

라디칼 안정화에너지에 미치는 전자 Correlation 효과

李益春[†] · 李本守 · 宋昌鉉
仁荷大學校 理科學 化學科
(1982. 12. 20 접수)

Effect of Electron Correlation on Radical Stabilization Energies

Ikchoon Lee[†], Bon-Su Lee and Chang Hyun Song
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea
(Received Dec. 20, 1982)

요 약. α -아미노알킬라디칼들에 대한 안정화에너지를 검토하기 위하여 반경험적 분자궤도함수계산법인 MINDO/3-RHF 방법을 이용하여 고찰하고 비경험적 방법인 *ab initio* 및 실험적인 연구결과들과 비교하였다. 결과로써 라디칼들의 안정화에너지는 *ab initio* 결과와 일치하게 나타났으며 실험 결과와는 상반되게 나타났다. 그리고 라디칼들의 구조도 구조연구를 위해 더 적합하다고 알려진 *ab initio* 결과와 다르게 나타났다. 그러나 여러가지 증거에 의해 안정화에너지에 관한 실험과 이론간의 상반된 결과를 일으키는 2 가지 요인 즉 ①실험결과 처리에서의 오차 ②이론에서의 correlation 을 고려하지 않았다는 점 가운데 후자가 더 크게 작용한다는 것을 알 수 있었으며 정성적으로 correlation 을 고려했을 때는 실험과 일치하는 경향을 얻었다. 결국 correlation 을 고려한 방법을 썼을 경우 실험과 일치하는 경향성을 보일 것으로 예측되었다.

ABSTRACT. Effect of alkyl substitution on stabilization of α -aminomethyl radicals, $\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, has been investigated using MINDO/3-RHF method. Stabilization energies obtained from total energy of radicals indicated that the alkyl substitution decreases radical stability, which is in agreement with the *ab initio* MO results of Goddard but is contrary to trend shown by experimental results. It was also found that conformations of radicals were different from *ab initio* results. When, however, approximate account of electron correlation was made in the estimation of stabilization energies of radicals by assuming a proportionality between coulomb correlation and one center exchange integral, the order of radical stability was shown to agree to that found experimentally. It was therefore concluded that the main cause of discrepancy between theoretical and experimental order of stability of alkylsubstituted radicals is the failure of accounting electron correlation energies in the theoretical estimation.

서 론

자유라디칼의 짝지 않은 전자가 π 결합이나 고립전자쌍에 인접해있을 때 conjugative interaction에 의해 안정화되어 있다는 사실이 실험적으로는 물론 이론적으로 잘 알려져왔다.

최근에 Griller와 Lossing²에 의해 α -아미노알킬라디칼에 대한 실험적인 안정화에너지가 보고되었다. 이 논문에 의하면 α -아미노알킬라디칼은 N-알킬화에 의해 현저하게 안정화에너지가 증가한다고 보고되었다.

그러나 최근에 Goddard³에 의한 *ab initio* 연

구에 의하면 α -아미노알킬라디칼은 N-알킬화에 의해 오히려 안정화에너지가 감소하는 것으로 나타났으며 이와 같은 실험과 이론사이의 차이를 ①실험자료 처리에서의 오차와 ②이론에서의 correlation 을 고려하지 않았다는 점을 들고있다. 본 연구에서는 MINDO/3-RHF 방법으로 똑같은 화합물들에 대해 안정화энер지를 계산하여 ①비경험적방법인 *ab initio* 결과 및 실험결과와 비교하였고 ② correlation 의 개입여부 및 크기를 알아보았고 ③ 정성적으로 correlation 을 고려했을 경우의 결과를 고찰함으로써 correlation 을 고려한 방법을 썼을 경우에 대한 결과를 예측해보았다.

이론

실험적인 총에너지는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.⁴

실험적인 에너지와 non-relativistic limit(NR L)에 해당하는 에너지 사이의 차이는 relativistic 에너지라 불리며 이것은 가벼운 원소에 대해서 작고 문제의 원자가 분자를 형성할때 거의 일정하게 유지된다.^{4,5}

Single slater determinant wavefunction 이 최상의 MO set 로 이루어졌을 때 NRL 에 해당하는 에너지보다 높은 총에너지의 극한치가 얻어진다. 이 극한값은 Hartree-Fock limit (HFL) 이고 두 limit 사이의 에너지차이가 correlation 에너지이다. 그러므로 AH→A·+H· 와같은 해리 반응의 실험적인 해리에너지는

$$E_D(\text{exp}) = E_{A\cdot}(\text{exp}) + E_{H\cdot}(\text{exp}) - E_{AH}(\text{exp})$$

$E_D(\text{exp})$; 해리에너지 (실험값)
 $E_{A\cdot}(\text{exp})$; A·의 총에너지 (실험값)

로 나타내어질 수 있으며 각각의 E(exp)을 Fig. 1에서의 성분들로 나누어 정리하면

$$E_D(\text{exp}) = (\text{HF}(A\cdot) + \text{HF}(H) - \text{HF}(AH)) + (\text{Cor}(A\cdot) + \text{Cor}(H\cdot) - \text{Cor}(AH)) + (\text{Rel}(A\cdot) + \text{Rel}(H\cdot) - \text{Rel}(AH))$$

