

1,3-Cyclohexadiene의 고리반전 진동운동에 미치는 환산질량 효과

朱宰範* · 韓成俊

*한양대학교 이과대학 화학과

C&C 신약연구소

(1996. 10. 9 접수)

Reduced Mass Effects on the Ring Inversion Vibration of 1,3-Cyclohexadiene

Jaebum Choo* and Seong Jun Han

*Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

C&C Research Labs., Hwasung-gun, Kyunggi-do 445-970, Korea

(Received October 9, 1996)

요 약. 1,3-CHD의 비평면 고리반전 진동운동에 미치는 환산질량 효과를 고찰하기 위하여 원자간의 결합 벡터 모델을 이용한 컴퓨터 프로그램을 작성하였고, 이로부터 큰 진폭으로 운동하는 고리반전 진동운동에 대한 운동에너지 팽창함수를 계산하였다. 1,3-CHD의 운동에너지 팽창함수의 계산에 필요한 구조 파라미터들은 순이론적 HF/6-31G** 방법에 의하여 결정하였으며, 이 화합물의 비평면 고리반전 진동운동에 대한 위치에너지 함수는 운동에너지 팽창함수와 이전에 보고된 저주파 라만 데이터를 이용하여 결정하였다. 그 결과 1,3-CHD의 비평면 진동좌표에 대한 운동에너지 팽창함수를 고려하여 진동 Hamiltonian을 계산하였을 때 1,3-CHD의 고리반전 진동운동에 대한 보다 신빙성 있는 비평면 위치에너지 함수를 결정할 수 있었다.

ABSTRACT. In order to consider the reduced mass effects on the out-of-plane ring inversion vibration of 1,3-CHD, the vector-based computer program has been written and the kinetic energy expansion function for the large amplitude ring inversion vibration has been calculated using this program. The structural parameters for the calculations have been determined from the *ab initio* HF/6-31G** calculation. The potential energy function for the out-of-plane ring inversion vibration of 1,3-CHD has been determined from the kinetic energy expansion function and previously reported low-frequency Raman data. The vibrational Hamiltonian calculation including kinetic energy expansion function made it possible to determine the more reliable out-of-plane potential energy function for the ring inversion of 1,3-CHD.

서 론

육각 고리화합물들은 복잡한 유기화합물이나 생화학물의 골격을 이루는 기본단위이므로 이들의 형태구조와 안정성을 정확히 규명하는 것은 매우 중요한 과제이며, 오래 전부터 여러 화학자들에게 흥미 있는 관심의 대상이 되어 왔다. 고리 화합물들의 형태구조 분석이나 입체효과는 적외선(IR), 라만, 마이크로파, LIF(laser-induced fluorescence), MPI(multi-photon ionization), NMR, 전자 회절, X선 회절 등의 분광학적인 방법과 분자역학, 반경험 분자궤도법, *ab initio* 분자궤도법과 같은 이론적인 계산 방법에

의하여 다양하게 연구되어 왔다. 최근에 Rabideau와 Juaristi 등은 각각 여러 종류의 육각 고리화합물들(cyclohexene, cyclohexadiene, heterocyclic six-membered ring)의 형태구조에 관한 이제까지의 이론적, 실험적 연구 결과들을 종합하여 보고한 바 있다.¹

육각 고리화합물들의 형태구조와 안정성은 비평면 진동좌표의 위치에너지 함수를 결정함으로써 정확히 이해될 수 있으며, 이 함수는 진동 전이들에 대한 분광 데이터와 진동 Hamiltonian의 양자역학 계산을 통하여 결정될 수 있다. 여기서 높은 진동파수 영역($> 400 \text{ cm}^{-1}$)에서 나타나는 대부분의 진동방식

