

Hexahydroxybenzene Triscarbonate(C_9O_9)와 유사화합물들의 *ab initio* 연구

權寧喜 · 具致秀

한양대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 10. 19 접수)

Ab Initio Studies of Hexahydroxybenzene Triscarbonate (C_9O_9) and Analogous Compounds (C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, $C_9O_3S_6$)

Younghi Kwon and Minsu Koo

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received October 19, 1995)

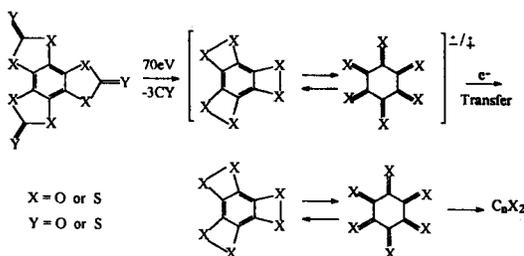
요 약. *Ab initio* 방법을 이용하여 hexahydroxybenzene triscarbonate(C_9O_9)와 이와 유사한 화합물(C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, $C_9O_3S_6$)들의 평형구조(equilibrium geometry)와 에너지를 HF와 MP2 level에서 구하였다. 계산결과 이들 화합물은 모두 C_{3v} bowl형 구조보다는 D_{3h} 평면형구조가 더 안정함을 알 수 있었다. HF/3-21G* level에서 조화진동수(harmonic vibrational frequency)를 계산하였고 각각의 진동방식(vibrational mode)을 비교, 분석하였으며, HF/6-31G* level에서 구한 Mulliken population과 natural population을 이용하여 화합물들의 결합특성에 대하여 연구하였다. 또한 이들 화합물들의 열분해에 의해서 생성되는 C_6O_6 과 C_6S_6 의 전자구조와 결합특성에 대한 연구를 HF와 MP2 level에서 하였다. 그리고 화합물들이 열분해하여 C_6O_6 , C_6S_6 , CO, 그리고 CS로 분리될 때의 필요한 에너지를 HF/3-21G* level에서 계산하여 열분해에 필요한 대략적인 에너지장벽을 예상하여 보았다.

ABSTRACT. An *ab initio* molecular orbital method has been applied to investigation of molecular properties and equilibrium geometries for hexahydroxybenzene triscarbonate (C_9O_9) and its analogous cyclic compounds (C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, $C_9O_3S_6$). In these works, the optimized geometry of each compound has been obtained at HF and MP2 levels. These results have shown that the optimized geometries of these compounds prefer D_{3h} planar structure to C_{3v} bowl structure. Calculations of harmonic vibrational frequencies have been also carried out at HF/3-21G* level to analyze normal modes of these compounds. Bonding characters of these compounds are studied by Mulliken and natural populations obtained at HF/6-31G* level. We have also studied the structures and the populations of C_6O_6 and C_6S_6 at HF and MP2 levels which are obtained by pyrolyses of C_9O_9 and analogous compounds. In addition, the single point calculations have been performed to predict the approximate energy barrier for pyrolysis of each compound.

서 론

Hexahydroxybenzene triscarbonate(C_9O_9)는 dry THF 용매하에서 hexa-hydroxybenzene(HHB)과 과량의 carbonylchloride의 혼합물을 환류(reflux)하여 얻을 수 있으며, 백색고체로서 열과 습기에 매우 민감하다.¹ 2,5,8-trithio-benzotriss[1,3]dithiole(C_9S_9)은 pyridine 용매하에서 benzenehexathiol($C_6H_6S_6$)

과 과량의 CS_2 의 혼합물을 환류(reflux)하여 얻을 수 있으며, 또한 2,5,8-benzo-[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tri(1,3-dithiol)-2,5,8-trione($C_9O_3S_6$)도 같은 방법으로 얻을 수 있다.² 2,5,8-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tri(1,3-diol)-2,5,8-trithione($C_9O_6S_3$)은 이들 세 물질과 비교하기 위해 설정한 이론적인 model compound 이다.



이러한 화합물들의 electron-impact 이온화반응에 의해 $C_6X_6^+$ ($X=O, S$)가 생성되고 다시 e^- transfer 과정을 거쳐 C_6X_6 이 생성된다. 이것은 다시 해리되어 C_nX_2 ($n=2, 3, 4, 5$)로 된다. 이러한 관계를 Scheme 1에 나타냈다. 이들 화합물들은 tandem mass spectrometry(neutralization reionization mass spectrometry)에 의해 기체상에서 생성되고 특성화된다.³⁻⁶

C_nX_2 는 interstellar organic compound의 생성에 결정적인 역할을 하는 물질이며, n 이 짝수인 경우는 홀수인 경우보다 더 불안정하다고 보고되어 있다.³

본 연구에서는 C_9O_9 , C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, $C_9O_3S_6$ 와 이들 물질의 열분해(pyrolysis)에 의해서 생성된 C_6X_6 의 equilibrium geometry와 harmonic vibrational frequency, 그리고 기타 화학적 성질들을 *ab initio* method을 이용하여 연구하였다. 또한 이러한 결과를 바탕으로 이들 화합물들의 pyrolysis에 대하여 이론적인 접근을 시도하였다.

계산방법

본 연구에서 사용된 program은 Gaussian 92⁷이며

CRAY Y-MP super computer에서 계산하였다. 모든 화합물의 가장 안정한 상태(ground state)의 분자구조를 HF level에서 구하였으며 electron correlation effect를 알아보기 위하여 MP2 level에서 계산하였다. 이때 사용된 basis set은 split-valence 3-21G와 6-31G basis set, *d*-polarization function을 포함하는 3-21G*와 6-31G* basis set을 사용하였다. 각 화합물의 vibrational normal mode를 구하고, 이를 통하여 각 결합의 특성을 비교하기 위하여 조화진동수(harmonic vibrational frequency)를 HF/3-21G* level에서 계산하였고 Pople 등에 의해서 제안된 factor (0.89)로 scaling 하였다.⁸ 화합물들이 열분해(pyrolysis)에 의해서 분해될 때 대략적인 에너지 장벽을 알아보기 위해서 HF/3-21G*/HF/3-21G* level에서 계산하였다. 이때 낮은 level의 basis set을 사용하면 electron correlation effect를 고려할 수 없지만 본 연구에서는 상대적인 값만을 알아보기 위한 것이기 때문에 가장 일반적으로 사용되는 3-21G* basis set을 사용하였다.