$\text{HF}(A\cdot)$; A·의 Hartree Fock 에너지

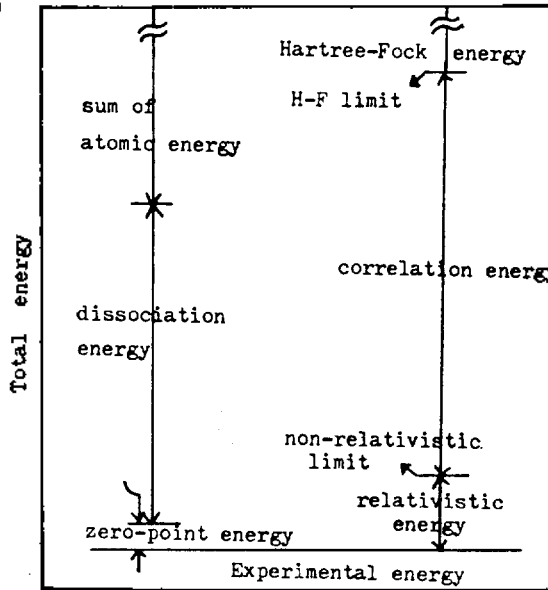


Fig. 1 Breakdown of total energy to experimentally observable and quantum mechanically calculable fraction.

Cor(A·); A·의 correlation 에너지

Rel(A·); A·의 relativistic 에너지

이 된다. 여기서 relativistic 에너지는 성분원소들이 분자를 형성할 때 일정하게 유지되므로 마지막항은 0 이된다. 그러나 전자쌍이 한개 줄어드는 해리반응에서의 Cor(A·)+Cor(H·) 와 Cor(A-H)의 차이는 상당히 크다⁵는 사실이 잘 알려져있고 결국 이와같은 해리반응의 실험치와 single slater determinant wavefunction 방법으로 구한 이론치사이에는 큰 차이가 있게된다.

상대적인 해리에너지 값을 이론적으로 구하는 방법⁶은 2개의 해리반응(1), (2)가 있을때 반응(1)을 기준으로 하여 반응(2)의 해리에너지의 상대적인 값을 아래와 같이 나타내는 것이다.

$$\frac{AH \rightarrow A\cdot + H\cdot}{-) BH \rightarrow B\cdot + H\cdot} \quad \frac{E_D(AH)}{E_D(BH)} \quad (1)$$

$$AH + B\cdot \rightarrow A\cdot + BH \quad \delta E_D = E_D(AH) - E_D(BH) \quad (3)$$

$$\frac{E_{D, AH}(\text{theor}) = E_{D, AH}(\text{exp}) - \Delta E_{\text{Cor, AH}}}{-) E_{D, BH}(\text{theor}) = E_{D, BH}(\text{exp}) - \Delta E_{\text{Cor, BH}}}$$

$$\Delta E_D(\text{theor}) = \Delta E_D(\text{exp}) - \delta \Delta E_{\text{Cor}} \quad (3')$$

$\Delta E_{D, AH}(\text{Theor})$; 분자 AH의 해리에너지의 상대치(이론값)
$\Delta E_{D, AH}(\text{exp})$; 분자 AH의 해리에너지의 상대치(실험값)
$\delta \Delta E_{\text{Corr.}}$; correlation 변화의 차이 ((Cor(AH) - Cor(BH)) - (Cor(A·) - Cor(B·)))
$\Delta E_{\text{Cor. AH}}$; AH → A + H의 해리반응에서의 correlation의 변화

여기서 correlation 에너지의 변화(ΔE_{Cor})의 차이 $\delta \Delta E_{\text{Cor}}$ 은 Cor(AH) - Cor(BH)와 Cor(A·) - Cor(B·)의 전자쌍의 수가 같으므로 해리에너지의 절대치를 구할 때의 Cor(A·) + Cor(H·) - Cor(AH)보다 작은 값을 가짐으로써 single slater determinant wavefunction을 썼을 경우 해리에너지의 절대치보다는 상대치가 실험치와의 좋은 비교의 척도가 될 것이라는 것을 알 수 있으며 $\delta \Delta E_{\text{Cor}}$ 의 크기에 따라 해리에너지의 상대치의 이론치와 실험치 사이의 차이가 결정된다는 것을 알 수 있다.

이와같은 관점에서 $\delta \Delta E_{\text{Cor}}((\text{Cor}(\text{AH}) - \text{Cor}(\text{BH})) - (\text{Cor}(\text{A}\cdot) - (\text{Cor}(\text{B}\cdot))))$ 의 크기를 정성적으로 알 수 있는 척도를 찾기위해 correlation의 본질에 관해 알아보자.

Correlation에는 두가지 ① exchange correlation ② coulombic correlation⁷이 있다. single slater determinant wavefunction을 가정하는 Hartree-Fock 방법에서의 총전자에너지 E는

$$E = 2 \sum_m E_m + \sum_m \sum_n (2J_{mn} - K_{mn})$$

E_m ; molecular orbital ψ_m 을 차지하고 있는 전자의 핵에 대한 인력과 운동에너지의 합.

J_{mn} ; coulombic integral

K_{mn} ; exchange integral.