은 진동운동을 하는 동안에 진동좌표에 따른 질량 중심점의 변화가 매우 작으므로 환산질량(μ)의 변화가 없이 거의 일정하게 유지되는 반면, 큰 진폭으로 변화하며 운동하는 비평면 운동의 경우는 진동좌표에 따라 질량 중심점이 변화되므로 환산질량은 일정한 값을 나타내지 않는다. 따라서 비평면 진동좌표의 변화에 대한 환산질량 효과를 고려하여 운동 에너지 함수를 정의하는 것이 정확한 위치 에너지 함수를 결정하는데 매우 중요하다. 이러한 효과를 고려하기 위하여 환산질량을 비평면 진동좌표의 다평창 함수로 나타내는 운동에너지 팽창함수 모델이 여러 화학자들에 의하여 소개되었다. Malloy 등²은 오각 고리화합물들의 비평면 진동운동에 대한 운동에너지 팽창함수를 계산하였으며, Laane 등³은 운동에너지 함수를 계산하기 위하여 여러 고리화합물들에 대한 결합벡터 모델을 개발하였다. 이 모델은 고리화합물의 모든 원자 결합을 벡터 성분들로 정의한 다음, 각 성분들을 비평면 진동좌표의 함수로 나타내어 운동에너지 팽창함수를 결정하는 방법이다. 최근에 Strube 등⁴과 Tecklenburg 등⁵은 1,4-CHD 유도체와 비대칭 육각 고리화합물들의 비평면 진동운동에 대한 결합벡터 모델과 운동에너지 팽창함수들을 각각 소개한 바 있다.

본 연구에서는 꼬인 형태의 특이한 반전운동을 하는 1,3-CHD의 진동 위치에너지 함수에 미치는 환산질량 효과를 고찰하기 위하여 벡터를 이용한 운동에너지 팽창함수 프로그램을 작성하였으며, 이로부터 1,3-CHD의 반전 진동좌표에 따르는 운동에너지 팽창함수를 결정하였다. 이 운동에너지 팽창함수와 Carreira 등⁶에 의하여 보고된 기체 라만 스펙트럼 데이터를 이용하여 보다 신빙성 있는 반전 위치에너지 함수를 결정함으로써 1,3-CHD와 같은 육각 고리화합물의 형태 구조 변화에 따르는 위치에너지 함수와 이에 미치는 환산질량 효과를 포괄적으로 고찰해 보고자 한다.

이론 및 계산

운동에너지 팽창함수(kinetic energy expansion function)의 정의. N개의 원자들로 이루어진 분자는 3N-6개의 진동방식을 가진다. 이 진동방식들 중에서 한 개의 진동방식이 다른 3N-7개의 진동방식들

과 분리되어 낮은 진동수 영역에서 나타난다면 이 저주파 진동방식에 대한 진동 Hamiltonian은 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\hat{H}_{vb} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} g_{44}(x) \frac{\partial}{\partial x} + V(x) \quad (1)$$

x는 비평면 진동좌표, $g_{44}(x)$ 는 Wilson의 회전-진동 G 행렬⁷에서의 비평면 진동좌표에 대한 운동 에너지 팽창항을, $V(x)$ 는 위치에너지 함수를 각각 나타낸다. 또한, 하나의 저주파 비평면 진동에 대한 회전-진동 G 행렬은 다음 식으로 표현될 수 있다.³

$$G = \begin{pmatrix} I_x & -I_y & -I_x X_{11} \\ -I_y & I_y & -I_y X_{12} \\ -I_x & -I_y & I_x X_{13} \\ X_{11} & X_{12} & X_{13} & Y_{11} \end{pmatrix} \quad (2)$$

행렬 I항들은 순수 회전운동에 대한 3×3 internal tensor 행렬 항이며, Y_{11} 은 비평면진동에 대한 순수 진동항이고, X항들은 각각 진동-회전간의 결합 항들을 나타낸다. (2)식은 행렬변환하여 다음 식으로 쓰여질 수 있다.

$$G = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{21} & g_{31} & g_{41} \\ g_{12} & g_{22} & g_{32} & g_{42} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} & g_{43} \\ g_{14} & g_{24} & g_{34} & g_{44} \end{pmatrix} \quad (3)$$

g_{44} 성분은 비평면 진동운동의 운동에너지 항에 기여하는 순수 진동에 관한 행렬 항이다. 큰 진폭으로 운동하는 비평면 진동의 경우 환산 질량은 진동좌표의 변화에 의존하며, 다음과 같은 다팽창함수로 나타낼 수 있다.

$$g_{44}(x) = \sum_{i=0}^m g_{44}^{(i)} = \frac{1}{\mu(x)} \quad (4)$$

$g_{44}^{(i)}$ 는 팽창계수이고, $\mu(x)$ 는 진동좌표에 의존하는 환산질량이다. 이 급수는 6항까지 계산되었으며, 홀수 항은 대칭법칙에 의해 0이 된다.