결과 및 고찰

Geometry optimization. 먼저 C_9O_9 , C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, $C_9O_3S_6$ 화합물들의 가장 안정한 구조를 HF level에서 구하였다. 이때 모든 화합물들의 geometry optimization은 D_{3h} 대칭 구조와 C_{3v} 대칭 구조를 유지하면서 수행하였다. C_{3v} 대칭 구조는 C=O나 C=S가 벤젠 고리(benzene ring) 평면과 10°의 dihedral angle을 갖는 구조이며, 두 구조의 에너지 차이를 비교하여 Table 1에 나타내었다. 에너지 차이(9~29

Table 1. Relative energies of D_{3h} and C_{3v} ^a structures (kcal/mol)

Comp.	HF/3-21G	HF/3-21G*	HF/6-31G	HF/6-31G*	MP2/6-31G*/6-31G*
C_9O_9	27.227 ^b (-1008.8760) ^c	27.227 (-1008.8760)	26.746 (-1014.0049)	26.80 (-1014.5757)	21.05 (-1017.2499)
C_9S_9	13.96 (-3898.8710)	14.65 (-3899.8779)	14.33 (-3917.8915)	14.59 (-3918.3751)	10.08 (-3920.8623)
$C_9O_6S_3$	28.869 (-1972.1350)	27.278 (-1972.4640)	27.44 (-1981.8992)	27.21 (-1982.4256)	21.94 (-1984.7162)
$C_9O_3S_6$	11.018 (-2935.5389)	13.469 (-2936.2161)	12.21 (-2949.9605)	13.20 (-2950.4775)	9.96 (-2952.9070)

^aC=X(X=O or S) deviates 10° from benzene ring plane. ^bEnergy of C_{3v} structure minus energy of D_{3h} structure. ^cEnergy of D_{3h} symmetry structure in hartree.

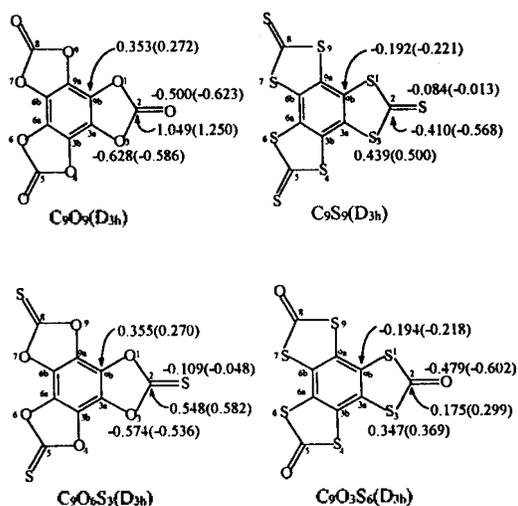


Fig. 1. Molecular geometries, Mulliken charges and natural charges (in parentheses) of C_9O_9 , C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, and $C_9O_3S_6$ at HF/6-31G* level.

kcal/mol)가 크지는 않지만 모든 화합물에서 D_{3h} 대칭 구조가 C_{3v} 대칭 구조보다 안정하다는 것을 알 수 있었다. 이들 화합물을 C_1 대칭 구조하에서 geometry optimization을 수행한 결과 D_{3h} 대칭 구조가 되었다. 또한 이 경우 에너지는 D_{3h} 대칭 구조하에서 optimization한 값과 똑같았다. 즉 이들 화합물들의 가장 안정한 구조는 평면형(D_{3h}) 구조이며, 이들 기하학적 구조를 Fig. 1에 나타냈고, 평면형(D_{3h}) 구조에서 구한 에너지 값을 Table 1에 hartree 단위로 괄호안에 표시하였다. HF level에서 계산한 값들을 비교해 보면 사용한 basis set에 따라 에너지가 크게 달라지는 것을 알 수 있었다. 3-21G*와 6-31G* basis set에 의해 계산된 에너지는 3-21G와 6-31G basis set에 의해 계산된 에너지보다 약 1~2 hartree (600~1200 kcal/mol) 정도 낮아졌으며, HF/6-31G* level에서 최적화된 구조에서 MP2 방법을 이용하여 electron correlation energy를 고려했을 때 HF 에너지보다 약 2-4 hartree 정도 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 이들 화합물들은 lone-pair electron을 포함하는 S와 O가 많이 존재하므로 electron correlation effect가 분자결합에너지에 상당히 큰 영향을 주기 때문이다.

각 화합물들(C_9O_9 , C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, $C_9O_3S_6$)이 열분해 (pyrolysis)에 의해 생성되는 물질 중에서 C_6O_6 , C_6S_6 ,

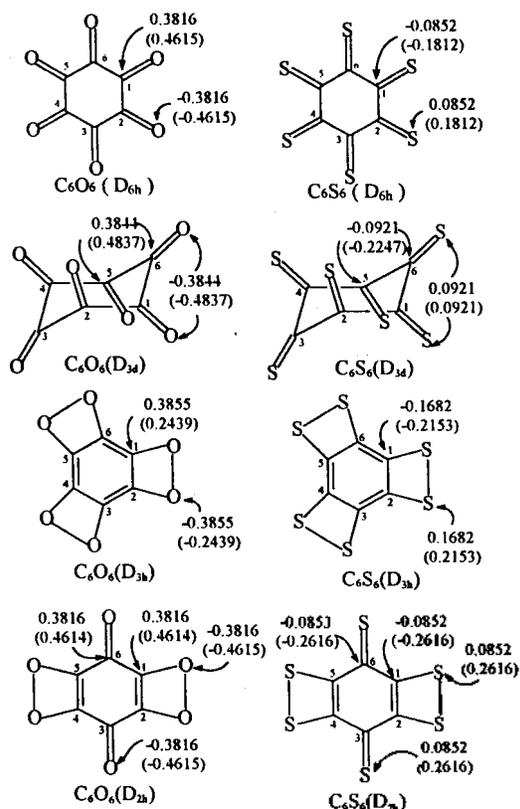


Fig. 2. Molecular geometries, Mulliken charges and natural charges (in parentheses) of C_6O_6 and C_6S_6 at HF/6-31G* level.