로 나타내어 질 수 있으며 여기서 $K_{mn} = \int \psi_m(1)\psi_n(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_m(2)\psi_n(2) d\tau_1 d\tau_2$ 은 ψ_m 과 ψ_n 이 중첩하는 부분에서의 평행스핀의 전자 ①와 전자 ②의 평균반발에너지에 해당하며 평행스핀

의 전자들은 Pauli의 원리에 의해 공간의 한지점에서 동시에 같이 존재할 수 없으므로 이에 해당하는 양의 합만큼 빼어주게 되며 결국 exchange correlation과 동시에 coulombic correlation까지도 고려하게 된다.

RHF(Restricted Hartree Fock)⁴ 방법의 경우 각각의 궤도함수에는 두개의 반대스핀의 전자들이 채워지게 되며 결국 ψ_m 과 $\bar{\psi}_m$ 을 차지하고 있는 반대스핀의 전자들이 공간속에서 동시에 같이 존재할 수 있는 지역인 ψ_m 과 $\bar{\psi}_m$ 이 중첩하는 지역에서의 전자간 평균반발에너지는 ψ_m 과 $\bar{\psi}_m$ 을 차지하고 있는 평행스핀의 전자들의 그에 해당하는 양인 $K_{mn} = \int \psi_m(1)\bar{\psi}_n(1) \frac{e^2}{r_{12}} \bar{\psi}_m(2)\psi_n(2) d\tau_1 d\tau_2$ 와 같으며 RHF 방법에서 두개의 전자가 공간의 한지점에서 동시에 같이 존재할 수 있는 것을 허용함으로써 일어나는 coulombic correlation은 이들의 합인 $\sum_m \sum_n K_{mn}$ 에 비례할 것이다.

여기서 CNDO⁸나 INDO⁸와 같은 근사적인 SCF 방법에서 흔히 유용한 수단으로 사용되고 있는 에너지분배⁹를 생각해보자. LCAO-MO로 만들어진 single slater determinant wavefunction의 총전자에너지는 $E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma} - P_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma}] (\mu\nu | \lambda\sigma)$ 로 표현된다. Fischer와 Kollmar에 따르면 CNDO에 있어 첫항은 $\sum_A E_A^U + \sum_{A<B} (E_{AB}^R + E_{AB}^V)$ 로 나누어 질 수 있고 두번째 항은 $\sum_A (E_A^J + E_A^K) + \sum_{A<B} (E_{AB}^J + E_{AB}^V)$ 로 나누어 질 수 있기 때문에 이 항들을 윗식에 대입하여 정리하면 다음과 같이 one center 항과 two center 항의 합으로 나타낼 수 있다.

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB}$$

$$E_A = E_A^U + E_A^J + E_A^K$$

$$E_{AB} = E_{AB}^R + E_{AB}^V + E_{AB}^J + E_{AB}^K$$

INDO에 대한 유사한 식이 Dewar와 Lo¹⁰에 의해 발표되었다. 여기서 E_A^K 와 E_{AB}^K 는 one center, two center exchange 에너지에 해당하며 이들의 합은 single slater determinant wavefunction을 가정하는 Hartree Fock 방법에서의 총 exchange 에너지에 해당된다. 그러므로 결

Table 1. Various Properties of parent molecules.

Compound	E (eV)	ΔH_f (kcal/mole)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Charge of Oxygen	Charge of Nitrogen	Overlap Population	ΣE_A^K (eV)
CH ₃ OH	-497.67	-48.0	-11.07	2.32	-0.46			-86.66
CH ₃ OCH ₃	-653.85	-42.66	-10.46	1.29	-0.40		0.0021	-108.63
CH ₃ NH ₂	-393.15	-1.0	-9.09	2.53		-0.19		-66.05
(CH ₃) ₂ NH	-548.95	13.1	-8.92	2.09		-0.14	0.000037	-89.06
(CH ₃) ₃ N	-704.39	35.5	-8.63	1.59				-112.01
CH ₄	-186.21	-6.3	-13.30	2.93				-29.60

극 총 coulombic correlation은 E_A^K 와 E_{AB}^K 의 합에 비해할 것이다. 그러나 여기서 E_A^K 는 같은 AO를 차지하고 있는 두개의 전자간의 평균 반발에너지에 해당되며 E_{AB}^K 는 두개의 AO 즉 A, B를 차지하고 있는 두개의 전자간의 평균 반발에너지에 해당되므로 coulombic correlation 문제를 일으키는 정도는 E_{AB}^K 보다 E_A^K 쪽이 훨씬 크므로 총 coulombic correlation은 근사적으로 one center exchange의 합인 $\Sigma_A E_A^K$ 에 비해할 것이라고 가정하였다.

계산

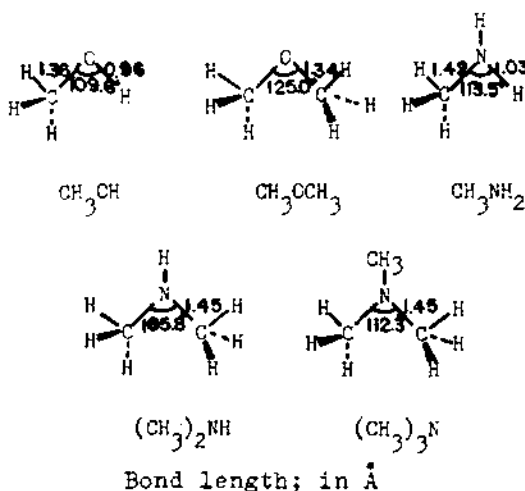
모든 계산은 MINDO/3-RHF¹¹ 프로그램을 써서 실시하였다. 각 분자에 개입되는 근사의 정도가 같다면 상대적인 에너지를 비교하는 데는 별 문제가 없을 것이다.