1,3-CHD의 벡터 모델과 운동에너지 계산. Fig. 1에 1,3-CHD에 대한 원자 결합벡터들의 정의와 각 벡터 성분들을 결정하는데 필요한 구조 파라미터들(결합 길이와 각도)을 도시하였다. 1,3-CHD는 꼬인 형태의 반전운동을 하므로 진동 운동을 하는 동안에 3과 6의 탄소원자들은 xy 평면상에 고정되지만 1, 2,

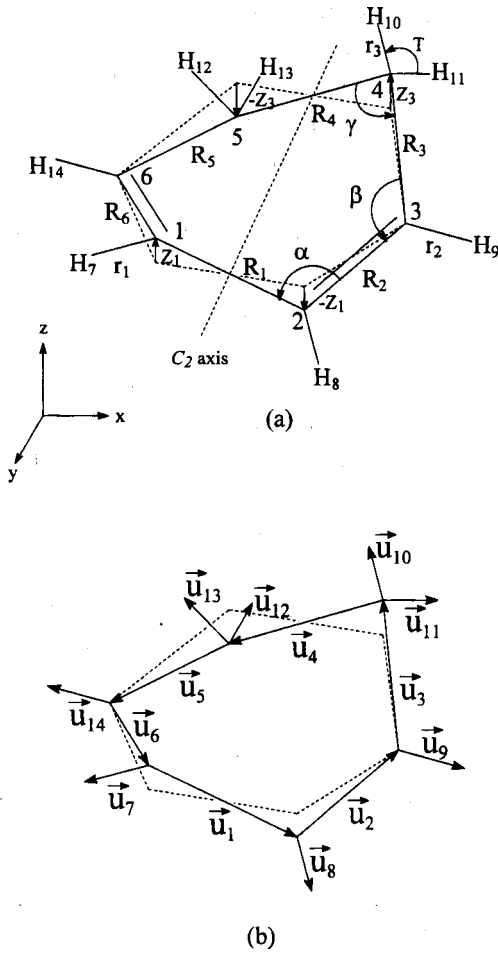


Fig. 1. (a) Definitions of structural parameters and (b) bond vectors for 1,3-CHD.

4, 5의 탄소원자들은 z 방향으로 운동한다. 따라서, 1,3-CHD의 입체적인 형태구조는 대칭적으로 움직이는 z-성분 진동좌표 Z_1 과 Z_3 에 의하여 결정된다. Table 1에 각 결합 벡터($\vec{u}_i = a_i\vec{i} + b_i\vec{j} + c_i\vec{k}$)의 성분들을 비평면 진동 좌표 Z_1 과 Z_3 의 함수로 나타내었다. 여기서 1,3-CHD의 반전에 대한 비평면 진동좌표 x 는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 Z_1 과 Z_3 의 합으로 나타낼 수 있다.

$$x = \frac{1}{2} (Z_1 + Z_3) \quad (5)$$

$i=1-9, 14$ 의 벡터 성분들은 결합길이, 결합각, z-성분 진동좌표들로부터 직접 유도하였고, $i=10-13$ 의 methylene C-H 결합에 대한 벡터 성분들은 이전에

Table 1. Components of the bond vectors ($\vec{u}_i = a_i\vec{i} + b_i\vec{j} + c_i\vec{k}$) for the ring inversion vibration of 1,3-CHD

i	a_i	b_i	c_i
1	X_{12}	0	$-2Z_1$
2	X_{23}	Y_{23}	Z_1
3	$-X_{34}$	Y_{34}	Z_3
4	$-X_{45}$	0	$-2Z_3$
5	$-X_{34}$	$-Y_{34}$	Z_3
6	X_{23}	$-Y_{23}$	Z_1
7	x_7	y_7	z_7
8	x_8	y_8	z_8
9	x_9	y_9	z_9
10	$p_{4x} + v_{4x}$	$p_{4y} + v_{4y}$	$p_{4z} + v_{4z}$
11	$p_{4x} - v_{4x}$	$p_{4y} - v_{4y}$	$p_{4z} - v_{4z}$
12	$p_{5x} + v_{5x}$	$p_{5y} + v_{5y}$	$p_{5z} + v_{5z}$
13	$p_{5x} - v_{5x}$	$p_{5y} - v_{5y}$	$p_{5z} - v_{5z}$
14	x_{14}	y_{14}	z_{14}

