartz cell에 각 용매 3mL를 넣은 후 질소가스를 통과시켜 용매중에 있는 용존기체들을 탈기(degassing)시킨 후 Peltier cell changer에 넣고 Uvikon Thermo Controller를 이용하여 용매의 온도가 항온이 되게 한다. 이때 반응온도는 각각 20, 25, 30°C로 조절하였다. 반응기질의 농도는 λ_{max} 280nm에서의 흡광도(Abs)가 약 0.8 정도로 조절하여 유사일차반응으로 광분해반응을 시켰다.

광분해반응에 사용된 광원은 10W-UV lamp (253.7nm, Mitsubishi)를 사용하였고, UV cell과 UV lamp간의 조사거리는 20cm로 조절하였다. 반응이 진행됨에 따라 Fig. 1과 같이 반응기질의 λ_{max}에서의 흡광도가 감소하며, 이때 감소되는 정도는 시간에 따라 지수함수적으로 감소하여 유사 일차반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 광조사 시간에 따른 λ_{max}에서의 흡광도의감소 변화 정도를 측정하여 Gugenheim식을 이용하여 광분해 반응 속도상수를

구하였다.¹⁸⁾ 각 반응온도에서의 속도상수로부터 Arrhenius식¹⁹⁾을 이용하여 활성화 파라미터, E_a^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger 를 구하여 Table 1에 수록하였다.

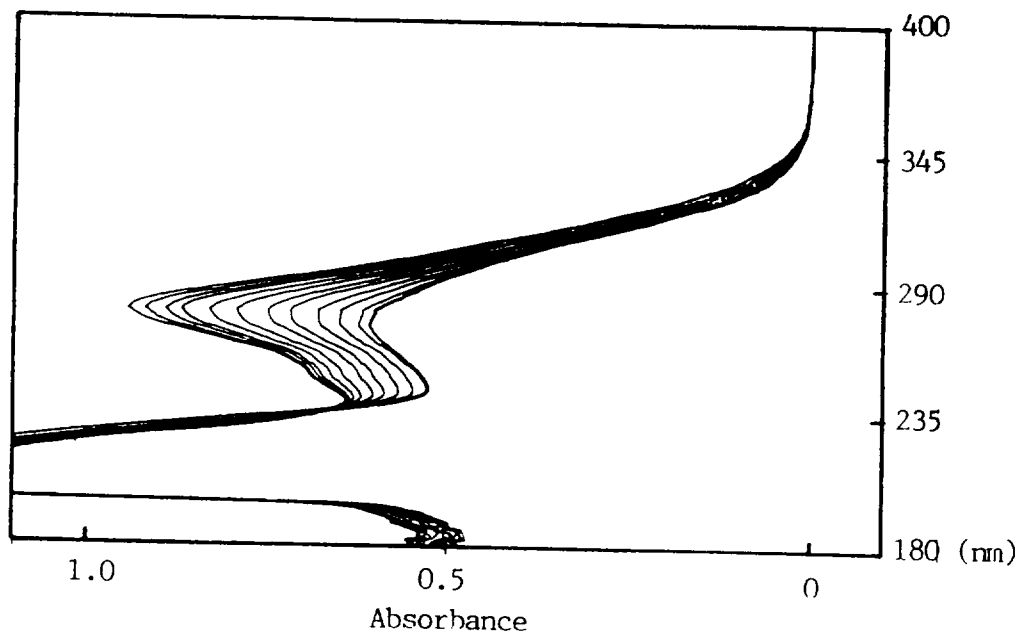


Fig. 1 The spectra of 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane as a function of reaction time in methanol.

Table 1. The pseudo first order rate constants and activation parameters for the decomposition reaction of 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane in various MeOH-MeCN mixtures.

MeOH (v/v) content	temp. (°C)	rate constant ($\times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$)	E_a^\ddagger (Kcal/mol)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
10	20	4.61				
30	20	5.91				
50	20	6.68				
70	20	7.24				
	25	7.93	4.24	3.65	60.5	21.7
	30	9.21				
90	20	7.08				
100	20	6.73				

III. 결과 및 고찰

일반적으로 용액중의 카르벤은 그들의 전자 구조 상태와 용매의 영향에 의하여 유리(free) 카르벤과는 다른 화학적 거동을 한다고 알려져 있다.²⁰ Tomioka²¹ 등에 의하면 페닐기가 치환되어져 있는 diazoalkane을 실온에서 광분해반응을 시키면 수소-이동 생성물과 페닐-이동 생성물이 거의 같은 비율로 생성되지만, 반응온도가 낮을수록 페닐-이동이 잘 일어나는 것은 낮은 에너지 상태인 삼중항 카르벤이 더 안정해지는 것을 의미한다. 그러나 반응온도가 용액의 응고점 이하로 내려가면 오히려 수소-이동이 더 유리하게 반응이 진행되는데 이것은 매우 낮은 온도에서는 수소-이동보다 페닐-이동이 더 많은 입체적 장애를 받기 때문이다.

