

양자 계산을 이용한 haloalkane 의 halogen 제거 반응 메커니즘 연구

차용준, 김연준[†], 김우연^{*}

대전광역시 유성구 대학로 291, KAIST 화학과, 305-701

E-mail: chayongjun@kaist.ac.kr yj11@kaist.ac.kr[†] wooyoun@kaist.ac.kr^{*}

초록: 메탄을 용매 내에서 1,2-dichloroethane ($C_2H_4Cl_2$)의 photo-induced halogen elimination 과정을 계산화학적 방법으로 분석하였다. 특히 실험적 방법으로 분석이 까다로운 중간체 및 반응 메커니즘 분석에 집중하였다. DFT ($\omega B97XD / aug-cc-pVTZ$) 계산을 기반으로 진행하였으며, 추가적인 분석을 위해 중간체 샘플링 프로그램이 사용되었다. 그 결과 $C_2H_4I_2$ 반응계와 유사하게 bridged 형태의 중간체가 생성되는 것을 확인하였다. 또한 반응물, 생성물, 중간체 2개 및 transition states 2개로 구성된 반응 메커니즘을 밝혀내었다.

서론

$C_2H_4X_2$ 및 $C_2F_4X_2$ ($X = Cl, Br, I$) 등의 haloalkane 분자는 photo-induced halogen elimination 과정을 통해 C_2H_4 (C_2F_4)와 X_2 로 분해된다. 이 과정은 매우 빠르게 진행되기에 반응 중간체를 검증하려면 ultrafast electron diffraction (UED) 등의 특수한 실험을 진행해야 한다^[1]. 본 연구에서는 기존 실험의 결과를 검증하고 보완하기 위해 계산화학적 방법을 사용하였다. 특히 $C_2H_4Cl_2$ 의 메탄을 용매 내 반응에 대해 집중하였다. 유사한 반응계를 연구한 기존 논문^[2-4]과 비교해 중간체 및 반응 메커니즘에 차이가 있는지 확인하고자 하였다.

이론 및 계산방법

본 연구에서는 Gaussian09를 이용하여 DFT 계산을 수행하였다. 구조 최적화 DFT 계산에는 $\omega B97XD$ functional과 $aug-cc-pVTZ$ basis set을 사용하였다. Solvation model로 integral

equation formalism polarizable continuum model (IEFPCM)을 사용하였다 (methanol, $\epsilon = 32.613$)^[5]. Transition state를 확인하기 위해 QST2 method 및 transition state optimization method를 사용하였다. 이후 intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation을 진행하였다.

본 반응의 중간체 및 중간체의 conformers를 파악하기 위해 EDISON 프로그램인 'Monte Carlo basin-hopping을 이용한 화학 반응의 중간체 샘플링 프로그램'을 사용하였다.

결과 및 논의

중간체 탐색 과정에서 반응물과 생성물을 제외하고 총 3종의 중간체가 발견되었다. 이후 DFT 구조 최적화 계산을 진행하여 총 2종의 안정한 중간체를 얻었다 (Figure 1, Table 1). QST2 method 및 transition state optimization calculation을 통해 반응물-중간체1-중간체2-생성물로 이어지는 과정 사이의 transition states를 확인하였다. 이후 IRC calculation을 통해

transition state의 합리성을 입증하였다.

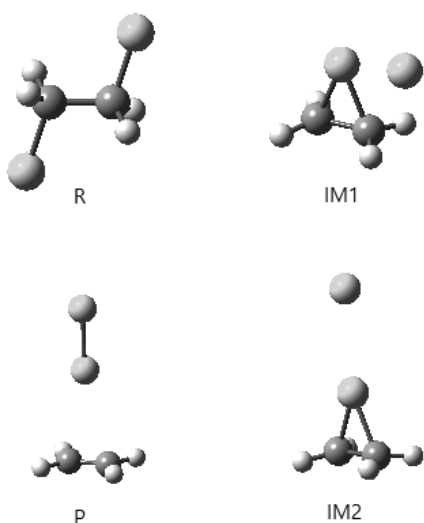


Figure 1 (왼쪽 위부터 시계 방향으로) 반응물 (R) 중간체 1 (IM1) 중간체 2 (IM2) 생성물 (P)

	상대적 에너지 (R 기준, kcal/mol)
R	0
IM1	49.08
IM2	50.61
P	47.59

Table 1. 반응물 / 중간체 / 생성물의 에너지

최종적으로 전체 반응 경로를 구할 수 있었다 (Figure 2). 반응물 R에서 transition state TS1까지의 energy barrier가 61.5 kcal/mol로 반응 전체의 진행을 결정하는 중요한 단계임을 확인하였다. 이는 halogen 제거 반응이 photo-induced 반응이므로 반응 초기에 충분한 에너지를 받아 Cl atom이 떨어져 시작되는 기존의 메커니즘과 일치하는 결과이다.

중간체가 bridged 형태를 보이는 것도 본 연구를 통해 확인되었다 (Table 2). 유사한 반응체인 $C_2F_4Cl_2$ (non-bridged) 및 $C_2H_4I_2$ (bridged)와 비교해보면 반응물 (H or F / Cl or

Br or I) 및 용매에 모두 민감하게 반응하는 것으로 추정된다. 본 연구를 다양한 용매와 반응물로 확장시켜 추가적인 분석이 필요하다.

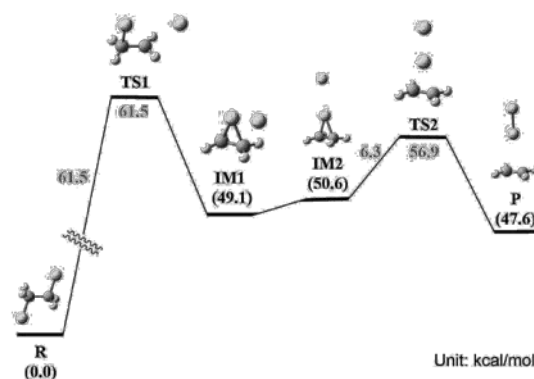


Figure 2 $C_2H_4Cl_2$ 반응 경로

	IM1	IM2
C-C	1.4484 Å	1.4397 Å
C-Cl-C	45.6005°	44.9324°
C-Cl	1.8688 Å	1.8838 Å
Cl-Cl	3.7741 Å	2.9855 Å

Table 2. 중간체 1, 2 (bridged)의 구조

결론

본 연구에서는 haloalkane의 halogen 제거 반응 중 메탄올 용매 내에서 $C_2H_4Cl_2$ 의 반응 메커니즘에 대해 상세히 분석하였다. 그 결과 bridged 구조의 중간체를 포함한 반응 경로를 찾을 수 있었다. 또한 반응물에서 TS1으로 진행할 때 높은 reaction energy barrier가 존재함을 확인하였다.

향후 연구에서는 TS1의 reaction energy barrier가 높은 이유에 대해 추가적으로 분석할 것이다. 또한 다른 용매 내에서 반응 메커니즘 변화를 연구하여 본 연구를 확장시켜 나갈 예정이다.

감사의 글

본 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의
재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허
브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임
(NRF-2011-0020576)

참고문헌

- [1] H. Ihee et al., *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 4087
- [2] J. Kim et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 2713
- [3] <http://gaussian.com/scrf/?tabid=7> Gaussian 프로
그램 웹사이트