$$X_{12} = \sqrt{R_1^2 - 4Z_1^2}; X_{23} = -\frac{(R_1 R_2 \cos \alpha - 2Z_1^2)}{X_{12}}$$

$$Y_{23} = \sqrt{R_2^2 - Z_1^2 - X_{23}^2}; X_{34} = -\frac{R_3 R_4 \cos \gamma - 2Z_3^2}{X_{45}}$$

$$Y_{34} = \sqrt{R_3^2 - Z_3^2 - X_{34}^2};$$

$$\vec{u}_7 = x_7\vec{i} + y_7\vec{j} + z_7\vec{k} = r_1 \left[\frac{\vec{u}_6}{R_6} - \frac{\vec{u}_1}{R_1} \right] / 2 \cos \frac{\alpha}{2};$$

$$\vec{u}_8 = x_8\vec{i} + y_8\vec{j} + z_8\vec{k} = r_1 \left[\frac{\vec{u}_1}{R_1} - \frac{\vec{u}_2}{R_2} \right] / 2 \cos \frac{\alpha}{2};$$

$$\vec{u}_9 = x_9\vec{i} + y_9\vec{j} + z_9\vec{k} = r_2 \left[\frac{\vec{u}_2}{R_2} - \frac{\vec{u}_3}{R_3} \right] / 2 \cos \frac{\beta}{2};$$

$$\vec{u}_{14} = x_{14}\vec{i} + y_{14}\vec{j} + z_{14}\vec{k} = r_2 \left[\frac{\vec{u}_4}{R_4} - \frac{\vec{u}_5}{R_5} \right] / 2 \cos \frac{\beta}{2};$$

$$\vec{p}_4 = r_3 \cos \frac{T}{2} \left[\frac{\vec{u}_3}{R_3} - \frac{\vec{u}_4}{R_4} \right] / 2 \cos \frac{\gamma}{2}; \vec{v}_4 = \frac{r_3 \sin \frac{T}{2} [\vec{u}_4 \times (-\vec{u}_3)]}{R_3 R_4 \sin \gamma};$$

$$\vec{p}_5 = r_3 \cos \frac{T}{2} \left[\frac{\vec{u}_4}{R_4} - \frac{\vec{u}_5}{R_5} \right] / 2 \cos \frac{\gamma}{2}; \vec{v}_5 = \frac{r_3 \sin \frac{T}{2} [\vec{u}_5 \times (-\vec{u}_4)]}{R_4 R_5 \sin \gamma}$$

이미 보고된 오각 고리화합물의 bisector model³을 적용하여 유도하였다. 이 벡터 성분들을 이용하여 비평면 진동좌표 x 에 따른 환산질량의 변화를 계산하기 위한 컴퓨터 프로그램을 작성하였다. 여기서 구조 파라미터들인 결합길이 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, r_1, r_2, r_3$ 와 결합각 α, β, γ, T 및 비평면 진동 좌표 x 를 14개의 결합벡터 계산을 위한 입력 데이터로 이

용하였다. 이들로부터 각 원자들의 직교좌표들을 계산하였고, 각 원자의 질량 값들을 이용하여 1,3-CHD 분자계를 다시 질량중심 좌표로 변환하였다. 이 좌표 계에서 x 값을 0.03 Å씩 변화시켜 가면서 각 점에서의 환산질량을 계산하였으며, 이들 값을 이용하여 운동에너지 팽창함수를 결정하였다.

운동에너지 팽창함수를 결정하기 위한 1,3-CHD의 평면구조 파라미터들은 *ab initio*(HF/6-31G** basis set) 계산을 통하여 결정하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. *Ab initio* 계산은 시스템 공학 연구소의 CRAY-C90에 설치되어있는 GAUSSIAN 94 program⁸을 이용하여 수행하였다. 이 구조 파라미터들을 이용하여 120개의 서로 다른 비평면 좌표에서의 환산질량이 계산되었으며, Newton-Raphson method⁹에 의하여 운동에너지 팽창계수를 결정하였다. 이때 운동에너지 팽창함수는 다음 식으로 정의된다.

$$\frac{1}{\mu(x)} = g_{44}(x) = g_{44}^{(0)} + g_{44}^{(2)}x^2 + g_{44}^{(4)}x^4 + g_{44}^{(6)}x^6 \quad (6)$$

