

반경험적 분자궤도함수 계산법에 의한 π -비결합 및 σ -컨쥬게이션 상호작용에 관한 연구¹

李益春¹ · 全容求 · 梁奇烈 · 金旺起*

仁荷大學校 理科學科 化學科

*全南大學校 師範大學 科學教育科

(1982. 1. 7 접수)

Semi-Empirical MO Calculations on π -Nonbonded and σ -Conjugative Interactions¹

Ikchoon Lee¹, Young Gu Cheun, Kiyull Yang and Wang Ki Kim*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

*Department of Science Education, Chonnam National University, Kwang Ju 500, Korea

(Received Jan. 7, 1982)

요 약. n -부탄, n -부틸 라디칼, 그리고 테트라메틸렌 디라디칼(3 중항)의 여러 기하학적 구조에 관하여 STO-3G 방법으로 얻은 고유값 및 고유함수 성질들을 반경험적인 MO 계산으로 얻은 결과와 비교하여 보기 위하여 EHT, CNDO/2, MINDO/3, 그리고 MNDO 계산을 수행하였다. 그 결과 n -부탄의 여러 형태에 대한 안정성 순서는 모든 방법에서 같았으며 일전자에너지항에 의존하였고 π -오비탈에너지 변화는 반경험적 계산에서 훨씬 중요함을 알았다. $(n-\sigma^*)_{trans}$ 에서 $(n-\sigma^*)_{cis}$ 로 구조가 바뀔때 수반되는 hyperconjugation 에너지 변화는 EHT, CNDO/2, MINDO/3 계산에서 작게 계산된 반면에 MNDO 계산에서는 크게 계산되었다. 주로 $(n-\sigma^*)_{trans}$ 의 구조에 수반되는 매우 큰 핵간 반발에너지 때문에 $(n-\sigma^*)_{trans}$ 는 알짜 불안정화 효과를 나타내었다. Through-space 상호작용으로 디라디칼의 n_1 및 n_2 오비탈간의 에너지 차이 ΔE_{sp} 및 $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{av}$ 를 작게함을 알았다: through-space 상호작용은 through-bond 상호작용과 반대의 효과를 나타내었다. 비교적 심하지 않은 NDO 근사를 사용한 MNDO법에서는 이러한 에너지 차이가 작아지는 효과가 확대되어 나타났다. 특히 $\sigma-\sigma^*$ 및 $n-\sigma^*$ 상호작용이 수반되는 경우에는 일반적으로 반경험적 방법으로 계산한 오비탈 성질들은 STO-3G 방법으로 계산한 결과와 만족스럽게 일치 하였으나 고유값에 관여된 성질들은 만족스럽지 못함을 알았다.

ABSTRACT. Semi-empirical MO calculations, EHT, CNDO/2, MINDO/3, and MNDO methods, were performed on various geometries of n -butane, n -alkyl radical and tetramethylene diradical (triplet) in order to compare eigenvalue and eigenvector properties with those obtained by STO-3G method. All methods predicted the same relative order of stabilities of various geometries for n -butane; geometrical preferences were found to be dominated by one-electron factor, π -orbital energy changes being more important in the semi-empirical methods. The hyperconjugative energy changes accompanying structural changes from $(n-\sigma^*)_{trans}$ to $(n-\sigma^*)_{cis}$ were underestimated in the EHT, CNDO/2 and MINDO/3, whereas those were overestimated in the MNDO.

The net destabilizing effect of $(n-\sigma^*)_{trans}$ structure was mainly due to the large internuclear energy involved in the structure. Through-space interaction between n_1 and n_2 orbitals of diradical caused energy gap narrowing of ΔE_{sp} and $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{av}$; through-space interaction had opposing effect to that of through-bond interaction. Due to the less severe neglect of differential overlaps in the MNDO, this energy gap narrowing effect appeared amplified in the MNDO. In general orbital properties were found to be reproduced satisfactorily, but eigenvalue properties were not, in all the semi-empirical methods especially when $\sigma-\sigma^*$ and $n-\sigma^*$ interactions were involved.

1. 서 론

분자형태의 안정성과 그 요인을 검토하기 위하여 π -비결합 상호작용, through-bond 그리고 through-space interaction에 대한 분자궤도론적인 연구가 널리 진행되어 오고 있다². 이러한 연구를 위한 한가지 방법은 형태변화에 따르는 Hartree-Fock 전체에너지 변화 (ΔE_T)를 살펴보는 것으로서 이것은 일전자에너지항, $2\sum\epsilon_i$, 과 입체인자항, $V_{ns}-V_{es}$, 의 변화로 나누어 검토된다. 우리는 간단한 포화탄화수소(탄소수=3~5)와 그들의 라디칼 및 디라디칼, 그리고 고립전자쌍을 포함하는 분자들(아민류)에 대한 *ab initio* (STO-3G) 계산³ 결과로서 π -비결합 상호작용과, 몇가지 분자를 제외하고는 through-bond interaction이 중요함을 밝혔으며 hyperconjugative interaction으로서는 $(\sigma-\sigma^*)_{trans}$ 및 $(n-\sigma^*)_{trans}$ 안정화효과가 각각 $(\sigma-\sigma^*)_{cis}$ 및 $(n-\sigma^*)_{cis}$ 효과보다 큼을 보였다. 이러한 π 및 σ -conjugation 효과는 Hartree-Fock 에너지식에서 주로 일전자 에너지항에 반영 되어지고⁴ 이로부터 확인할 수 있다. 그러나 일전자에너지항 못지 않게 입체인자항도 분자의 안정성에 크게 기여할 수 있다. 즉 라디칼이나 아민에서 $n-\sigma^*$ 안정화 상호작용이 더 큰 $(n-\sigma^*)_{trans}$ 구조가 전체에너지에 대해서는 걸보기에 오히려 불안정화 효과를 주게 되는것을 보아 왔으며, 이것은 핵간 반발에너지가 *cis* 구조 일때보다 *trans* 구조일 때 더 크기 때문임을 밝힌 바있다. 또한 디라디칼 계에 대해서는 두개의 말단 비결합궤도함수 n_1 및 n_2 가 공통된 하나의 반결합 궤도함수 (σ^*)와 상호작용을 일으키며 반대칭조합 궤도함수,