기하과라미터들중 에너지변화에 영향이 클 것으로 생각되는 C-N 길이, $\angle CNC$ 각 및 라디칼 center에서의 구조를 알아보기 위해 라디칼탄소에 붙어있는 수소들의 배면각만 optimize 하고 나머지 메틸기에 대해서는 표준값을 사용하였다

결과 및 고찰

라디칼의 안정화에너지를 구하기 위해 α -아미노알킬라디칼외에 메틸알코올과 그 라디칼 및 메틸에테르와 그 라디칼의 에너지를 계산하였다. MINDO/3-RHF 방법으로 구한 parent 분자들의 가장 안정한 구조들을 아래 그림에 나타내었다.

이들 구조는 Pople¹² 등이 *ab initio* 방법으로 구한 것과 정성적으로 잘 일치한다. 위의 parent 분자들의 총에너지(E), 생성열(ΔH_f), 최고점



유분자궤도(HOMO), 최저점유분자궤도(LUMO), 산소 및 질소원자의 하전, 메틸기들의 수소 원자들간의 overlap population, 및 ΣE_A^K (total one center exchange energy)를 Table 1에 수록하였다.

Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 메틸알코올 메틸아민으로부터 디메틸에테르 디메틸아민으로 가면서 산소와 질소의 고립전자쌍과 메틸의 유사 π 결합과의 더 효과적인 상호작용에 의해 HOMO-LUMO 간의 에너지 간격이 좁아지고 산소와 질소의 하전이 감소한다는 것을 볼 수 있다. 이와같은 사실은 궤도함수상호작용 Fig. 2로 잘 설명되며 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 디메틸아민의 경우에는 대칭평면에 의해 메틸기가 나누어지기 때문에 디메틸에테르와 다른 상호작용 pattern을 가지게 된다.

라디칼의 가장 안정한 구조와 하전을 아래 그림에 나타내었다.

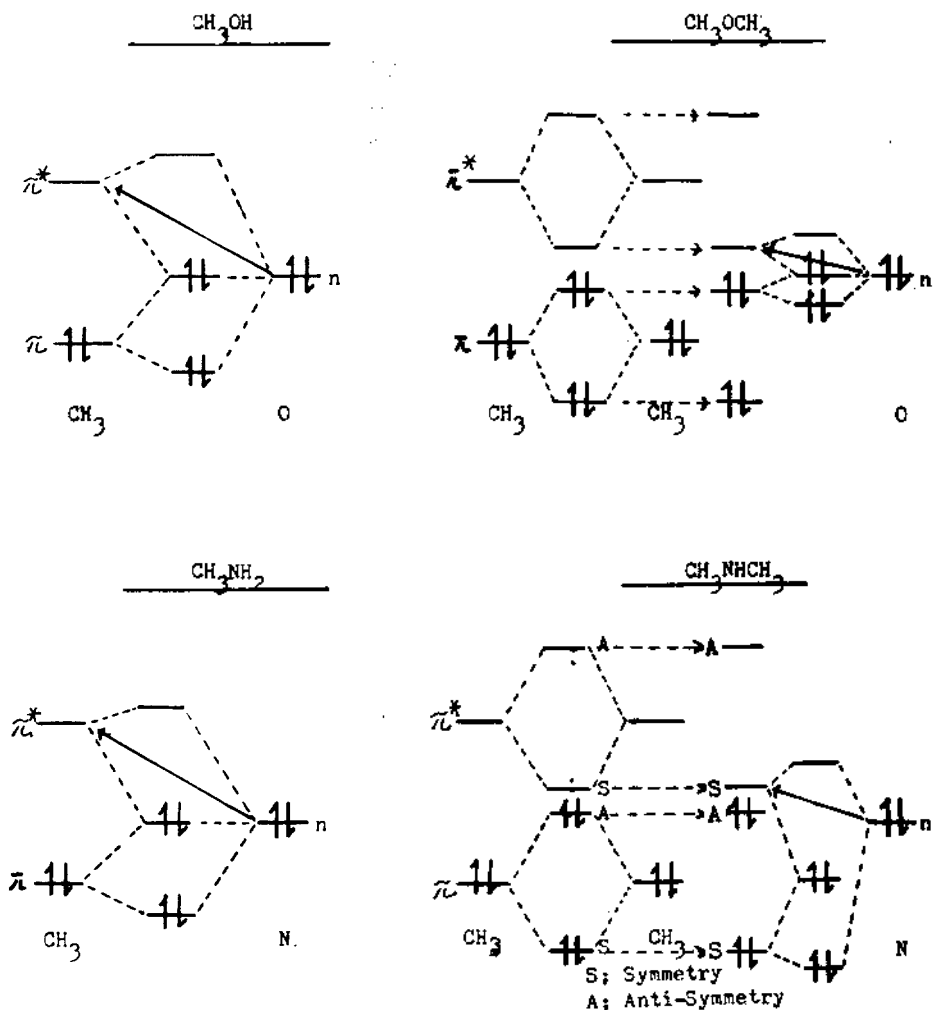
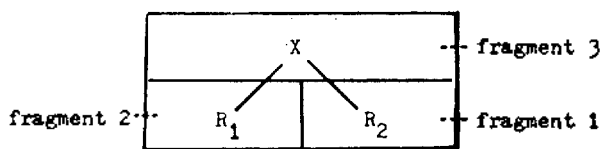
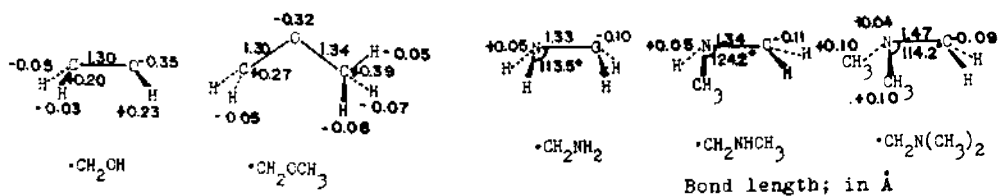