CO, CS 화합물에 대해서만 고려하였다. C_6O_6 과 C_6S_6 은 각각 평면형인 D_{6h} , D_{3h} , D_{2h} 구조와 의자형인 D_{3d} 구조를 가질 수 있다. 이 두 화합물의 기하학적 구조를 Fig. 2에 나타냈으며, 네 가지 구조의 상대적인 에너지를 Table 2에 나타내었다. C_6O_6 의 경우 HF level에서 가장 안정한 구조는 D_{3d} 의자형이며 다른 구조의 경우보다 약 150 kcal/mol 이상 안정하게 나타났다. 그 다음으로 안정한 구조는 D_{6h} 평면형이었다($D_{3d} > D_{6h} > D_{2h} > D_{3h}$). MP2 방법을 이용하여 electron correlation effect를 고려했을 때도 역시 D_{3d} 의자형이 D_{6h} 평면형구조보다 더 안정한 에너지를 가지는 것을 알 수 있었다.

한편 C_6S_6 의 경우 HF level에서 가장 안정한 구조는 D_{3h} 평면형이며 C_6O_6 의 경우와 비교했을 때 다른 구조와의 에너지 차이는 그렇게 크지 않았다. 그 다음으로 안정한 구조는 D_{2h} 평면형이었다($D_{3h} >$

$D_{2h} > D_{3d} > D_{6h}$). MP2 방법을 이용하여 electron correlation effect를 고려했을 때 역시 D_{3h} 평면형이 D_{2h} 평면형보다 더 안정한 에너지를 가지는 것을 알 수 있었다.

따라서 C_6O_6 화합물과 C_6S_6 화합물의 안정한 구조는 서로 다르다는 것을 알 수가 있으며, C_6O_6 의 경우 four-membered ring(C-O-O-C)의 수가 많아질수록 더 불안정하다는 것을 알았다. 그러나 C_6S_6 의 경우는 four-membered ring(C-S-S-C)의 수가 많아질수록 더 안정하였다. 이는 산소와 황의 원자 지름의 크기가 다르기 때문이라고 볼 수 있다.

고리 화합물에 의해서 생성 가능한 물질들 중 CO, CS에 대한 에너지를 HF와 MP2 level에서 계산하였는데 두 화합물의 경우 모두 단일항 상태(singlet state)가 삼중항 상태(triplet state)보다 10~100 kcal/mol 정도 안정하였다.

HF/6-31G* level에서 화합물 C_9O_9 , $C_9O_6S_3$, C_9S_9 , $C_9O_3S_6$ 의 D_{3h} symmetry structure에 대한 geometrical parameter를 구하여 Table 3에 나타내었고, Mulliken charge와 natural charge를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 bridged 산소와 bridged 황의 전하를

비교해 보면 산소의 경우 (-) 전하를 나타내나 황의 경우는 (+) 전하를 가지며, terminal 산소와 terminal 황의 경우는 산소가 황보다 더 큰 (-) 전하를 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 전기음성도를 비교할 때 산소와 탄소의 경우 산소가 더 크고, 황과 탄소의 경우에는 탄소가 더 크기 때문이다. Table 3에 나타낸 바와 같이 C_9O_9 , $C_9O_6S_3$, C_9S_9 , $C_9O_3S_6$ 의 결합 각도를 비교해 보면 그렇게 큰 변화는 없었다. Bridged 산소가 있을 경우 벤젠고리의 C_{3a} - C_{3b} 결합은 C_{3a} - C_{9b} 결합보다 이중 결합에 가까웠고, bridged 황이 있을 경우는 C_{3a} - C_{9b} 결합이 C_{3a} - C_{3b} 결합보다 이중 결합 성격이 강한 것을 알 수가 있었다. 각 화합물들의 C_{9b} -X, X- C_2 (X=O, S)의 electron population은 서로 유사하였고, $C_2=X$ 를 보면 $C_2=O$ 결합이 $C_2=S$ 결합보다 더 강하다는 것을 알 수 있었다.

C_6O_6 와 C_6S_6 의 각 구조에 대한 geometrical parameter와 HF/6-31G* level에서 구한 electron population을 Table 4에, 그리고 Mulliken charge와 natural charge를 구하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 산소의 전하는 모두 (-)값이고

Table 2. Relative energies of C_6O_6 and C_6S_6 (kcal/mol)

	C_6O_6				C_6S_6			
	D_{6h}	D_{3d}	D_{3h}	D_{2h}	D_{6h}	D_{3d}	D_{3h}	D_{2h}
HF/3-21G	154	0	210	189	104	36	0	3
HF/3-21G*	154	0	210	189	123	39	0	17
MP2/3-21G**/3-21G*	0	21	231	27	44	9	1	0
HF/6-31G	164	0	256	188	107	33	0	13
HF/6-31G*	155	0	270	202	127	42	0	17
MP2/6-31G**/6-31G*	8	0	241	54	54	24	0	3

Table 3. Geometrical parameters and electron populations (in parentheses) of each compound at HF/6-31G* level (bond length: Å, bond angle: degree)

		C_{3a} - C_{9b}	C_{3a} - C_{3b}	C_{9b} -X	X- C_2	$C_2=Y$	$\angle C_{3a}$ - C_{9b} -X	$\angle C_{9b}$ -X- C_2	$\angle X$ - C_2 -X
$C_9O_9(D_{3h})$	X=O	1.3906	1.3557	1.3534	1.3528	1.1623	107.46	108.02	109.03
	Y=O	(0.4897)	(0.5156)	(0.2120)	(0.2962)	(0.7082)			
$C_9S_9(D_{3h})$	X=S	1.3847	1.3912	1.7598	1.7486	1.6200	116.04	97.06	113.80
	Y=S	(0.5217)	(0.5230)	(0.2324)	(0.2328)	(0.4113)			
$C_9O_6S_3(D_{3h})$	X=O	1.3844	1.3610	1.3525	1.3426	1.6049	107.18	108.42	108.81
	Y=S	(0.5152)	(0.4661)	(0.2222)	(0.2492)	(0.5187)			
$C_9O_3S_6(D_{3h})$	X=S	1.3890	1.3874	1.7620	1.7812	1.1741	116.95	96.09	113.92
	Y=O	(0.4916)	(0.5235)	(0.2537)	(0.2682)	(0.4877)			