$n_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 - n_2)$ 가 대칭조합 궤도함수, $n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 + n_2)$ 보다 낮은 에너지 준위를 점유할 수도 있다⁵는 것을 알았으며 이것은 또한 간단한 orbital pattern을 이용하여 예측할 수 있었다.

본 연구에서는 이러한 고찰 결과들을 토대로 n -부탄, n -부틸 라디칼, 그리고 메트라메틸렌 디라디칼에 대하여 여러가지 반경험적 분자궤도함수 계산을 실시하고 전보에서 논의한 여러 효과들이 계산 방법에 따라 어떻게 달라지는가를 비교 검토하고자 한다.

2. 계 산

사용된 계산법들은 EHT, CNDO/2, MINDO/3⁶, 그리고 MNDO⁷이며 모두 QCPE에서 얻은 프로그램을 써서 계산하였다. 분자의 기하학적 변수들은 모두 표준값⁸을 사용하였고 말단 라디칼 탄소에 대해서 메틸렌기의 결합각, $\angle HCH$ 는 Borden과 Davidson⁹이 사용한 값 116.4° 와 또 탄소골격 평면에 대해 22° 로 피라미드화한 값을 사용하였다. 메틸기나 메틸렌기 중에서 탄소골격 평면에 각각 상하로 위치한 2개의 수소를 하나의 π 궤도함수로 생각하여 메틸기나 메틸렌기를 90° 씩 강체 회전 했을때 만들어 지는 $(n\pi/m)$ 구조들 및 표기 방법은 전보들과 동일하다. 즉 이중결합으로 본 메틸렌기의 수소들과 중앙탄소에 붙은 메틸렌기의 수소들간에 $(5\pi/5)$ 구조를 만들때는 (90), $(4\pi/4)$ 구조를 만들때는 (-90) 으로 하고 메틸기 중의 하나의 수소나 라디칼 lobe가 탄소골격 평면에 수직인 메를 (0)으로 하였다.

Table 1. Relative energies (in kcal/mol) and overlap populations for various geometries of *n*-butane.
(a) Calculated by EHT and CNDO/2 methods.

Conformer	Composite π -structure	EHT	CNDO/2			
		ΔE_T	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}	P_{ij}^{π}
(90, 90)	$2 \times (5\pi/5)$	0.0	0.0	0.0	0.0	$2 \times (0.0002)$
(90, 0)	$(5\pi/5)$	1.5	1.2	1.4	7.8	0.0002
(0, 0)	...	2.9	2.5	3.1	15.5	...
(90, -90)	$(5\pi/5)$ $(4\pi/4)$	3.0	2.5	2.9	15.5	0.0002 -0.0131
(-90, 0)	$(4\pi/4)$	4.4	3.7	4.5	23.2	-0.0131
(-90, -90)	$2 \times (4\pi/4)$	5.9	4.9	5.7	30.9	$2 \times (-0.0131)$

(b) Calculated by MINDO/3 and MNDO methods.

Conformer	MINDO/3			MNDO		
	ΔE_T	$2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}
(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(90, 0)	0.7	0.6	4.9	0.8	0.5	5.2
(0, 0)	1.4	1.3	9.8	1.7	0.9	10.5
(90, -90)	1.4	1.3	9.7	1.7	0.9	10.4
(-90, 0)	2.1	1.9	14.6	2.5	1.4	15.6
(-90, -90)	2.9	2.5	19.4	3.3	1.8	20.8

Table 2. Relative π - and σ -one electron energies and repulsion energies (in kcal/mol) obtained by various methods.

Methods	Conformer	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}	ΔV_{nn}
EHT	(90, 90)	0.0	0.0	—	—
	(-90, 90)	1.2	1.8	—	—
	(-90, -90)	2.4	3.5	—	—
CNDO/2	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(-90, 90)	1.3	1.6	15.9	15.5
	(-90, -90)	2.6	3.1	31.7	30.9
MINDO/3	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(-90, 90)	0.9	0.4	9.6	9.7
	(-90, -90)	1.8	0.7	19.0	19.4
MNDO	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(-90, 90)	0.5	0.4	9.6	10.4
	(-90, -90)	0.9	0.9	19.3	10.8
STO-3G	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(-90, 90)	3.4	10.1	29.8	20.0
	(-90, -90)	6.7	20.3	59.6	39.9