Fig. 2. Orbital interaction diagram of parent molecules.

이들 라디칼종에 공통된 특징은 라디칼 center 가 전부 pyramidal 하다는 것이다. 라디칼 center 가 pyramidal 하게 되는 요인으로써 α -inductive 효과와 π -conjugative 효과가 있으며 이들 라디칼종의 경우 α -inductive 효과와 π -conjugative 효과¹³ 둘다 라디칼 center 가 pyramidal 하게 되는 쪽으로 작용하게 되며 이것은 계산결과와 일치한다. 그러나 여기서 주목해야 할 화합물들은 Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamine 라디칼들이며 이들 화합물들의 가장 안정한 구조는 boat 형으로 나타났다. 이와같은 결과는 Goddard 에 의한 *ab initio* 결과(chair 형이 가장 안정한형으로 나타났음)와 일치하지 않는다. Table 2에 각 라디칼의 가장 안정한 구조의 총에너지(E), 생성열(ΔH_f°), HOMO, singly occupied MO(SOMO), LUMO 및 ΣE_A^k 을 수록하였다.

Table 2에서 메틸아민라디칼의 아미노기의 수소대신 메틸기를 치환해감에 따라 HOMO의 에너지는 증가하고 SOMO, LUMO의 에너지는 감소한다는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 메틸알코올의 -OH의 수소를 메틸기로 치환했을때도 HOMO의 에너지는 증가하고 SOMO와

LUMO의 에너지는 감소한다. 여기서 HOMO와 LUMO의 영향은 앞에서의 parent 분자에서와 같이 궤도함수 상호작용의 관점에서 잘 설명될 수 있으나 SOMO는 HOMO와 LUMO의 중간에 위치하고 있기 때문에 궤도함수 상호작용에 영향을 받지 않을 것으로 예상되므로 SOMO의 이와같은 경향은 앞의 Fig. 2에 나타난 바와 같이 메틸아민라디칼의 수소가 메틸기로 치환됨에 따라 라디칼과 질소 혹은 산소의 고립전자쌍간의 거리가 멀어짐으로써 두 궤도함수간의 antibonding 효과가 줄어든 결과로써 나타난다는 것을 알 수 있다. 해리에너지의 상대치는 기준라디칼과 비교한 안정화에너지에 해당하며 Table 3에 메틸라디칼을 기준으로한 안정화에너지의 MINDO/3 및 *ab initio* 계산결과와 실험값을 비교하여 나타내었다. 아울러 전체적인 one center exchange 에너지 변화의 차이($\delta\Delta\Sigma E_A^k$) 및 각 성분원소별로 one center exchange 에너지 변화의 차이($\delta\Delta E_A^k$)를 나누어 수록하였다.

Table 3에서 주목할 것은 α -아미노알킬라디칼들의 경우 전체적인 경향성은 Goddard의 *ab initio* 결과와 일치하게 나타났으며 실험결과와는

Table 2. Various properties of radical species.

Compound	E (eV)	ΔH_f° (Kcal/mole)	HOMO(eV)	SOMO(eV)	LUMO(eV)	ΣE_A^k (eV)
·CH ₂ OH	-481.60	-17.9	-11.79	-3.26	2.59	-82.89
·CH ₂ OCH ₃	-637.65	-9.5	-11.14	-3.49	1.62	-105.37
·CH ₂ NH ₂	-337.33	23.4	-10.94	-2.98	2.81	-61.67
·CH ₂ NH(CH ₃)	-533.11	37.9	-10.19	-2.99	2.32	-84.80
·CH ₂ N(CH ₃) ₂	-688.38	64.1	-9.87	-3.13	1.96	-108.19
·CH ₃	-169.30	43.3	-13.50	-3.97	2.75	-26.89

Table 3. Comparison of stabilization energy(E_s) by 4-31G, experiment, and MINDO/3 and breakdown of difference of total one center exchange energy change to components of each atom.

