

Propellane 분자들의 안정성 특성에 대한 고찰

신채수¹, 손문기^{1*}

서울특별시 관악구 관악로 1, 서울대학교 자연과학대학 화학부, 151-742

E-mail: crane_19@snu.ac.kr

이 연구에서는 다양한 유기 반응에 등장하는 propellane의 흥미로운 안정성 특성을 이해하기 위해 시뮬레이션을 통해 접근하였다. [1.1.1]propellane은 ring strain이 비교적 약한 [2.2.2]propellane보다도 안정적이다. EDISON에 업로드 되어있는 GAMESS 패키지 및 wxMacmolplt을 활용하여 이러한 현상에 대해 이론적 연구를 진행하였다. 이를 통해 실제로 보고된 이례적인 안정성을 여러 종류의 propellane 분자에 대한 시뮬레이션 결과 비교를 통해서도 확인하였으며, 분자오비탈 모양과 같은 정성적인 시뮬레이션 결과뿐만 아니라 계산된 에너지준위 간격, 진동자 강도 등의 정량적인 수치들 역시 이러한 안정성과 합치하는 결과를 보였다.

서론

화학 연구에 있어서 반응과 그 과정에 등장하는 물질을 이해하는 것은 중요하며, 그러한 이해는 분자에 대한 지식에서 비롯된다. 따라서 연구 영역을 넓히고 이해의 시야를 개척하기 위하여 보편적인 지식으로 이해하기 힘든 분자를 탐구하는 것은 중요하다. 이러한 탐구의 대상으로 propellane 분자를 지목해볼 수 있다.

탄소 수가 가장 적은 propellane인 [1.1.1]propellane은 현재 라디칼 첨가반응, 고분자 중합반응 등의 다양한 유기반응을 일으키는 것이 보고되어 있다.^{1, 2, 3} 이 분자는 탄소 수가 적어 ring strain을 받는 다른 propellane 분자들과 비교했을 때 특이한 점이 나타난다. 고리의 탄소 수가 증가하면서 상대적으로 분자의 ring strain이 완화되었음에도 불구하고 다른 propellane의 안정성이 [1.1.1]propellane에 비해 부족하다는 것이 알려져 있으며, 이러한 [1.1.1]propellane 분자의 이례적인 안정성은 아직 완전히 설명되지 못하고 있다.⁴

따라서 이번 연구에서는 여러 propellane 분자

에 대한 시뮬레이션을 통해 이론적 설명을 전개할 것이다. 탄소 수가 적어 ring strain을 받는 다른 propellane 분자 중 대표로 [2.2.2]propellane을 선택하여, 시뮬레이션 결과를 비교하여 [1.1.1]propellane 분자의 이례적인 안정성에 대해 고찰할 것이다.

이론 및 계산방법

기존에는 [1.1.1]propellane 분자가 이온화 및 파괴를 통해 다른 분자로 변화해가는 과정, 주변부 탄소-중양 탄소 결합이 파괴되는 과정이 주로 연구의 대상이었다.^{5, 6} 빛의 존재 하에서 다른 물질과 일으키는 반응, 열에 의해 분자가 변화하는 과정 역시 보고되었다.^{7, 8} 이상의 연구에서는 주로 해당 분자가 일으키는 반응에 주목하였으나, 이 연구에서는 분자들의 자체적인 안정성을 견주는 것이 목적이므로 propellane 분자의 분자오비탈 및 에너지 준위의 관점에서 접근하였다.

먼저 대조군으로 두 종류의 분자를 선택하였다. 일단 [1.1.1]propellane처럼 탄소 수가 적

어 ring strain이 있는 propellane 분자들 중에서 대칭성이 같은 [2.2.2]propellane 분자를 하나로 선택하였으며, 정상적인 탄소간 결합과의 비교를 위해 ring strain이 위의 두 분자에 비해 매우 약한 [3.3.3]propellane 분자를 또 다른 하나로 선택하였다. 이들 세 분자의 안정성 비교를 위해 각각의 분자를 하트리-폭 방법으로 시뮬레이션 후 비교하였다. 먼저 optimization 계산을 수행한 후 HOMO, LUMO를 관찰하였다. 다음으로 이 최적화된 구조를 활용하여 single point 계산 및 CIS(singly excited configuration interaction) optimization 계산을 진행하여 직접적인 들뜸에너지를 보다 정확히 구하였다. 또한

$$f_{12} = \frac{2m_e}{3\hbar^2} (E_2 - E_1) |\langle \psi_1 | \hat{r} | \psi_2 \rangle|^2$$

와 같은 식으로 계산되는 진동자 강도를 이용하여 광학적 안정성을 관찰하고, 이를 토대로 분자의 안정성을 비교하였다.