Table 4. Geometrical parameters and electron populations (in parentheses) of C₆O₆ and C₆S₆ at HF/6-31G* (bond length: Å, angle: degree)

		C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₆	C ₁ -X	X-X	∠C ₂ -C ₂ -X	∠C ₁ -X-X	
D _{3h}	C ₆ O ₆	1.3883	1.3449	1.3765	1.4391	91.06	88.94	
	(X=O)	(0.532)	(0.431)	(0.135)	(0.084)			
Form	C ₆ S ₆	1.3902	1.3752	1.7672	2.1180	101.78	75.24	
	(X=S)	(0.600)	(0.437)	(0.229)	(0.118)			
		C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₆	C ₁ =X		∠C ₁ -C ₂ -C ₃	Dihedral ∠C ₁ C ₂ C ₃ X	Angle ∠C ₁ C ₂ C ₃ C ₄
D _{3d}	C ₆ O ₆	1.5546	1.5546	1.1823		110.10	13.86	58.42
	(X=O)	(0.047)	(-0.038)	(0.593)				
Form	C ₆ S ₆	1.4974	1.4974	1.6019		113.68	3.17	47.84
	(X=S)	(-0.089)	(0.254)	(0.528)				
		C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₆	C ₁ -X	X-X	C ₃ =X	∠C ₂ -C ₁ -S	∠C ₂ -C ₃ -C ₄
D _{2h}	C ₆ O ₆	1.5788	1.5791	1.1574	2.7365	1.1574	120.01	119.09
	(X=O)	(0.189)	(0.189)	(0.579)	(-0.009)	(0.579)		
Form	C ₆ S ₆	1.4404	1.4404	1.6380	1.6381	1.6380	120.00	120.00
	(X=S)	(0.237)	(0.237)	(0.465)	(0.024)	(0.465)		

황의 경우는 (+)값을 나타내는 것을 알 수 있었다. Mulliken charge와 팔호속에 있는 natural charge를 비교해 보면 natural charge가 더 크고 고르게 분포되어 있다는 것을 알 수 있었다.

Table 4에서 보면 C₁-C₂와 C₁-C₆ 결합에 대한 electron population은 D_{3h} 구조가 가장 큰 것(0.4~0.6)을 알 수 있었다. 따라서 이들 결합은 이중결합 성격이 강하다는 것을 알 수 있었다. C-X(X=O, S)의 electron population은 D_{2h} 구조가 D_{3h} 구조보다 0.2~0.4 정도 더 큰 데, D_{3d} 구조의 C₁=X에 대한 값과 비교해 보면 D_{3h}(0.14, 0.23) → D_{2h}(0.35, 0.39) → D_{6h}(0.58, 0.47) → D_{3d}(0.60, 0.53)으로 됨에 따라 이중 결합 성격이 강해짐을 알 수 있었다.

X-X(X=O, S)의 electron population은 X가 산소일 경우보다 황일 경우에 더 큰데 이것으로부터 C₆S₆이 C₆O₆보다 four-membered ring(C-X-X-C)을 형성하기 쉽다는 것을 알 수 있었다.

Frequency analysis. 각 화합물들의 harmonic vibrational frequency를 HF/3-21G* level에서 구하여 Table 5에 나타내었다.

유사 화합물들(C₉O₉: C₉S₉, C₉O₆S₃: C₉O₃S₆)의 각 frequency에 해당하는 대칭표현을 비교해 보면 대

체적으로 일치함을 알 수 있었다. 그것은 이들 화합물들이 모두 D_{3h} 대칭구조를 갖고 있기 때문이며, O와 S가 같은 VIA족에 속하기 때문이다. Table 5에서 C₉S₉ frequency에 대한 intensity는 C₉O₉의 것보다 대체로 작다는 것을 알 수 있었다. 또한 같은 대칭표현에 해당하는 frequency를 비교해 보면 C₉O₉가 C₉S₉보다 크다는 것을 알 수 있었다. 이것은 다음과 같이 해석할 수 있다. $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 4.12\sqrt{k/\mu}$ (k : force constant, μ : reduced mass)에서 C-S 결합의 force constant는 C-O 결합의 force constant보다 약하며 reduced mass를 계산하면 C-S는 6.857이고 C-O는 4.8이다. 그러므로 $\bar{\nu}(\text{C-S}) < \bar{\nu}(\text{C-O})$ 가 된다. C=O와 C=S in plane stretching frequency는 C₉O₉(C=O)와 C₉S₉(C=S)에서는 약 566 cm⁻¹ 정도 차이가 나고 C₉O₆S₃(C=S)과 C₉O₃S₆(C=O)에서는 약 488 cm⁻¹의 큰 차이가 났다. C₉O₉와 C₉O₃S₆의 C=O in plane stretching frequency는 1700~1900 cm⁻¹ 근처에서 각각 두 개의 band가 나타나는 무수 화합물(anhydride compound)의 특징적인 frequency이다.