	E_s (kcal/mole)			$\delta\Delta E_A^k$ (eV)				$\delta\Delta\Sigma E_A^k$ (eV)
	4-31G	Expt	MINDO/3	O	N	C	H	
·CH ₂ OH		8	19.5	-2.29		0.80	0.42	-1.06
·CH ₂ OCH ₃		11	16.5	-18.5		0.95	0.34	-0.55
·CH ₂ NH ₂	10.3	10	25.1		-3.50	1.12	0.72	-1.66
·CH ₂ NH(CH ₃)	9.7	17	24.8		-3.27	1.41	0.31	-1.55
·CH ₂ N(CH ₃) ₂	8.9	20	20.9		-2.84	1.68	0.05	-1.11

반대로 나왔다는 사실이며 아울러 실험결과가 정확한 것으로 받아들여져온 메틸알코올과 메틸 에테르 라디칼들까지도 실험결과와 반대로 나왔다는 사실이다. 또한 MINDO/3 계산결과는 모든 라디칼종의 안정화에너지값이 실험치나 *ab initio* 결과보다 훨씬 큰값을 나타내고 있다. 그러나 이와같이 MINDO/3 방법이 모든 라디칼종에 대해 실험치나 *ab initio* 결과보다 훨씬 큰값을 나타내는 이유는 one center exchange 에너지 변화의 큰 차이($\delta\Delta\Sigma E_A^K$)로서 잘 설명될 수 있다. 즉 큰 $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 는 그에 비례하는 coulombic correlation 변화의 큰 차이를 의미한다. $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 값이 큰음의 값을 갖는것은 해리반응에서의 coulombic correlation의 변화(감소)가 기준반응인 메탄의 해리반응에서의 coulombic correlation의 변화(감소)보다 크다는 것을 의미하므로 실험치보다 큰 안정화에너지를 나타내게 됨을 식 (3)'로부터 알 수 있다. 식 (3)'과 유사한 식으로 활성화에너지의 실험치와 이론치간의 관계는 다음과 같이 나타내어질 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta E_{act}(\text{exp}) &= \Delta E_{act}(\text{theor}) + \Delta \text{Cor} & (4) \\ \Delta E_{act}(\text{exp}); & \text{활성화에너지(실험치)} \\ &= (E_{\text{transition state}} - E_{\text{reactant}}) \\ \Delta E_{act}(\text{theor}); & \text{활성화에너지(이론치)} \\ \Delta \text{Cor} & ; \text{correlation 에너지의 차이} \\ & (\text{Cor}_{(ts)} - \text{Cor}_{(r)}) \end{aligned}$$

반응물과 전이상태에서의 one center exchange 에너지 변화(차이) $\Delta\Sigma E_A^K$ 로부터 식 (4)에서 활성화에너지의 실험치와 이론치간의 차이를 결정짓는 correlation 에너지 변화(차이)를 알 수 있는 예로써 ω -부텐일 라디칼고리화반응¹⁴의 reaction coordinate 변화에 따른 ΔH_f 와 ΣE_A^K 의 변화를 Table 4에 수록하였다.

Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 ΣE_A^K 가 반응물로부터 생성물로 가면서 계속 증가하다

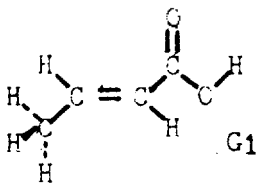
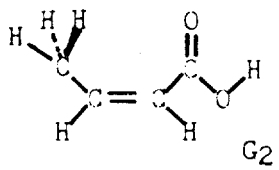
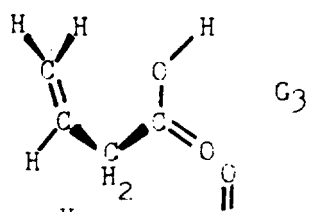
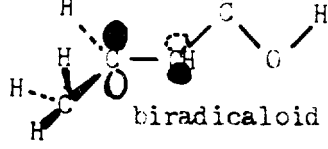
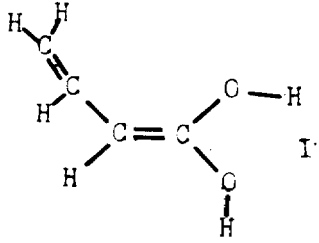
가 생성물에서 다시 감소하는 것을 볼 수 있으며 전이상태에서 가장 큰 값을 가지는 것은 아니나 반응물의 ΣE_A^K 값과 전이상태에서의 ΣE_A^K 값 사이에는 제법 큰차이($\Delta\Sigma E_A^K$)가 있으며 Bischof¹⁵가 지적한 바와 같이 correlation 차이 (ΔCor)가 개입됨으로써 실험치보다 큰 활성화에너지의 이론치가 얻어진다는 것을 알 수 있다. 또다른 예로써 *trans*-but-2-enoic acid의 decarboxylation 중에 나타나는 안정한 conformer들의 ΣE_A^K 와 intermediate 및 이중결합이 90° 회전된 biradicaloid 전이상태¹⁶에서의 ΣE_A^K 를 비교하여 Table 5에 수록하였다.