3. 결과 및 고찰

n-부탄. *n*-부탄에 대한 계산방법 별로의 결과가 Table 1에 요약되어 있다. Table에서 볼 수 있듯이 (90, 90)형에서는 (5 π /5)구조가 2개 그리고 (-90, -90)형에서는 (4 π /4)구조가 2개로 각각 가장 안정한 형과 가장 불안정한 형을 나타낸다. 모든 Table에서 형태들의 순위는 *ab initio* 계산의 안정성 순위이며, Table의 위에서 아래로 갈수록 불안정한 형태이다. Table 1을 보면, *n*-부탄에서는 모든 계산 방법이 *ab initio* 결과와 잘 일치되는 안정성 순위를 주고 있음을 알 수 있다. ($n\pi/m$) 구조가 주는 효과를 살펴기 위해서는 먼저 π 구조를 구성하는 양 말단 원자들간의 π -overlap population (P_{ij}^{π})을 조사하면 알 수 있으며, (5 π /5) 구조에서는 P_{ij}^{π} 값이 양의 값으로 비결합 중심들간에 서로 인력이 작용하여 안정화 되고있다. 한편 (4 π /4) 구조를 가진 형에서는 P_{ij}^{π} 값이 음의 값을 가지고 있어서 반발력이 작용하며 불안정화 요인이 되고있다. 이러한 효과들은 일전자에너지항에 반영되어 있음을 알 수 있으며 이와같은 메틸수소의 π 참여 현상은 최근에 와서 분자궤도함수론¹⁰ 뿐만 아니라 electron transmission spectra로도¹¹ 확인이 되어지고 있다. 여기서 일전자에너지를 더 세부적으로 살펴보기 위하여 분자궤도를 π -궤도 및 σ -궤도로 나누고 각각의 일전자에너지를 계산하였으며 Table 2에 그 값들을 요약하였다. Table에서 볼 수 있듯이 일전자 안정화요인은 반드시 π -컨쥬게이션 효과만은 아니며 σ -컨쥬게

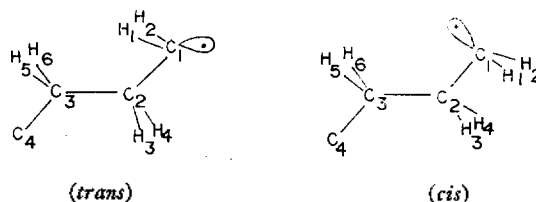
이선 효과도 크게 포함되어 있음을 알 수 있다. 이것은 Weinhold^{4a, 12}나 Epiotis¹³ 그리고 Bartell¹⁴ 등이 보고한 바와 같이 vicinal 위치에 있는 σ 와 σ^* 결합 간의 컨쥬게이션 효과에 기인되고 있는 것으로 생각할 수 있다. 즉 (90, 90) 형에서의 $((\sigma_{CH}-\sigma_{CH}^*))_{trans}$ 및 $(\sigma_{CH}-\sigma_{CH}^*)_{trans}$ 컨쥬게이션 효과가 (-90, -90) 일때의 *cis* 컨쥬게이션 효과보다 크게 작용함을 볼 수 있다. 각 C-H 및 C-C 결합간의 상관관계는 Fig. 1의 *n*-부탄에 대한 Newman type의 투사도로 vicinal *trans* 및 *cis* 관계를 쉽게 알아볼 수 있다.

한가지 공통적인 구조적 특성은 항상 안정화 (5 π /5) 구조에는 안정화 ($\sigma-\sigma^*$)_{trans} 구조가 따르고 불안정화 (4 π /4) 구조에는 덜안정한 ($\sigma-\sigma^*$)_{cis} 구조가 동반되어 서로 보강하는 관계에 있다.

핵간 반발항 ΔV_{nn} 도 안정성의 순서를 따르고 있으며 일전자항이 유리하지 못할때는 역시 큰 입체효과를 가지고 있다. 한편 *ab initio* 계산에서는 $|\Delta V_{ee}| > |\Delta V_{nn}|$ 이었는데 반하여 반경험적 NDO 근사 계산에서는 V_{ee} 항 속의 적분을 일부 무시하는 까닭으로 $|\Delta V_{ee}| \approx |\Delta V_{nn}|$ 으로 나타나고 있으며 ΔV_{ee} 가 작게 계산되어 상대적으로 ΔV_{nn} 이 크게 계산되어 나타남을 볼 수 있다. 또한 Table 2에서 보면 STO-3G 계산에서는 $\Delta(2\sum\epsilon_i) \approx 3 \cdot \Delta(2\sum\epsilon_i)$ 로써 σ -orbital 에너지 효과가 π -orbital 에너지 효과보다 월등하게 크게 나타나지만 본 연구에서 계산된 반경험적 분자궤도함수 계산의 결과는 MNDO를 제외하면 그런 큰 차이를 찾아볼 수 없다. 즉 이 방법들은 σ -에너지를 underestimate 하고있고, 상대적으로 π -에너지가

overestimate되는 결과를 주고있다. 또 $\Delta V_{ee} \approx \Delta V_{nn}$ 이어서 ΔE_T 는 거의 $\Delta(2\sum\epsilon_i)$ 만으로 결정되므로 이 항들이 무시되어 있는 EHT 계산도 각 구조들에 대하여 좋은 상대적인 안정성을 주고있다. *n*-alkane에서는 따라서 일전자 효과가 형태결정에 결정적인 요인이 되며 그중에서도 π -전자에너지의 중요성이 크므로 ($n\pi/m$) 구조들이 전체에너지에 기여하는 결보기 에너지는 매우 작은오차 (± 0.01 kcal/mol)이내에서 좋은 additivity를 보이고 있다. (5 π /5)구조의 에너지 기여는 모두 안정화 경향이며 EHT (-1.46 kcal/mol), CNDO/2 (-1.23), MNDO (-0.84), MINDO/3 (-0.71)의 순으로 감소하고 있다. 한편 (4 π /4) 구조는 불안정화로 기여하고 있으며 역시 EHT (1.50 kcal/mol), CNDO/2 (1.24), MNDO (0.84), MINDO/3 (0.72)로 그 기여가 감소하고 있다. 결국 *n*-alkane에 대해서는 계산 방법에 구애됨이 없이 일치된 상대적인 구조들의 안정성을 주고 있으므로 형태 연구에서는 어떤 방법을 이용하여 계산 하더라도 무방할 것이다.