실온에서 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane을 메탄올 용매중에서 광분해 반응을 시킨 결과²² O-H 삽입 생성물인 1,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-ethane과 수소이동 생성물인 (E)-, (Z)- α -methoxy stilbene, 그리고 페닐-이동 생성물인 2-methoxy-1,1-diphenylethane. O-H 삽입반응 후 페닐-이동이 일어난 2,2-dimethoxy-1,1-diphenylethane이 각각 얻어졌다. 이는 방향족 카르벤을 알코올 속에서 광분해반응을 시킬 때 반응온도가 높을수록 O-H/C-H 삽입 선택성도가 증가하며²³, 방향족 고리에 치환된 치환기의 전자주개 능력이 클수록 O-H/C-H 삽입 선택성도가 증가한다는^{6-c} 사실과 잘 일치한다.

이러한 반응성을 가지고 있는 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane을 등유전성을 가지고 있는 메탄올(D=32.62)과 아세토니트릴(D=36.02) 이성분 혼합용매계에서 광화학 분해

반응을 시켰을 때 혼합용매계의 조성ة 따른 반응성 크기를 알아보기 위하여 메탄올 함량 10~100% (v/v)의 범위에서 광화학 분해반응을 시켰고, 이들의 속도론적 자료로 부터 구한 유사일차 반응 속도상수를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 메탄올 함량이 증가함에 따라 반응속도 상수는 대체로 증가하여 70%에서 최대 속도상수 값을 나타낸 후 80~100%의 범위에서는 약간 감소하는 최대속도현상을 나타내는데 이러한 현상은 등유전성 혼합용매계에서 흔히 나타나는 특수 용매화 효과에 의한 것으로 생각된다. Coplan²⁴과 D'Aprano²⁵ 등에 의하면 메탄올과 아세토니트릴은 등유전 상수의 용매임에도 불구하고 이들의 혼합용매는 여러가지의 물리 화학적 상수값들이 메탄올의 몰 분율에 따라 異常性을 나타내는 것은 메탄올의 함량이 증가함에 따라 메탄올 회합분자의 사슬구조가 아세토니트릴의 첨가에 의해 파괴되어 유리 메탄올 분자의 수가 증가하기 때문인 것으로 알려져 있다.

일반적으로 반응성에 대한 용매효과는 Kamlet-Taft의 분광용매화 에너지 직선 관계식²⁶ (1)으로부터 반응성에 미치는 용매 파라미터들의 기여도를 알 수 있다.

$$\log(k/k_0) = a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (1)$$

여기서 k , k_0 는 반응속도상수, a 는 용매의 수소결합 주개(HBD) 산도 α 에 대한 감도, b 는 용매의 수소결합 받개(HBA) 염기도 β 에 대한 감도이며, s 는 용매의 극성-편극성을 나타내는 π^* 에 대한 감도이다. Lee²⁷ 등에 의하면 α 값과 π^* 값의 합이 최대가 되는 혼합용매계에서 최대속도현상이 나타나는데 이것은 양성자성 용매인 메탄올이 증가함에 따라 α 값이

커져 HBD 효과가 크게 나타나고 동시에 반양성자성 용매인 아세토니트릴이 첨가됨에 따라 극성-편극성 효과도 동시에 커지기 때문이다. Table 2에 의하면 메탄올의 몰 분율이 0.92일

때 $\alpha + \pi^*$ 의 합이 최대가 되는데 이는 메탄올의 조성이 80~90%에서 용매의 수소결합 주계 효과 α 와 용매의 극성-편극성 효과 π^* 가 중요하게 작용하기 때문이다.