즉 $\text{X} - \overset{\text{Y}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \text{X} \leftrightarrow \text{X}^- = \overset{\text{Y}^+}{\underset{\text{|}}{\text{C}}} - \text{X} \leftrightarrow \text{X} - \overset{\text{Y}^+}{\underset{\text{|}}{\text{C}}} = \text{X}^-$ 와 같은 공명 구조에 의해서 생기는 frequency이다. 공명이

Table 5. Harmonic vibrational frequencies of each compound at HF/3-21G* level (frequency: cm^{-1})

$\text{C}_9\text{O}_9(\text{D}_{3h})$		$\text{C}_9\text{S}_9(\text{D}_{3h})$		$\text{C}_9\text{O}_6\text{S}_3(\text{D}_{3h})$		$\text{C}_9\text{O}_3\text{S}_6(\text{D}_{3h})$	
Freq.	Mode	Freq.	Mode	Freq.	Mode	Freq.	Mode
78(7, $A_2''^{ob}$)	C-C, C=O	39(2, $A_2''^{ob}$)	C-C, C=S ^b	52(4, $A_2''^{ob}$)	C-O-C, C=S ^b	51(3, $A_2''^{ob}$)	C-S-C, C=O ^b
173(1, E')	C-O-C, C=O	98(<1, E')	C-S-C, C=S	112(1, E')	C-O-C, C=S	133(<1, E')	C-S-C, C=O
284(2, A_2'')	C-O-C ^b	182(1, $A_2''^{ob}$)	C-S-C ^b	257(3, $A_2''^{ob}$)	C-O-C ^b	184(<1, $A_2''^{ob}$)	C-S-C ^b
418(2, E')	C-O-C, C=O	243(3, E')	S-C-S	332(5, E')	C-O-C, C=S	291(5, E')	C-S-C, C=O
570(12, E')	C-O-C, C=O	320(<1, E')	C-S-C, C=S	432(1, E')	C-O-C, C=S	382(<1, E')	C-S-C, C=O
723(2, E')	C-O-C, C=O	323(6, E')	C-S-C, C=S	572(35, E')	C-O-C	393(15, E')	C-S-C, C=O
734(218, $A_2''^{ob}$)	C=O ^b	444(41, E')	-S-C=S	634(53, $A_2''^{ob}$)	C=S ^b	462(19, E')	C-S-C, C=O
849(75, E')	C-O-C, C=O	445(4, A_2'')	C=S ^b	818(152, E')	C-O-C	523(43, $A_2''^{ob}$)	C=O ^b
971(<1, E')	C-O-C	631(<1, E')	C-S-C	974(48, E')	C-O-C	623(3, E')	C-S-C
1057(743, E')	C-O-C	771(58, E')	C-S-C	1019(345, E')	C-O-C	749(6, E')	C-S-C
1130(194, E')	C-O-C	847(22, E')	C-C	1104(760, E')	C-O-C	856(1, E')	C-C
1394(15, E')	C-C	997(852, E')	C=S	1239(2169, E')	C=S	1315(61, E')	C-C
1697(91, E')	C-C	1002(<1, A_1')	C-S	1292(<1, A_1')	C-S	1529(5, E')	C-C
1887(1418, E')	C=O	1314(66, E')	C-C	1395(222, E')	C-C	1727(849, E')	C=O
1905(<1, A_1')	C=O	1529(<1, E')	C-C	1684(3, E')	C-C	1733(<1, A_1')	C=O

Calculated frequencies are corrected by multiplying the factor 0.89 suggested by Pople. ^aValues of intensities and irreducible representations are in parentheses. ^bOut of plane. ^cExperimental datas of these frequencies are 1835, 1847 cm^{-1} , respectively.

강해질수록 두 band의 splitting은 더 커진다. 두 band의 차가 가장 큰 화합물은 $\text{C}_9\text{O}_6\text{S}_3$ (53 cm^{-1})이며, 다음이 C_9O_9 (18 cm^{-1})이었다. 차이가 가장 작은 화합물은 C_9S_9 (5 cm^{-1})과 $\text{C}_9\text{O}_3\text{S}_6$ (5 cm^{-1})이었다. 공명 구조에서 X가 산소이고 Y가 황인 경우가 반대인 경우보다 두 band의 차가 크며, 따라서 황이 산소보다 공명 구조를 형성하기 쉽다는 것을 알 수 있었다.

C-C 결합에 대한 frequency는 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 과 $1500 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 근처에서 나타나는 것을 볼 수 있는데 일반적인 방향족 화합물(aromatic compound)에서의 C-C frequency(1600 cm^{-1} 과 1475 cm^{-1})와 유사하였다.

C_9O_9 와 $\text{C}_9\text{O}_3\text{S}_6$ 의 C=O out-of plane stretching frequency는 $50 \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ 근처에서 하나의 band를, $630 \sim 740 \text{ cm}^{-1}$ 근처에서 하나의 band를 나타내었다. C_9S_9 와 $\text{C}_9\text{O}_6\text{S}_3$ 의 경우 $40 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ 근처와 $440 \sim 530 \text{ cm}^{-1}$ 근처에서 각각 하나의 band가 나타났다. C-O-C out-of plane stretching frequency는 $250 \sim 290 \text{ cm}^{-1}$ 근처에서, 그리고 C-S-C의 경우는 180 cm^{-1} 근처에서 나타났다.

Table 6에 C_6O_6 와 C_6S_6 의 각 대칭 구조(D_{6h} , D_{3d} ,

D_{3h} , D_{2h})에 대한 harmonic vibrational frequency를 HF/3-21G* level에서 계산하였는데 같은 구조의 대칭 표현이 서로 일치함을 알 수 있었다.

C_6O_6 구조 중 D_{3h} 대칭 구조에서 four-membered ring (C-O-O-C)에 해당하는 in plane frequency는 495, 957, 1059 cm^{-1} 이며, $\text{C}_6\text{S}_6(\text{D}_{3h})$ 의 경우는 159, 335, 609, 840 cm^{-1} 이다. C_6O_6 에 해당하는 frequency가 C_6S_6 에 대한 것보다 약 300 cm^{-1} 더 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 이 구조에서 four-membered ring의 out-of plane frequency는 $\text{C}_6\text{O}_6(\text{D}_{3h})$ 의 경우 164, 312 cm^{-1} 이고 C_6S_6 의 경우는 121 cm^{-1} 로 C_6O_6 에 대한 frequency가 더 크다는 것을 알 수 있었다. $\text{C}_6\text{O}_6(\text{D}_{3h})$ 의 1367 cm^{-1} 과 1678 cm^{-1} , 그리고 $\text{C}_6\text{S}_6(\text{D}_{3h})$ 의 1328 cm^{-1} 와 1586 cm^{-1} 는 C-C stretching frequency에 해당하며 일반적인 방향족 화합물에서의 C-C frequency(1600 cm^{-1} 과 1475 cm^{-1})와 비슷하였다.