***n*-부틸 라디칼.** 계산 결과들이 Table 3 및 4에 요약 되어 있다. 라디칼 lobe의 존재로 인하여 *n*-부탄에서 논의 되었던 요인외에 ($n-\sigma^*$) 구조가 추가된다.



우선 전체에너지에 대한 안정성 순서는 *ab initio* 계산 결과와는 잘 일치하지 않고 있으나 ($n-\sigma^*$) 효과가 반영되는 일전자 에너지의 값들은 ($n-\sigma^*$)_{trans} 상호작용이 ($n-\sigma^*$)_{cis} 상호작용 보다 큼^{4a}을 알 수 있으며 $n-\sigma^*$ hyperconjugative effect는 σ -일전자 에너지에 직접 반영될 것이 예상된다. 즉 *trans*에서 *cis*로 변화될때의 σ -일전자 에너지는 다음 식에서 계산될 수 있다.

$$(90, 90) + (90, -90) \approx (90, -90) + (90, 90)$$

$$\Delta(2\sum\epsilon_i)_{trans \rightarrow cis} = 1.7 \text{ kcal/mol (EHT)}$$

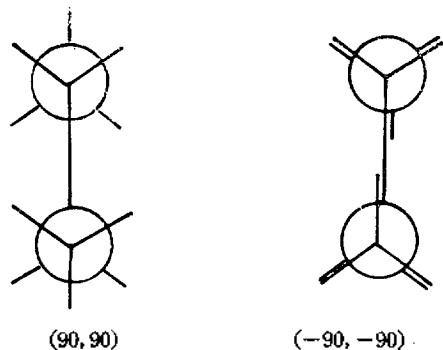


Fig. 1. Newman type projections illustrating the (90, 90) and (-90, -90) geometries of *n*-butane.

- =4.0 kcal/mol (CNDO/2)
- =6.3 kcal/mol (MINDO/3)
- =20.9 kcal/mole (MNDO)
- =10.2 kcal/mol (STO-3G)

vicinal 위치의 n 와 σ^* 가 *trans*에서 *cis* 관계로 바뀔때 orbital energy는 불안정화 됨을 알 수 있으며 STO-3G 계산 결과(10.2 kcal/mol)와 비교하면 EHT, CNDO/2 및 MINDO/3는 이 에너지 차이를 underestimate하고 MNDO방법에서는 오히려 overestimate함을 보여준다. 이것은 전향의 n -부탄에서 σ -orbital에너지 차이가 전자의 방법에서는 크게 underestimate되어있는 경향과 잘 부합된다. Table 4에서 보면 $\Delta(2\sum\epsilon_i)$ 는 STO-3G에서처럼 $\Delta(2\sum\epsilon_i)$ 와 비교하여 크지는 않으나 σ - σ^* 상호작용 뿐이었던 n -부탄 (Table 2)에서 보

다는 커졌음을 볼 수 있다. 즉 σ - σ^* 상호작용 보다는 n - σ^* 상호작용이 크게 부각되어 나타났음을 보여준다. 물론 이것은 STO-3G에서도 그러하다.

또한 이러한 *trans* (n - σ^*) 상호작용이 *cis* 보다 강화 된다는 것은 다음 사항들에 의해 직접 확인될 수 있다¹³. 즉 비결합 궤도함수 n 이 C_1 - C_2 결합을 지나서 C_2 - C_3 반결합 궤도함수 ($\sigma^*_{C_2-C_3}$)로 전주계이선됨에 따라 (i) C_1 - C_2 결합간의 overlap population, $P_{C_1C_2}$,는 증가 하여야 하고, 반결합 궤도함수에 전자가 채워짐으로써 해서 반결합성이 강화, 즉 $P_{C_2-C_3}$ 는 감소되며, (ii) nonbonding orbital이 있던 C_1 의 atomic population은 감소하고 C_3 의 atomic population은 증가 하여야 한다. 그러나 정확하게 이 두가지 조건을 만족시키는 것은 MNDO 뿐이며 나머지 세가지 방법은 앞에서 본대로 σ -orbital 에너지의 un-

Table 3. Relative energies (in kcal/mol) for various geometries of *n*-butyl radical.

(a) Calculated by EHT and CNDO/2 methods.

Conformer	Composite (n - σ^*) structure	EHT	CNDO/2		
		ΔE_T	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}
(90, 90)	<i>trans</i>	0.0	0.0	0.0	0.0
(90, 0)	—	3.8	2.9	13.5	-97.4
(0, 90)	<i>trans</i>	1.4	1.2	1.5	7.7
(90, -90)	<i>cis</i>	3.7	1.7	7.8	-244.8
(0, 0)	—	5.2	4.1	15.0	-89.6
(-90, 90)	<i>trans</i>	2.9	2.5	2.6	15.2
(0, -90)	<i>cis</i>	5.2	3.0	9.2	-237.1
(-90, 0)	—	6.8	5.4	16.3	-81.9
(-90, -90)	<i>cis</i>	6.7	4.3	10.6	-229.4

(b) Calculated by MINDO/3 and MNDO methods.

Conformer	MINDO/3			MNDO		
	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}
(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(90, 0)	-0.3	11.2	-85.0	-0.1	18.7	-86.0
(0, 90)	0.7	0.5	4.8	0.8	0.4	4.7
(90, -90)	-1.0	8.8	-206.9	-0.9	29.9	-210.1
(0, 0)	0.4	11.8	-80.1	0.8	19.1	-80.7
(-90, 90)	1.4	1.0	9.5	1.7	0.8	9.4
(0, -90)	-0.3	14.0	-202.0	-0.1	30.4	-204.9
(-90, 0)	1.1	12.3	-75.3	1.6	19.5	-75.6
(-90, -90)	0.5	9.9	-197.2	0.8	30.8	-199.7

Table 4. Relative π - and σ - one electron energies and repulsion energies (in kcal/mol) obtained by various methods.