Table 2. Solvatochromoc parameter for MeOH-MeCn solvent mixtures at 25°C*

MeOH content (v/v%) (m. f.)	100	90	80	70	60	50	30	10
α	0.868	0.846	0.820	0.796	0.752	0.712	0.614	0.469
π^*	0.630	0.654	0.676	0.688	0.712	0.734	0.762	0.802
$\alpha + \pi^*$	1.498	1.500	1.496	1.484	1.464	1.446	1.376	1.271

* From ref. 27

2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane의 광화학 분해반응 속도상수, $\log k$ 와 Taft의 HBD 척도인 α 에 대한 상관관계와 극성-편극성 효과인 π^* 에 대한 상관관계를 Fig. 2에 함께 나타내었으며, 메탄올 함량에 따른 상관관계를 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계의 α 값이 증가함에 따라 $\log k$ 의 값이 대체로 증가함을 알 수 있는데 이는 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane이 광분해되어 생긴 카르벤의 전자스핀이 삼중항 상태로 안정화되어 있음을 의미한다. 그리고 π^* 값이 증가함에 따라 $\log k$ 의 값이 감소하는 것은 혼합용매의 극성-편극성 효과가 반응성에 크게 영향을 미치지 못함을 의미하는 것으로 생성된 카르벤의 스핀 상태가 바닥상태에서 단일항 상태로 존재하면 좋은 친전자체로 작용하게 되므로 용매의 극성효과가 크게 기여되어야 할 것이다. 본 반응에서는 용매의 극성효과 보다는 HBD효과가 더 크게 작용하

로 생성된 카르벤의 스핀 상태는 바닥상태에 삼중항 상태로 안정화 되어 있음을 암시해 주고 있다. 그러나 Fig. 3에서 메탄올 함량에 따른 $\log k$ 의 변화 경향이 $\alpha + \pi^*$ 값의 증가 경향과 거의 같은 변화 경향을 보여 주고 있으며, 이러한 현상은 바닥상태에서 HBD 산도효과에 의한 카르벤의 삼중항 안정화가 크게 기여하고 있지만 이와 동시에 혼합용매의 극성-편극성 효과도 다소 기여하고 있음을 의미한다. 그러므로 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에서 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane을 광분해 반응을 시켰을 경우 생성된 카르벤의 반응성은 Scheme II와 같이 삼중항 상태와 단일항 상태가 서로 경쟁적인 반응과정을 가질 것으로 생각되며, 이때 단일항 상태에서는 Tomioka²¹⁾와 Pormerantz²⁸⁾ 등에 의해 보고된 바와 같이 알코올 분자에 의한 O-H 삽입반응 생성물과 1,2-수소 이동 생성물이 얻어지며, 삼중항 상태에서부터 페닐-이동 생성물이 얻어지는 반응경로를 예상할 수 있다.

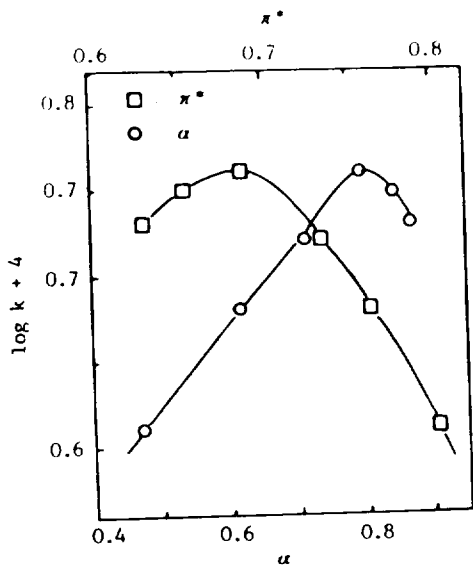


Fig. 2 Correlation of $\log k$ vs. α and π^* for the decomposition of 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane in various MeOH-MeCN mixtures.