Table 5에서 주목할것은 안정한 conformer 간에는 ΣE_A^K 가 거의 같으나 안정한 conformer에 비해 훨씬 큰 coulombic correlation이 개입되어 있다는것이 오래전부터 잘 알려진 biradicaloid 전이상태에서는 큰 ΣE_A^K 의 증가를 나타낸다는 것이며 결국 correlation을 고려하지 않은 방법으로 구한 2중결합의 회전에 대한 활성화에너지의 이론치와 실험치 사이에는 큰 차이가 있을것이라는 것을 식(4)로부터 알 수 있다. 이와같은 관점에서 RHF 방법의 경우 에너지 분배 (energy partitioning)가 가능한 CNDO, INDO, 혹은 MINDO/3 방법에서 ΣE_A^K 의 변화로부터 해리에너지의 상대치나 활성화에너지와 같은 상대적인 에너지를 구하는데 있어 실험치와 이론치간의 차이를 결정짓는 coulombic correlation의 변화를 정성적으로 알아볼 수 있다고 결론지을 수 있다. 여기서 다시 Table 3을 보면 α -아미노알킬라디칼종의 경우 메틸아민라디칼과 메탄올과 메틸에테르라디칼의 경우 메탄올라디칼의 $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 가 가장 크다는것을 알 수 있으며 이것은 이에 비례해서 가장 큰 correlation 변화의 차이를 의미하므로 MINDO/3-RHF와 같은 이론적으로 correlation을 고려하지 않은 방법을 썼을 경우 식 (3)'로부터 메틸아민과 메틸알코

Table 4. Change of ΔH_f , E_A^K versus reaction coordinate in cyclization of ω -butenyl radical.

Reactant	2.3	2.1	1.91	1.9	1.89	1.7	product	
$\Delta H_f(\text{kcal/mole})$	42.2	47.5	55.4	61.1	61.2	61.3	55.8	44.6
$E_A^K(\text{eV})$	-89.58	-89.65	-89.74	-89.87	-89.87	-89.88	-86.96	-89.71

Table 5. Comparison of ΣE_A^K of stable isomers, intermediate and biradicaloid transition state for butenoic acid.

	-201.92 eV
	-201.95 eV
	-201.96 eV
	-204.03 eV
	-200.71 eV

G₁, G₂, G₃; stable isomers

I; intermediate

올라디칼의 안정화에너지가 가장 과장되게 크게 나타날것이라는 것을 알 수 있으며 이 오차의 정도가 실험적인 안정화에너지 차이를 능가할때는 실험과 반대되는 경향성을 보일 것이라는 것을 예상할 수 있다. 결론적으로 MINDO/3 결과가 실험결과와 반대되는 경향성을 나타낸 것은

이 방법에서의 correlation 을 전혀 고려하지 않았다는 점이 크게 작용하고 있다는 것을 명백하게 해준다. 이와같은 관점에서 정성적으로 correlation 변화의 차이를 고려해 주기위해 두 가지 방법으로 접근하였다.

첫째, $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 와 $\delta\Delta\text{Cor}$ 간에 일차비례관계를 가정한 방법.

둘째, $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 를 구성하는 각 원자의 $\delta\Delta E_A^K$ 에 대해 다른 비례상수를 가정하는 방법이다.

첫번째 방법에서 메틸아민라디칼의 경우(25.1-10)kcal/mole=15.1kcal/mole 라는 안정화에너지의 실험치와 이론치간의 차이는 $\delta\Delta\Sigma E_A^K - 1.66\text{eV}$ (39.3kcal/mole)에 비례하는 correlation 변화의 차이에 기인한 것으로 생각할 수 있으므로 이들값으로 부터 비례상수 K를 구하면

$$15.1 \text{ kcal/mole} = K \times (-38.3) \text{ kcal/mole}$$

$$K = -0.39$$

을 얻을 수 있다. 이 비례상수값을 표 3의 각 $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 에 대해 적용함으로써 정성적으로 correlation 변화의 차이를 고려한 안정화에너지를 Table 6에 실험값과 비교 수록하였다.

두번째 방법으로써 메틸알코올과 메틸에테르 라디칼의 안정화에너지의 실험치는 정확한 것으로 알려져 왔기 때문에 이값들이 정확한 것으로 가정하면 메틸알코올라디칼의 경우 (19.5-18)kcal/mole=11.5kcal/mole 이라는 안정화에너지의 실험치와 이론치사이의 차이는 $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 에 비례관계에 있는 correlation 변화의 차이에 기인되거나 원자들의 one center exchange 에너지 E_A^K 에 대한 correlation 의 비례상수가 다를 것이기 때문에 표 3에서 볼 수 있는 바와 같이 $\delta\Delta\Sigma E_A^K$ 을 구성하고 있는 각 원자의 one center exchange 에너지 변화의 차이($\delta\Delta E_A^K$)의 구성비가 변함으로써 야기되는 전체비례상수 K의 변화를 고려하기 위해 각 원자의 $\delta\Delta E_A^K$ 에 대해 다른 비례상수를 가정하면

$$\begin{aligned} 11.5 \text{ kcal/mole} &= k_O(-52.8 \text{ kcal/mole}) \\ &+ k_C(18.4 \text{ kcal/mole}) \\ &+ k_H(9.7 \text{ kcal/mole}) \quad (5) \end{aligned}$$

k_O , k_C 및 k_H ; 산소, 탄소 및 수소의 $\delta\Delta E_A^K$

Table 6. Comparison of experimental stabilization energy with theoretical value including difference of correlation change qualitatively.