Methods	Conformer	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{ee}	ΔV_{nn}
EHT	(90, 90)	0.0	0.0	—	—
	(90, -90)	0.9	2.9	—	—
	(-90, 90)	1.2	1.7	—	—
	(-90, -90)	2.1	4.6	—	—
CNDO	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	2.2	5.6	-238.7	-244.0
	(-90, 90)	1.3	1.6	15.3	15.2
	(-90, -90)	3.6	7.0	-223.1	-229.4
MINDO/3	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	1.7	7.1	-197.1	-206.9
	(-90, 90)	0.9	0.1	9.1	9.5
	(-90, -90)	2.7	7.2	-187.8	-197.2
MNDO	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	8.5	21.4	-179.3	-210.1
	(-90, 90)	0.4	0.4	9.4	10.2
	(-90, -90)	9.4	21.4	-169.7	-199.7
STO-3G	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	6.2	20.3	-307.2	-331.6
	(-90, 90)	3.2	10.2	29.6	19.8
	(-90, -90)	9.7	30.3	-277.4	-311.7

derestimation으로 이런 조건이 만족되지 못하고 있음을 알 수 있다.

전체에너지에 대한 *trans* 및 *cis* ($n-\sigma^*$) 구조가 주는 결보기 에너지 기여는 다음식에 의해 계산되어지며 앞에서의 논의와 반대되는 것을 볼 수 있다.

$$(90, \dot{0}) + (90, 90) = (90, \dot{90}) + (90, 0)$$

$$(0, \dot{0}) + (0, 90) = (0, \dot{90}) + (0, 0)$$

$$(-90, \dot{0}) + (-90, 90) = (-90, \dot{90}) + (-90, 0)$$

$$\Delta E_{av.} \text{ for } (n-\sigma^*)_{trans} = 1.00(0.90) \pm 0.01 \text{ kcal/mol for MINDO/3(MNDO)}$$

$$(90, \dot{0}) + (90, -90) = (90, -\dot{90}) + (90, 0)$$

$$(0, \dot{0}) + (0, -90) = (0, -\dot{90}) + (0, 0)$$

$$(-90, \dot{0}) + (-90, -90) = (-90, -\dot{90}) + (-90, 0)$$

$$\Delta E_{av.} \text{ for } (n-\sigma^*)_{cis} = -1.38(-1.68) \pm 0.01 \text{ kcal/mol for MINDO/3(MNDO)}$$

이러한 상반점을 찾기위해 Table 4를 살펴보면 *cis* 구조일때 안정화되는 주 요인은 입체인자함이며 그중에서도 ΔV_{nn} 항 임을 볼 수 있다. *trans*에서 *cis*로 변할때 핵간 배치의 변화는 라디칼 탄소에 붙은 수소들 (H_1H_2)뿐이며 이 두개의 수소와 비교적 영향이 있는 핵들(C_3, C_4, H_{34} 그리고 H_{56})과의 반발 변화를 직접 조사하여 보면 다음과 같다. *cis*에서 *trans*로 바뀔때 먼저 수소원자들간의 반발은 $\frac{1}{R_{12,34}}$ 에서 $\frac{1}{R_{12,56}}$ 로, 다음에 수소원자와 탄소원자들 간의 반발은 $\Delta \frac{Z_C}{R_{12,C_3}}$ 및 $\Delta \frac{Z_C}{R_{12,C_4}}$ 로 생각할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta V_{nn}(cis \rightarrow trans) &\cong \left(\frac{1}{R_{12,56}} - \frac{1}{R_{12,34}} \right) \\ &+ \Delta \left(\frac{Z_C}{R_{12,C_3}} \right)_{cis \rightarrow trans} + \Delta \left(\frac{Z_C}{R_{12,C_4}} \right)_{cis \rightarrow trans} \\ &= (0.7381 - 0.8017) + (1.4885 - 1.2809) \\ &\quad + (0.9902 - 0.9212) \\ &= -0.0636 + 0.2076 + 0.0690 = 0.2130 \text{ (a. u.)} \\ &= 133.6 \text{ (kcal/mol) for MINDO/3} \end{aligned}$$

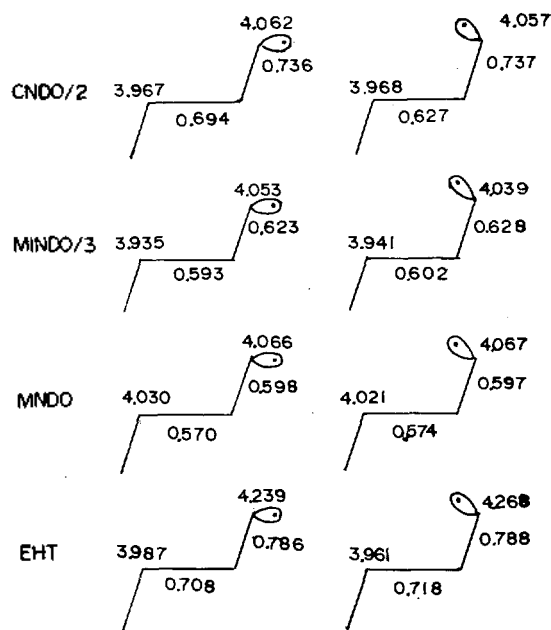


Fig. 2. Atomic and bond populations for *n*-butyl radical obtained by various methods.