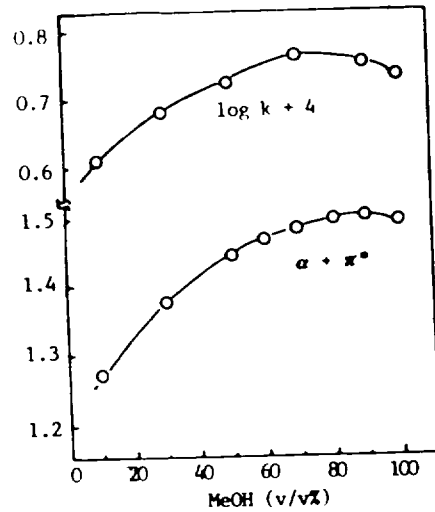
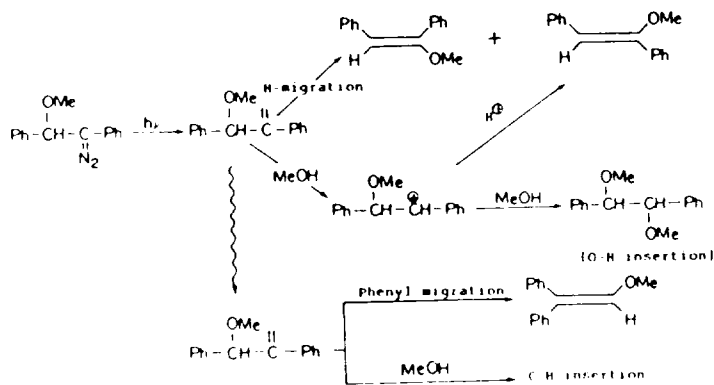


Fig. 3 Correlation between $\log k$ and $\alpha + \pi^*$ value for the decomposition reaction of 2-methoxy-1,2-diphenyl diazoethane in various MeOH-MeCN mixtures.



Scheme II

Reference

- 1) W. von E. Doering and A.K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2162 (1954)
- 2) T. Livinghouse and R.V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6479 (1978)
- 3) M. Jones, Jr., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7469 (1972); S.L. Kammula, H.L. Tracer and M. Jones, Jr., *J. Org. Chem.*, 42, 2931 (1977)
- 4) J. Hine, "Divalent Carbon," Ronald Press, Now York (1964)
- 5) G. Herzner, *Proc. R. Soc.*, London, A262, 291 (1961); G. Herzner and J.W.C. Johns, *ibid.*, 295, 107 (1964)
- 6) For details, See: (a) W. Kirmes, "Carbene Chemistry," 2nd ed., Academic Press, Now York (1971), (b) R.A. Moss and M. Jones, Jr., Eds., "Carbenes," Wiley, New York, Vol. I (1973) and Vol. II (1975) (c) M. Jones, Jr. and R.A. Moss, "Reactive Intermediates," Vol. 3, Wiley, Now York (1984) (d) Curt Wentrup, "Reactive Molecules," Wiley-Interscience, Now York (1984)
- 7) P.S. Skell and R.C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4496 (1956)
- 8) W. Von E. Doering and H. Prinzbach, *Tetrahedron*, 6, 24 (1959)
- 9) W.B. DeMore and S.W. Benson, *Advan, Photochem.*, 2, 219 (1964)
- 10) H. Philip and J. Keating, *Tetrahedron Lett.*, p.523 (1961); H. Philip, M.K. Lowery and J. Havel, *ibid.* p.3957 (1964)
- 11) G. Herzberg, "The Spectra and Structures of Simple Free Radicals," Cornell University Press, Ithaca, New York (1971)
- 12) G.L. Closs and A.D. Trifunace, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4554 (1969)
- 13) R. Kaptein, *Adv. Free-Radical Chem.*, 5, 319 (1975)
- 14) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. ed., Vol. 15, p.161, Wiley, Now York (1981)
- 15) E.C. Ever, and A.G. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1739 (1951)
- 16) G.J. Janz and S.S. Danylik, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3846 (1959)
- 17) W.R. Bamford and T.S. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.*, 4735 (1952)
- 18) E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 2, 538 (1926)
- 19) S. Arrhenius, *Zeit. Phys. Chem.*, 4, 226 (1889)
- 20) G.A. Russell and D.G. Hendy, *J. Org. Chem.*, 28, 1933 (1963)
- 21) H. Tomioka, H. Ueda, S. Kondo and Y. Izawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7817 (1980)
- 22) T.S. Uhm, *et al.*, *Bull. Basic Science Research Institute, Dong-A Univ.*, 6, 35 (1989)
- 23) H. Tomioka, S. Suzuki and Y. Izawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3156 (1982)
- 24) M.A. Coplan and R.M. Fouss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1181 (1964)

-
- 25) A. D'Aprano, M. Goffardi and R. Triolo, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 72, 79 (1976)
- 26) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud and R. W. Taft, *J. Chem. Soc.*, 98, 377 (1976)
- 27) I. Lee, B. S. Lee, I. S. Koo and S. C. Shon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 4, 189 (1983)
- 28) M. Pomerantz and T. H. Withrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5977 (1973)