C_6O_6 의 D_{6h} 와 D_{3d} 구조에서 IR frequency는 모두 C=O에 대한 stretching frequency이며 C_6S_6 의 경우도 마찬가지로 C=S stretching frequency이다.

C_6O_6 의 D_{2h} 구조에서 49, 262 cm^{-1} 의 band는 C=O와 four-membered ring(C-O-O-C)의 out-of

Table 6. Harmonic vibrational frequencies of C₆O₆ and C₆S₆ at HF/3-21G* level (frequency: cm⁻¹)

D _{6h} Form		D _{3d} Form		D _{3h} Form		D _{2h} Form	
C ₆ O ₆	C ₆ S ₆	C ₆ O ₆	C ₆ S ₆	C ₆ O ₆	C ₆ S ₆	C ₆ O ₆	C ₆ S ₆
274(47, A _{2u}) ^{a,b}	156(2, A _{2u}) ^a	82(5, E _u)	35(<1, E _u)	164(11, A _{2g}) ^a	121(<1, A _{2g}) ^a	49(<1, B _{3u}) ^a	56(<1, B _{3u}) ^a
297(1183, E _{1u})	258(121, E _{1u})	182(32, A _{2u})	122(<1, A _{2u})	312(4, E' ₁) ^a	159(<1, E' ₁)	262(52, B _{3u}) ^a	143(<1, B _{3u}) ^a
391(1019, E _{1u})	763(<0, E _{1u})	264(156, E _u)	215(<1, E _u)	495(3, E' ₁)	335(20, E' ₁)	342(19, B _{2u})	169(<1, B _{1u})
1599(3559, E _{1u})	1375(451, E _{1u})	463(452, E _u)	547(3, A _{2u})	904(13, E' ₁)	406(<1, E' ₁)	342(19, B _{1u})	176(4, B _{2u})
		599(19, A _{2u})	757(89, E _u)	957(1, E' ₁)	609(<1, E' ₁)	354(<1, B _{2u})	396(<1, B _{2u})
		1562(2725, E _u)	1137(10, E _u)	1059(165, E' ₁)	840(58, E' ₁)	793(<1, B _{3u}) ^a	412(2, B _{1u})
		1726(911, A _{2u})	1192(98, A _{2u})	1367(76, E' ₁)	1328(70, E' ₁)	988(251, B _{2u})	624(51, B _{2u})
				1678(2, E' ₁)	1586(8, E' ₁)	988(252, B _{1u})	676(3, B _{3u}) ^a
						1128(<1, B _{2u})	697(85, B _{1u})
						1706(54, B _{1u})	1197(2, B _{2u})
						1706(54, B _{2u})	1225(525, B _{1u})
						1727(<1, B _{1u})	1532(176, B _{2u})

Calculated frequencies are corrected by multiplying the factor 0.89 suggested by Pople. ^aValues of intensities and irreducible representations are in parentheses. ^bOut-of plane frequency.

Table 7. Full Mulliken populations of C_{9b}-X1 and C₂-X in each compound at HF/6-31G* (X=O or S)

		C _{9b}				C ₂			
		s	p _x	p _y	p _z	s	p _x	p _y	p _z
O ₁ (C ₉ O ₉)	s	-.0303	-.0513	-.0127	0	-.0401	-.0368	-.0013	0
	px	.0854	.0108	.0917	0	.1506	.1626	.0187	0
	py	.0829	.0931	.0614	0	.0331	.0692	.0120	0
	pz	0	0	0	-.0299	0	0	0	.0704
S ₁ (C ₉ S ₉)	s	-.1505	-.0213	-.1497	0	-.1732	-.0650	-.0319	0
	px	.0599	.0063	.1326	0	.1525	.1427	.1297	0
	py	.1351	.1074	.2149	0	.0302	.0997	.0001	0
	pz	0	0	0	.0160	0	0	0	.0703
O ₁ (C ₉ O ₆ S ₃)	s	-.0442	-.0345	-.0160	0	-.1335	.0637	-.0283	0
	px	.0840	.0185	.1051	0	.1031	.1802	.0287	0
	py	.0745	.1045	.0597	0	.0451	.0670	-.0204	0
	pz	0	0	0	-.0249	0	0	0	.0611
S ₁ (C ₉ O ₃ S ₆)	s	-.1405	-.0615	-.0961	0	-.1439	-.0757	.0137	0
	px	.0266	.0098	.1582	0	.1513	.1679	.0951	0
	py	.2009	.1868	.1358	0	.0553	.1139	-.0299	0
	pz	0	0	0	.0044	0	0	0	.0809

plane frequency이며, C₆S₆의 D_{2h} 구조에서는 56, 143 cm⁻¹가 이에 해당한다. C₆O₆의 793 cm⁻¹과 C₆S₆의 676 cm⁻¹의 band는 C-C 결합의 out-of plane frequency이다. 이 구조의 C=O in plane frequency는 342, 342, 354, 988, 988, 1706, 1706 cm⁻¹에서 각각 나타나며, C=S in plane frequency는 167, 176, 412,

697, 1225 cm⁻¹에서 각각 나타났다.