모든 양자계산은 EDISON에 업로드 되어있는 GAMESS 패키지를 이용하였다.^{9, 10} Basis Set으로 6-311++G를 주로 사용하였으며, 몇몇 경우는 MINI를 사용하였다. 분자오비탈 및 분자의 가시화는 wxMacmolplt를 통하여 진행하였다.¹¹

결론 및 토의

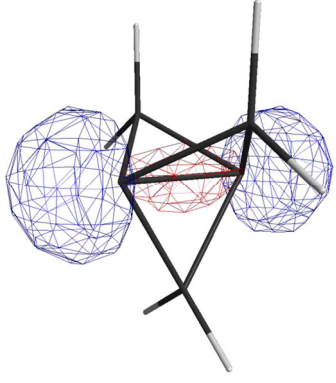
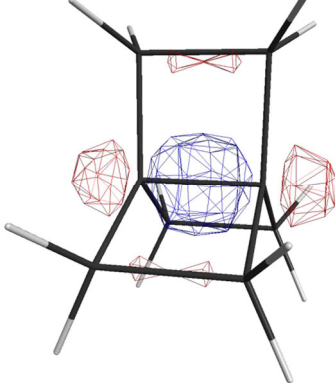
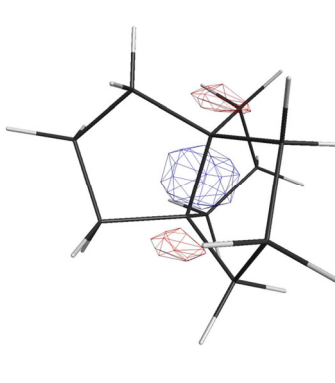
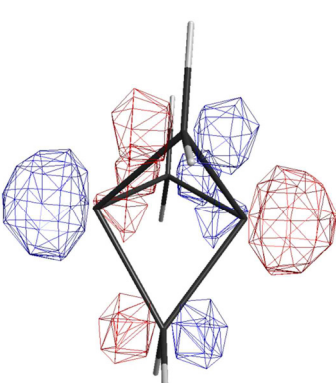
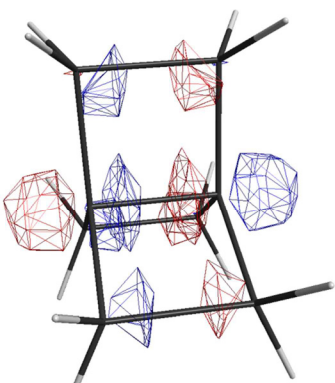
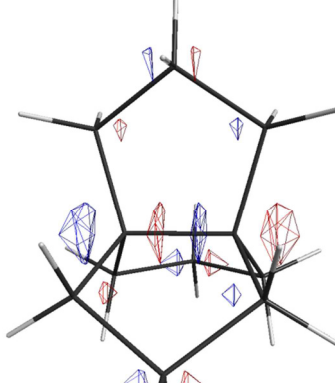


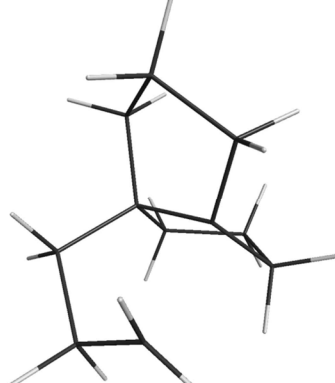
위의 계산방법에 따라 시뮬레이션한 결과를 정리하면 아래의 표와 같다. 각각의 분자에 따라 같은 열에 모아 정리했으며, 분석에 의미 있게 쓰인 요소들은 행으로 구분하였다. 모든 분자 모형은 wire frame으로 나타내었으며, 이들에게 검정색과 회색은 각각 탄소와 수소를 의미한다.

표 1. [1,1,1] propellane, [2,2,2] propellane, [3,3,3] propellane 분자를 시뮬레이션한 결과의

정리. 에너지준위 관련 값들의 단위는 모두 eV로 나타내었다. 진동자 강도는 바닥 상태에서 첫 번째 들뜬 상태로 이동하는 과정에 대한 값이다. 각 분자의 HOMO는 6-311++G, LUMO는 MINI Basis Set에서 optimization 계산을 한 결과이다. CIS 계산은 6-311++G를 이용한 결과로부터 시작했으며, 그 중 [2.2.2]propellane 분자에 대한 계산은 189번째 단계에서 멈추어 시뮬레이션이 완료되지 못하였다.

보고된 대로 빛 또는 열에 의해 분자가 파괴되는 과정을 살피기 위해, 먼저 각 분자들의 LUMO를 살펴보았다. 그 결과 [2.2.2]propellane에서 네 개의 모든 중앙 결합을 수직으로 자르는, 다른 분자에서는 발견되지 않는 마디가 존재하는 것을 알 수 있다. HOMO-LUMO 에너지 간격 역시 [2.2.2]propellane보다 [1.1.1]propellane이 0.5 eV 더 넓으며, 따라서 [1.1.1]propellane은 더 큰 에너지를 받아도 전자가 제 준위를 유지한다고 볼 수 있다. 이러한 이유로 더 심한 ring strain에도 불구하고 [1.1.1]propellane이 [2.2.2]propellane보다 안정하다고 설명할 수 있다.