	Stabilization energy (kcal/mole)		
	Exp.	Method 1.	Method 2.
·CH ₂ NH ₂	10	10.0	10.0
·CH ₂ NHCH ₃	17	10.6	12.6
·CH ₂ N(CH ₃) ₂	20	10.7	14.0
·CH ₂ OH	8	9.8	
·CH ₂ OCH ₃	11	11.1	

에 대한 $\delta\Delta\text{Cor}$ 의 비례상수
메틸에테르라디칼에 대해 마찬가지로

$$5.5\text{kcal/mole} = k_O(-42.7\text{kcal/mole}) \\ + k_C(21.9\text{kcal/mole}) \\ + k_H(7.8\text{kcal/mole}) \quad (6)$$

의 식을 얻을 수 있다. 첫번째 방법의 메틸아민
라디칼의 경우와 마찬가지로 메틸알코올라디칼
에 대해 전체비례상수 K 를 가정하면

$$11.5\text{kcal/mole} = K(-52.8 + 18.4 + 9.7)\text{kcal/mole} \\ = (k_O(-52.8) + k_C(18.4) + k_H(9.7))\text{kcal/mole}$$

이 되며 여기서 K 는 -0.47 이므로 정리하면

$$-0.47 = 2.1k_O - 0.7k_C - 0.4k_H \quad (7)$$

이 되며 식 (5), (6), (7)로부터 $k_O = -0.47$,
 $k_C = -0.54$, $k_H = -0.33$ 을 얻을 수 있다. 여기
서 메틸아민라디칼에 대해 전체비례상수 K 를 가
정하는 식을 세워 $K = -0.39$, $k_C = -0.54$, $k_H = -0.33$
값을 대입하여 k_N 을 구하면 $k_N = -0.43$ 이 된다.

디메틸아민라디칼에 대해 K 를 가정하는 식을
세워 앞에서 구한 k_N , k_C , k_H 를 대입하여 K 를
구하면 $K = -0.34$ 이 된다.

즉 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 $\delta\Delta\Sigma E_A^K$
를 구성하는 $\delta\Delta E_A^K$ 의 구성비가 메틸아민라디칼
로부터 디메틸아민라디칼로 가면서 변하기 때문
에 전체비례상수 K 또한 -0.43 으로부터 -0.34
로 변하게 된다. 이 K 값으로부터 디메틸아민라
디칼의 안정화에너지를 구하면

$$E_s = 12.6\text{kcal/mole} \text{ 이 된다.}$$

트리메틸아민라디칼에 대해서도 마찬가지로
안정화에너지를 구하여 Table 6에 수록하였
다. 이 표에서 볼 수 있는 바와 같이 두방법 모
두 실험과 일치하는 경향성을 보였다. 두번째
방법이 첫번째 방법보다 더 타당성이 있기 때문
에 안정화에너지의 실험치가 정확한 것으로 알
려져 왔던 메틸알코올라디칼과 메틸에테르라디
칼의 안정화에너지가 정확하다면 α -아미노알킬
라디칼의 안정화에너지는 correlation을 고려한
방법을 썼을 경우 실험과 일치하는 경향성은 물론
N-알킬화에 의해 제법 크게 증가하는 안정
화에너지를 나타낼 것으로 예측된다.

결 론

1. MINDO/3-RHF 방법의 α -아미노알킬라디칼들의 conformation은 *ab initio* 결과와 일치하지 않았다.
2. MINDO/3-RHF 방법의 α -아미노알킬라디칼들에 대한 안정화에너지는 *ab initio* 결과와 같은 경향성을 보였다.
3. one center exchange 에너지 변화 및 그것의 차이가 식 (3)'과 식 (4)에서 실험치와 이론치 사이의 차이를 결정짓는 correlation의 변화 및 그것의 차이를 알아보는데 좋은 척도가 될 수 있을 것이라는 것을 알았다.
4. 여러 사실로부터 실험과 이론사이의 반대되는 결과는 이론적인 면에서 correlation을 고려하지 않았다는 점이 크게 작용하고 있다는 것을 알 수 있었으며 correlation을 고려한 방법을 썼을 경우 실험과 일치하는 경향성을 보일 것으로 예측되었다.

본 연구는 문교부 기초과학 연구조성비와 이론물리 및 화학연구회의 지원으로 이루어졌으며 이에 대하여 감사드는 바이다.

인 용 문 헌

1. N. C. Baird, *J. Chem. Educ.*, **54**, 291 (1977).
2. Griller and F. P. Lossing, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 1586 (1981).
3. J. D. Goddard, *Can. J. Chem.*, **60**, 1250 (1982).

4. I. G. Csizmadia, "Theory and Practice of MO Calculation on Organic Molecules," Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1976.
5. L. C. Allen, E. Clementi and H. M. Gladney, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 456 (1963).
6. W. A. Lathan, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Amer. Soc.*, **93**, 808 (1971).
7. M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry," McGraw-Hill, N. Y., 1969.
8. J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Application Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill, N. Y., 1970.
9. L. M. Molino and E. Canadell, *Theoret. Chim. Acta.*, **60**, 299 (1981).
10. M. J. S. Dewar and D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 7201 (1971).
11. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
12. D. Cremer, J. S. Binkley, J. A. Podle and W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 6900 (1974).
13. I. G. Csizmadia, "Application of MO Theory in Organic Chemistry," Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977.
14. I. Lee, B. S. Lee, C. H. Song and C. K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, in press
15. P. Bischof, *Helv. Chim. Acta.*, **63**, 1434 (1980).
16. M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. Mckee, H. S. Rzepa and Wade, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 5069 (1977).