계산값들 중에서 볼 수 있듯이 큰 기여는 H_1, H_2 와 C_3 와의 반발 변화임을 볼 수 있다. 이식에서 탄소의 핵하전, Z_C 은 반경험적 계산법에서는 가전자만을 고려하기 때문에 $Z_C=4$ 이며, *ab initio* 계산에서는 $Z_C=6$ 으로써 $\Delta V_{nn}(cis \rightarrow trans)$ 의 값은 *ab initio*의 대략 $\frac{2}{3}$ 값을 가지고 있다. 이와같이 *trans* ($n-\sigma^*$) 컨쥬게이션 효과는 핵간 반발에너지에 가려워져 불안정한 결보기 변화를 준다. 그러나 C-C 반결합이 충분히 극성을 띤 C-X 반결합으로 바뀌면 *trans* ($n-\sigma^*$) 컨쥬게이션 효과가 핵간 반발력보다 우세할 것으로 기대되며 실제 그러한 결과들이 보고되어 있다¹⁵. 또한 반경험적 분자궤도함수 계산에서는 *n*-부탄에서의 논의처럼 overlap이 전체적 혹은 부분적으로 무시되어 ΔV_{nn} 이 과대평가 되었기 때문에 ΔV_{nn} 의 큰 변화를 구조적으로 동반하고 있는 ($n-\sigma^*$) 구조에 대한 결보기 기여도가 *n*-부탄에서 보아왔던 ($n\pi/m$) 구조의 기여도 보다 큰 값으로 나타났다. 그리하여 라디칼의 계산에서는 *ab initio* 결과에 따르는 각 형태들 간의 안

Table 5. Relative energies (in kcal/mol) for various geometries of tetramethylene diradical.

(a) Calculated by EHT and CNDO/2 methods.

Conformer	EHT	CNDO/2		
	ΔE_T	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}
(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
(90, 0)	0.7	0.5	8.9	-92.1
(90, -90)	1.5	0.2	3.4	-232.7
(0, 0)	4.2	3.3	22.8	-182.5
(-90, 0)	4.3	2.4	36.4	-327.9
(-90, -90)	4.6	1.4	11.1	-473.2

(b) Calculated by MINDO/3 and MNDO methods.

Conformer	MINDO/3			MNDO		
	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}	ΔE_T	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	ΔV_{nn}
(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(90, 0)	0.8	2.4	-80.1	0.2	13.8	-81.0
(90, -90)	0.2	-2.8	-195.6	-0.8	24.6	-198.8
(0, 0)	0.8	11.5	-158.6	0.2	30.5	-160.6
(-90, 0)	0.2	9.1	-278.6	-0.7	42.7	-282.8
(-90, -90)	-0.6	6.7	-398.5	-1.7	54.6	-404.9

Table 6. Relative π - and σ -one electron energies and repulsion energies (in kcal/mol) for tetramethylene diradical.

Methods	Conformer	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	$\Delta 2\sum\epsilon_i$	$\Delta V_{\sigma\sigma}$	ΔV_{nn}
EHT	(90, 90)	0.0	0.0	-	-
	(90, -90)	0.9	0.6	-	-
	(-90, -90)	1.7	2.8	-	-
CNDO/2	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	1.3	2.1	-229.5	-232.7
	(-90, -90)	3.9	7.2	-463.5	-473.2
MINDO/3	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	-0.3	-2.5	-198.6	-195.6
	(-90, -90)	2.2	4.5	-391.2	-398.5
MNDO	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	7.6	17.0	-173.4	-198.8
	(-90, -90)	17.2	37.4	-348.6	-404.9
STO-3G	(90, 90)	0.0	0.0	0.0	0.0
	(90, -90)	5.8	18.2	-299.0	-319.5
	(-90, -90)	12.7	39.6	-597.3	-640.8

정성 순위에 차이가 생기게 되었다. 그러나 이들 ($n\pi/m$) 및 ($n-\sigma^*$) 구조들의 전체에너지에

대한 additivity는 잘 유지된다.

테트라메틸렌 디라디칼(삼중항). Single configuration을 이용한 디라디칼의 단일항 계산에 대한 어려움은 이미 보고¹⁶ 되어 있으며 일반적으로 MC-SCF^{8,17}법을 이용하여 계산하고 있다. 본 연구에서는 삼중항 상태에 대해서 계산하였으며 EHT에서는 최고점유 궤도함수 2개에 전자 1개씩을 채워서 디라디칼로 하였다.

계산 결과들이 Table 5와 6에 요약되어 있다. ($n\pi/m$) 및 ($n-\sigma^*$) 구조에 따르는 결보기 기여는 앞에서와 같이 취급하였으며 일전자에너지의 변화도 같이 취급하였다. 그러나 n -부탄이나, 부틸라디칼에서 볼 수 있었던 만큼의 좋은 additivity를 가지지 못하였다.

디라디칼계에 있어서는 두개의 말단 비결합 궤도함수 n_1 과 n_2 가 공통된 하나의 반결합 궤도함수, σ^* 와 상호작용을 일으킬때 이를 OIT-N-B¹⁸(Orbital Interaction Through-N-Bonds)라고 하며 최근에 와서 photoelectron spectroscopy의^{18b} 개발로 이에대한 활발한 연구가 수행되고 있다. 이렇게 N 개의 결합들을 통하는 orbital interaction에서는 대칭성이 고려된 두개의 궤도함수 $n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1+n_2)$ 및 $n_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1-n_2)$ 이 공통된 σ^* 궤도함수와 상호작용 하게 된다. 디라디칼에서는 $n_1=n_2$ 이므로 상호작용 에너지는 다음과 같다^{4b}.

$$\Delta E = \frac{\frac{1}{2} \langle n_1 \pm n_2 | H | \sigma^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_n}$$

$$= \frac{\frac{1}{2} (H_{n_1\sigma^*} \pm H_{n_2\sigma^*})^2}{\delta\epsilon} \cong \frac{k^2}{\delta\epsilon} \frac{1}{2} (S_1 \pm S_2)^2$$