Population analysis. Table 7에 HF/6-31G* level에서 구한 Mulliken population을 나타내었다. C₉O₉의 원자궤도함수간의 overlap population은 O₁-C_{9b} 결합에서는 O₁(p_y)-C_{9b}(p_y) 결합과 O₁(p_x)-C_{9b}(p_x) 결합이 크고, O₁C₂ 결합에서는 O₁(p_x)-C₂(p_x) 결합과 O₁

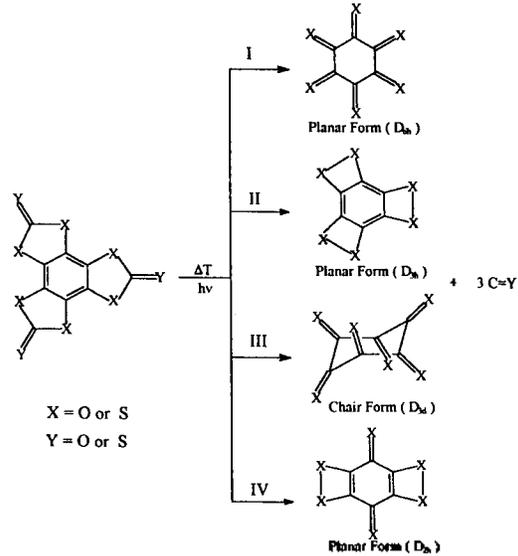
Table 8. Full Mulliken populations of $C_2=O$ and $C_2=S$ in each compound at HF/6-31G*

		C_2 (each compound)			
		s	p_x	p_y	p_z
O (C_9O_9)	s	-.0422	-.0069	-.0023	0
	px	-.2533	-.1267	-.1680	0
	py	-.0845	-.1680	-.1053	0
	pz	0	0	0	-.3440
S (C_9S_9)	s	-.2506	0	-.1930	0
	px	0	-.1038	0	0
	py	-.3196	0	-.3516	0
	pz	0	0	0	-.3597
S ($C_9O_3S_3$)	s	-.3085	-.0857	-.0286	0
	px	-.2997	-.1078	-.1776	0
	py	-.0999	-.1776	-.0956	0
	pz	0	0	0	-.3580
O ($C_9O_3S_6$)	s	-.1624	-.0188	-.0062	0
	px	-.1989	-.1247	-.1298	0
	py	-.0663	-.1298	-.0258	0
	pz	0	0	0	-.3557

(p_x)- $C_2(s)$ 겹침이 컸다. p_z - p_z 겹침을 보면 O_1 - C_{96} bond는 반결합성(antibonding)이고 O_1 - C_2 bond는 결합성(bonding)이라는 것을 알 수 있었다. 즉 π 결합성이 O_1 - C_{96} 결합보다 O_1 - C_2 결합이 더 강하다고 볼 수 있다. C_9S_9 의 경우도 C_9O_9 의 경우와 일치하나 $S_1(p_z)$ - $C_{96}(p_z)$ 결합은 결합성(bonding)이라는 것을 알 수 있었다. $C_9O_6S_3$ 과 $C_9O_3S_6$ 에서 p_x , p_y 간의 overlap population은 C_9O_9 와 C_9S_9 의 경우가 일치하나 O_1 - C_2 , S_1 - C_2 의 p_x - p_x 겹침은 반결합성(antibonding)이다.

$C=O$ 와 $C=S$ 의 겹침에 대한 값을 Table 8에 나타내었다. π 결합성을 비교해 볼 때 $C=O$ 결합(C_9O_9 : 0.3440, $C_9O_3S_3$: 0.3557)과 $C=S$ 결합(C_9S_9 : 0.3597, $C_9O_6S_3$: 0.3580)의 겹침이 거의 유사함을 알 수 있다. 다시 말해 $C=O$ 결합이 $C=S$ 결합과 이중결합 성격이 거의 같은 것을 알 수 있다.

열분해(pyrolysis). 우선 각 화합물들의 가능한 열분해(pyrolysis) 경로를 Scheme 2에 나타내었다. 그림에 나타낸 경로 이외에도 다른 여러 가지 경로를 고려할 수 있으나 그러한 경로를 통하여 생성된 화합물들은 불안정하여 안정한 평면형(D_{6h} , D_{2h} , D_{3h})



Scheme 2.

Table 9. Energy differences of each pathway for C_9O_9 , C_9S_9 , $C_9O_6S_3$ and $C_9O_3S_6$ (kcal/mol)

		HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
C_9O_9	I	274	237	228
	II	252	329	229
	III	330	329	344
	IV	309	261	276
C_9S_9	I	304	298	309
	II	222	210	217
	III	200	697	182
	IV	202	203	200
$C_9O_6S_3$	I	149	347	323
	II	359	335	306
	III	437	439	438
	IV	415	371	372
$C_9O_3S_6$	I	151	165	185
	II	70	78	92
	III	47	57	57
	IV	50	71	75

생성물과 에너지 차이가 많이나는 것을 알 수 있었다. 이렇게 고려한 경로에 대하여 HF level에서 계산한 값들을 이용하여 각 경로의 에너지 차이를 계산하여 Table 9에 나타내었다. 여기에서 보면 각 경로에 따른 에너지의 차이는 basis set에 의하여 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 각 경로에 대하여 $C=X(X:$

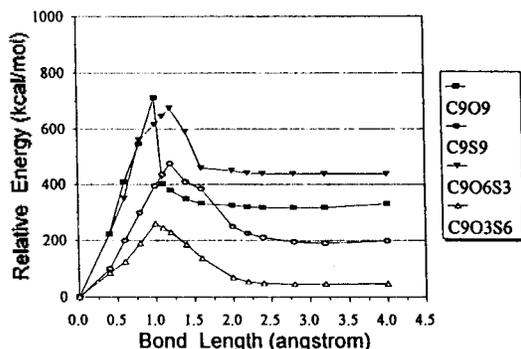


Fig. 3. Relative energy diagram for pyrolysis reaction of each compound at HF/3-21G* level.

O 또는 S)가 분리될 때의 대략적인 에너지 장벽을 알아보기 위하여 $C=X$ 와 벤젠 고리의 거리를 일정하게 변화시키면서 반응의 전이상태의 전자구조가 closed shell을 가진다고 가정하여 RHF/3-21G* level에서 계산을 수행하였고 그것을 Fig. 3에 나타내었다. C_9O_9 의 경우 single-point 계산에 따르면 에너지 장벽은 약 712 kcal/mol 정도이며 이때 결합 길이의 변화는 약 1.1 Å이었다. 여기서 결합 길이는 $C_{3a}-C_{9a}$ 결합의 중점과 C_2 간의 길이로 정의하였다. 에너지 장벽이 712 kcal/mol이라는 것은 이러한 열분해(pyrolysis) 경로가 타당하다는 것을 나타낸다고 볼 수 있다.