좀더 정확한 비교를 위해 CIS 계산을 통하여 바닥 상태와 첫 번째 들뜬 상태 사이의 에너지 간격을 비교해도 [1.1.1]propellane이 [2.2.2]propellane보다 에너지 간격이 0.43 eV 더 넓은 것을 확인할 수 있다. 전자 이동 과정이 일어날 확률 역시 좀더 정량적으로 확인해보기 위해 바닥 상태와 첫 번째 들뜬 상태 사이에 대한 진동자 강도의 값을 비교해도 이를 뒷받침하는 결과를 보인다. 두 상태간 전자 이동이 [1.1.1]propellane에서는 다른 분자들과는 다르게 금지되어 있지만, [2.2.2]propellane에서는 [3.3.3]propellane보다 이동이 쉽다. 이것 역시 [1.1.1]propellane의 특이한 안정성과 [2.2.2]propellane의 불안정성을 설명할 수 있다.

시뮬레이션 결과	[1.1.1]propellane	[2.2.2]propellane	[3.3.3]propellane
중앙 탄소간 오비탈 (HOMO)			
중앙 탄소간 오비탈 (LUMO)			
$E_{LUMO} - E_{HOMO}$	11.5	11.0	12.9
$E_1 - E_0$	7.56	7.13	9.35
진동자 강도	0.000000	0.025664	0.007783
CIS optimization			

CIS optimization 계산 결과 역시 이와 비슷한 결과를 보인다. [1.1.1]propellane은 처음 최적화된 분자 구조로부터 큰 변화가 없다. 하지만 [2.2.2]propellane은 중앙 탄소간 결합이 끊어지고 두 탄소간 거리가 멀어지도록 구조가 변화하였다. 반면에 [3.3.3]propellane은 중앙 탄소간 결합은 온전한 데에 비해 주변부 탄소와 형성한 결합이 파괴되며 고리가 열리도록 구조가 변화하였다. 따라서 [1.1.1]propellane은 구조를 비교적 잘 유지하며, [2.2.2]propellane은 다른 propellane보다 쉽게 중앙 탄소간 결합이 파괴된다는 것을 알 수 있다.

결론

위의 결과로부터 [1.1.1]propellane의 독특한 안정성 및 [2.2.2]propellane의 불안정성을 확인할 수 있었다. LUMO의 모양으로도 안정성을 판단할 수 있었다. 두 분자의 HOMO-LUMO 에너지 간격, 들뜸에너지도 [1.1.1]propellane에서 더 크게 나타났으며, 진동자 강도 역시 [2.2.2]propellane이 들뜬 상태로 더 잘 옮겨간다는 것을 보여주었다.

추후 이러한 결과를 보강하고, 대상이 된 propellane 분자 및 이와 유사한 작용기가 일으키는 반응을 연구 대상으로 삼을 수 있다. 이들이 일으키는 반응에까지 범위가 확장되고 세부적인 메커니즘이 밝혀진다면, 다양한 유기 반응을 연구하는 데에 유용하게 활용될 것이다.

감사의 글

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구(No. NRF-2012-M3C1A6035357)로부터 작성되었다.

참고문헌

1. Wiberg, K. B.; Waddell, S. T. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 2194-2216.
2. McGarry, P. C.; Scaiano, J. C. Can. J. Chem. 1998, 76, 1474-1489.
3. Kaszynski, P.; Michl, J. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5225-5226.
4. Michl, J.; Radziszewski, G. J.; Downing, J. W.; Wiberg, K. B.; Walker, F. H.; Miller, R. D.; Kovacic, P.; Jawdosiuik, M.; Bonačić-Koutecký, V. Pure & Appl. Chem. 1983, 55, 315-321.
5. Müller, B. C. Radiolysis of [1.1.1]Propellane and of Aziridines: Fate of Their Molecular Ions; St. Paul Press: Freiburg, Switzerland, 2000; p 29-108.
6. Müller, B.; Bally, T.; Pappas, R.; Williams, F. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 14649-14660.
7. Lee, W. B.; Oh, D. W. Bull. Korean Chem. Soc. 1999, 20, 629-630.
8. Wiberg, K. B.; Walker, F. H. J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5239-5240.
9. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuls, M.; Montgomery, J. A. J. Comput. Chem. 1993, 14, 1347-1363.
10. Gordon, M. S.; Schmidt, M. W. Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2005; p 1167-1189.
11. Bode, B. M.; Gordon, M. S. J. Mol. Graphics Mod. 1998, 16, 133-138.