여기서 $S_i = \langle n_i | \sigma^* \rangle \cong k H_{n_i\sigma^*}$ 로서 overlap S_i 는 행렬요소 $H_{n_i\sigma^*}$ 와 항상 반대 부호를 가지고 있으므로 k 는 음의 상수이다. S_1 및 S_2 의 부호에 따라서 다음의 두가지 경우가 있다. $S_1=S_2$ 이면 $\Delta E = 2x$ 이며 $S_1=-S_2$ 이면 $\Delta E=0$ 이다. 이때 $x = \frac{k^2 S^2}{\delta\epsilon}$ 이며, 그 크기는 S 에 비례하고 $\delta\epsilon$ 에 역비례 한다. 이러한 OIT-N-B의 결과로 보다 높은 에너지 준위, $\epsilon_k (\Delta E=0)$, 및 낮은 에너지 준위, $\epsilon_l (\Delta E=2x)$, 로 나누어지게되며 이때 갈라지는

에너지, ΔE_{sp} 는 $2x$ 로써 각각의 분리된 두개의 ($n-\sigma^*$) 상호작용의 합과 같다. 또한 두 에너지 준위의 평균값, $\epsilon_{av} = \frac{\epsilon_h + \epsilon_l}{2} = \epsilon_h + x$ 은 하나의 $n-\sigma^*$ 상호작용, $\epsilon_0 = \epsilon_h + x$ 와 같은 준위가 될 것이다. 전보에서와 같이 vicinal *trans* overlap 이 vicinal *cis* overlap 보다 크기 때문에 S 에 비례하는 ΔE_{sp} 의 크기는 $(90, 90) > (-90, 90) > (-90, -90)$ 의 순서가 될 것으로 기대된다. 각 방법 별로의 위의 값들에 대한 계산 결과들이 Table 7 및 8에 요약되어 있으며 모든 방법에서 그경향성이 *ab initio* 결과와 잘 일치하고 있다.

Table 7에서 *trans-cis*에 대한 ϵ_0 는 *trans* 및 *cis*에 대한 ϵ_0 의 평균값으로 하였다. Table에서 볼 수 있듯이 라디칼에서 한개의 ($n-\sigma^*$) 상호

작용에 대한 ϵ_0 와 두개의 ($n-\sigma^*$) 상호작용이 있을때의 ϵ_{av} 를 비교하면 ϵ_{av} 가 항상 낮고 또 *trans* 일때가 *cis*일때 보다 항상 더 낮다. 이것은 OIT-3-B에 의하여 전체적으로 안정화 됨을 뜻하며 그 크기는 all-*trans*인 $(90, 90)$ 에서 가장크고 all-*cis*인 $(-90, -90)$ 에서 가장 작다. 이것은 *trans* overlap이 *cis* overlap 보다 크기 때문이다.

n_1 과 n_2 가 직접 작용하는 Orbital Interaction Through-Space (OITS)에서는 n_+ 준위가 항상 lower level⁴⁶, ϵ_l 이 된다. 따라서 OITS는 OIT-3-B와 반대로 작용하여 ϵ_h 인 n_+ 를 낮추어 주고 ϵ_l 인 n_- 를 높혀주어 결과적으로 $\Delta E_{sp} = \epsilon_h - \epsilon_l$ 을 감소 시켜준다. OITS는 all-*cis*, $(-90, -90)$ 에서 가장 클 것이므로 이런 ΔE_{sp} narrowing effect

Table 7. Energies of basis level, ϵ_0 (for radical), averages of two levels due to energy splitting, ϵ_{av} (for diradical) and their differences, $(\epsilon_{av} - \epsilon_0)$ (in kcal/mol) obtained by various methods.

ϵ	($n-\sigma^*$)	EHT	CNDO/2	MINDO/3	MNDO	STO-3G
ϵ_0	<i>trans</i>	-256.6	-268.9	-96.3	-103.0	-210.4
	$\frac{1}{2}(\text{trans} + \text{cis})$	-257.7	-272.5	-98.3	-103.4	-213.5
	<i>cis</i>	-258.7	-276.1	-100.2	-103.7	-216.6
ϵ_{av}	<i>trans-trans</i>	-258.3	-280.9	-101.0	-106.1	-220.3
	<i>trans-cis</i>	-258.9	-281.8	-101.3	-105.3	-218.0
	<i>cis-cis</i>	-258.2	-279.9	-102.4	-104.6	-219.3
$(\epsilon_{av} - \epsilon_0)$	<i>trans-trans</i>	-1.6	-12.0	-4.7	-3.0	-9.9
	<i>trans-cis</i>	-1.2	-7.4	-3.0	-1.9	-4.5
	<i>cis-cis</i>	0.5	-5.7	-2.2	-0.9	-2.8

Table 8. Level orderings (level energies in a.u) and ΔE_{sp} values (in kcal/mol) in tetramethylene diradical for various methods.

Conformer	Symm.		EHT	CNDO/2	MINDO/3	MNDO	STO-3G
(90, 90)	ϵ_h	n_+	-0.394	-0.404	-0.137	-0.156	-0.315
	ϵ_l	n_-	-0.429	-0.491	-0.185	-0.182	-0.388
	ΔE_{sp}		22.0	54.6	30.1	16.3	45.9
(90, -90)	ϵ_h	n_-	-0.400	-0.416	-0.153	-0.161	-0.329
	ϵ_l	n_+	-0.422	-0.476	-0.169	-0.175	-0.366
	ΔE_{sp}		13.8	37.6	10.0	8.8	23.6
(-90, -90)	ϵ_h	n_+	-0.407	-0.426	-0.162	-0.163	-0.337
	ϵ_l	n_-	-0.418	-0.472	-0.165	-0.170	-0.362
	ΔE_{sp}		6.9	28.8	1.9	4.4	15.5

는 ΔE_{sp} 를 더욱 작게 해주는 결과를 주게 된다.