Table 2에서 보면 C_6O_6 의 D_{3d} 구조가 D_{3h} 구조보다 더 안정하다고 했는데 위의 결과에서 보면 C_9O_9 가 분해되어 C_6O_6 이 생성될 때 D_{3h} 구조로 가는 경로 II가 지배적이라는 것을 알았다. 그 이유는 구조적인 면으로 설명할 수 있는데 $C_9O_9(D_{3h})$ 는 평면형이고 열분해(pyrolysis)에 의해서 C_6O_6 이 될 때 같은 구조인 평면형으로 되기가 쉽고, 일부는 다시 외자형으로 변할 것이다. 다시 말해 처음 단계는 속도 지배 단계이고 다음 단계는 평형 지배 단계라고 생각할 수 있다.

C_9S_9 의 경우 열분해(pyrolysis)에 의한 에너지 차이를 Table 9에서 보면 경로 II와 IV는 basis set의 변화에 의해 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다. Single-point 계산에 의한 에너지 장벽은 약 475 kcal/mol로 C_9O_9 보다 약 240 kcal/mol 낮았다. 이것은 S_1-C_2 의 결합력이 O_1-C_2 결합력보다 작기 때문이라고 해석할 수 있다. HF/3-21G**/HF/3-21

G* level에서 구한 최종 상태의 에너지(198 kcal/mol)는 C_9O_9 와 마찬가지로 C_6S_6 의 D_{3h} 구조의 에너지(200 kcal/mol)와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

Table 9에서 $C_9O_6S_3$ 과 $C_9O_3S_6$ 에 대한 결과를 비교해 보면 $C_9O_3S_6$ 의 에너지 차이가 $C_9O_6S_3$ 의 에너지 차이보다 훨씬 작다. 이러한 에너지 차이는 $C_9O_6S_3$ 과 $C_9O_3S_6$ 의 안정도, 그리고 C_6O_6 , C_6S_6 과 CO, CS의 안정도에 기여한다고 볼 수 있다. 이들 화합물의 안정성은 에너지 자체로는 비교할 수 없으나 4가지 화합물(C_9O_9 : C_9S_9 , $C_9O_6S_3$: $C_9O_3S_6$)들의 열분해(pyrolysis)에 의한 에너지 차이를 비교해 보면 알 수 있었다. 탄소와 산소로 구성된 화합물 또는 황보다 산소가 많은 화합물들의 열분해(pyrolysis)에 의한 에너지 차이는 탄소와 황 또는 황이 산소보다 많은 화합물들의 값보다 크다. 그래서 단적으로 말할 수는 없으나 안정도는 $C_9O_6S_3 > C_9O_3S_6$, $C_6O_6 < C_6S_6$ 로 볼 수 있다.

$C_9O_6S_3$ 의 에너지 장벽은 675 kcal/mol이고 이때 결합 길이의 변화는 약 1.2 Å이었다. $C_9O_3S_6$ 의 에너지 장벽은 275 kcal/mol로 $C_9O_6S_3$ 보다 약 400 kcal/mol 정도 낮게 나타났다. 이러한 결과로부터 $C_9O_3S_6$ 의 S_1-C_2 결합은 $C_9O_6S_3$ 의 O_1-C_2 결합보다 약하다는 것을 알 수 있다. 이때 결합 길이의 변화는 약 1.2 Å이었다. 이들 두 화합물의 최종 상태 에너지는 $C_9O_6S_3$ 의 경우 438 kcal/mol이고 $C_9O_3S_6$ 의 경우는 46 kcal/mol로 경로 III의 에너지($C_9O_6S_3$: 437 kcal/mol, $C_9O_3S_6$: 47 kcal/mol)와 유사하였다.

결론

C_9O_9 , C_9S_9 , $C_9O_6S_3$, $C_9O_3S_6$ 의 가장 안정한 구조를 HF level에서 구하였고 MP2 level에서 electron correlation effect를 고려하였다. 그 결과 이와 같은 화합물들의 가장 안정한 구조는 평면형(D_{3h}) 구조라는 것을 알았다. 각 화합물들의 열분해(pyrolysis)에 의해 생성되는 fragment는 다양한데 그 중에서 C_6O_6 과 C_6S_6 의 D_{6h} , D_{3d} , D_{3h} , D_{2h} 대칭 구조에 대해서만 에너지를 비교하였다. C_6O_6 의 가장 안정한 구조는 D_{3d} 대칭 구조이며 C_6S_6 의 경우는 D_{3h} 대칭 구조를 갖는다고 밝혀졌다. 각 화합물들의 harmonic vibrational frequency를 HF/3-21G* level에서 구하였는

데 C-S frequency는 C-O frequency보다 low frequency로 나타나며, 작은 intensity를 나타냈다. 각 화합물의 열분해(pyrolysis)과정의 대략적인 에너지 장벽의 크기를 알아보기 위해 HF/3-21G* level에서 계산하였는데, 그 결과 각 화합물들의 에너지 장벽은 약 300~700 kcal/mol로 어느 정도 타당하다는 것을 알았다.

본 연구는 1995년도 한양대학교 교내연구비에 의하여 수행되었으며, 계산에 도움을 준 한국과학기술연구원 시스템공학연구소에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Nallaiah, C. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4897.
2. Richter, A. M.; Beye, N.; Fanghanel, E. *Synthesis* **1990**, 1149~1151.
3. Sützle, D.; Beye, N.; Fanghanel, E.; Schwarz, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2069.
4. Sützle, D.; Beye, N.; Fanghanel, E.; Schwarz, H. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2411.
5. Maier, G.; Schrot, J.; Reisenauer, H. P.; Frenking, G.; Jonas, V. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 265.
6. Dimroth, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1410.
7. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. *Gaussian-92*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA., 1992.
8. Pople, J. A.; Schlegel, H. B.; Krishnan, R.; Defrees, D. J.; Binkley, J. B.; Frisch, M. J.; Whiteside, R. A.; Hout, R. F.; Hehre, W. J. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1981**, *15*, 2698.