Table 7과 8에서 볼 수 있는 한가지 특이한 결과는 MNDO 방법에서 얻은 $\epsilon_{sp} - \epsilon_0$ 값이나 ΔE_{sp} 값이 가장 작게 나타나며 특히 STO-3G 값보다 작게 나타나고 있다는 사실이다. 이것은 앞서 말한 $\sigma - \sigma^*$ 및 $n - \sigma^*$ 효과가 이 방법에서 다른 방법들에 비하여 overestimate 되어 있다는 것에 비추어 흥미있는 일이다. 이것은 Differential Overlap을 무시하는 정도의 순위가 CNDO/2 > MINDO/3 > MNDO로 감소하므로 n_1 과 n_2 간의 overlap은 MNDO에서 가장 크게 고려 되어 있는 셈이다. 따라서 OIT-3-B 효과, 즉 n_- 를 ϵ_1 로, n_+ 를 ϵ_h 로, 하는 것과 상반되는 OITS 효과, 즉 n_+ 를 ϵ_1 로, n_- 를 ϵ_h 로 하는 경향이 커지기 때문에 energy narrowing이 MNDO에서 크게 작용하고 있다고 볼 수 있다.

또한 ϵ_h 및 ϵ_1 를 결정하기 위하여서는 S_1 과 S_2 의 부호를 보면되며 이때 같은 부호를 가질때가 낮은 level이 된다. 이것은 Fig. 3에서와 같이 소위 "뒤쪽의 꼬리"에 대한 부호와 주 궤도함수와 의 overlap 부호를 생각하여 간단한 orbital pattern을 그리면 쉽게 에너지 준위를 결정할 수 있다. 이 방법으로 얻은 n_+ 와 n_- 의 에너지 순위 순서는 모든 방법에서 얻은 결과와 잘 일치한다. 이와같이 오비탈에 관계되는 성질들은 EHT 및 모든 NDO근사 계산방법들에서 비경험적 *ab initio* 계산결과들과 잘 일치하고 있어서 이런 성질

에 관계된 분자궤도함수론적인 논의를 위해서는 위의 모든 방법들이 사용되어질 수 있음을 시사한다.

본 연구는 문교부 기초과학 연구비 및 한국 이론물리및 화학연구회의 지원하에 수행된 것이며 이에 대하여 감사하는 바이다.

REFERENCES

1. Part 16 of the series "MO Studies of Configuration and Conformation".
2. For a review, see N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates and F. Bernardi, "Structural Theory of Organic Chemistry," Topics in Current Chemistry, 70, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
3. (a) I. Lee, Y. G. Cheun and K. Yang, *J. Comput. Chem.*, In press, and references cited therein; (b) I. Lee, C. K. Shon and C. H. Song, *J. Korean Chem. Soc.*, 26, 65 (1982).
4. (a) T. K. Brunk and F. Weinhold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1700 (1979); (b) I. Lee, *Bull. Inst. Basic Sci.*, (Inha Univ.) 3, 71 (1982).
5. R. Hoffmann, A. Imamura and W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1499 (1968).
6. M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, and D. H. Lo, MINDO/3, No. 308, QCPE, Indiana University (1975); R. C. Bingham, M. J. C. Dewar, and D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 128 (1975).
7. M. J. S. Dewar and W. Thiel, MNDO, No. 353, QCPE, Indiana University (1977); M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 4899 (1977).
8. J. A. Pople and M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 4253 (1967).
9. W. T. Borden and E. R. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 5409 (1980).
10. F. Bernardi, A. Bottoni and G. Tonadini, *J. C.S. Perkin II*, 467 (1980).
11. S. W. Staley, J. C. Giordan and J. H. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 3638 (1981).
12. J. Tyrell, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *Intern. J. Quant. Chem.*, 19, 781 (1981).
13. J. R. Larson, N. D. Epiotis and F. Bernardi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 5713 (1978).
14. A. Gavezzatti and L. S. Bartell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 5142 (1979).
15. N. D. Epiotis, R. L. Yates, J. R. Larson,

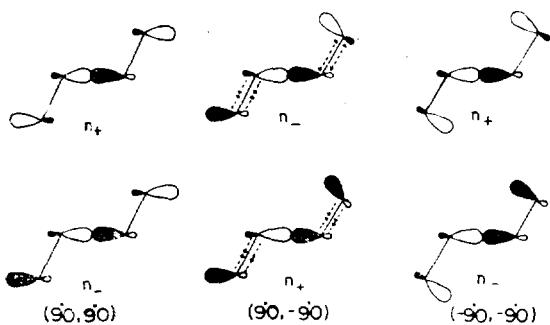


Fig. 3. Level ordering by overlap patterns for tetramethylene diradical: Lower patterns have $S_1 = S_2$ while upper patterns have $S = -S_2$. Arrows \rightarrow and \leftarrow indicate positive and negative overlap respectively.

- C. R. Kirmarier and F. Bernardi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8379 (1977).
16. L. M. Stephenson and T. A. Gibson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **19**, 4599 (1972).
17. S. Kato and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **65**, 19 (1979).
18. (a) M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, R. S. Brown, and K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5575 (1981); (b) P. Bischof, J. A. Haschmall, E. Heilbronner, and V. Hornung, *Tetrahedron Lett.*, 4025 (1969).