여기서 계수 $g_{44}^{(i)}$ 의 단위는 $\text{a.u.}^{-1}\text{\AA}^{-1}$, x 의 단위는 이 고 환산질량은 $g_{44}(x)$ 의 역수이다. Table 3에 본 환산질량 계산 프로그램에 의하여 결정된 1,3-CHD의 운동에너지 팽창 계수 값들을 나타내었으며, 2개의 이

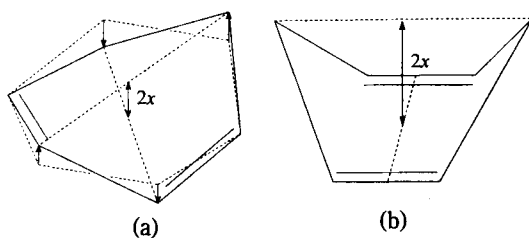


Fig. 2. Ring-inversion coordinates of (a) 1,3-CHD and (b) 1,4-CHD.

중결합을 가지는 육각 고리화합물의 반전운동에 미치는 환산질량효과를 포괄적으로 고찰하기 위하여 다른 형태의 반전운동을 하는 1,4-Cyclohexadiene,⁴ 1,4-Dioxin(1,4-DOX),⁴ 4H-Pyran(4H-PR)¹⁰ 등의 팽창 계수 값들과 비교하였다. Fig. 2에 이중결합의 위치에 의해 서로 다른 형태구조를 가지는 1,3-CHD와 1,4-CHD의 고리 반전좌표를 정의하였으며, Fig. 3에 1,3-CHD와 1,4-CHD 유도체들의 비평면 반전좌표에 따른 환산질량의 변화를 도시하였다. 1,3-CHD의 환산질량은 고리반전 좌표 0~0.4 Å에 대하여 28~48 a.u.의 변화를 나타낸 반면, 1,4-CHD 유도체는 각각 136~254 a.u.(1,4-CHD), 100~290(1,4-DOX), 117~255 a.u.(4H-PR) 정도로서 1,3-CHD에 비하여 상대적으로 큰 변화를 보여주고 있다. 이러한 현상은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 1,3-CHD의 경우는 꼬인 형태의 반전운동에 의하여 링의 입체 구조가 변환되므로, 1, 2 탄소원자들과 4, 5 탄소원자들의 up, down운동에 의한 상쇄 효과 때문에 환산질량의 변화가 작은 반면, 1,4-CHD 유도체의 경우는 진폭이 큰 butterfly motion을 하므로 환산질량은 상대적으로 크게 변화됨을 알 수 있다. Fig. 3의 비평면 진동좌표에 따른 환산질량의 변화로부터 두 개의 이중결합을 포함한 육각 고리화합물의 반전운동에 대한 정확한 위치에

Table 2. Calculated structural parameters^a for the planar structure of 1,3-CHD

Atoms	Length, Å	Atoms	Angle, deg
C(1)-C(2)	1.4742	C(1)-C(2)=C(3)	121.26
C(2)=C(3)	1.3209	C(2)=C(3)-C(4)	123.38
C(3)-C(4)	1.5091	C(3)-C(4)-C(5)	115.36
C(4)-C(5)	1.5525	H(10)-C(4)-H(11)	105.17
C(1)-H(7)	1.0764		
C(3)-H(9)	1.0777		
C(4)-H(10)	1.0876		

^aObtained from the HF/6-31G** calculation.

Table 3. Kinetic energy expansion coefficients^a for the ring inversion vibrations of 1,3-CHD, 1,4-CHD, 1,4-DOX, and 4H-PR

Molecule	$g_{44}^{(0)}$	$g_{44}^{(2)}$	$g_{44}^{(4)}$	$g_{44}^{(6)}$	
1,3-CHD	0.03536	-0.10251	0.02730	0.01745	this work
1,4-CHD	0.00738	-0.00929	-0.20210	0.76200	ref. 4
1,4-DOX	0.01003	-0.07549	0.28980	-0.61710	ref. 4
4H-PR	0.00852	-0.03296	-0.08077	0.66705	ref. 10

$$^a \frac{1}{\mu} = g_{44}(x) = g_{44}^{(0)} + g_{44}^{(2)}x^2 + g_{44}^{(4)}x^4 + g_{44}^{(6)}x^6$$

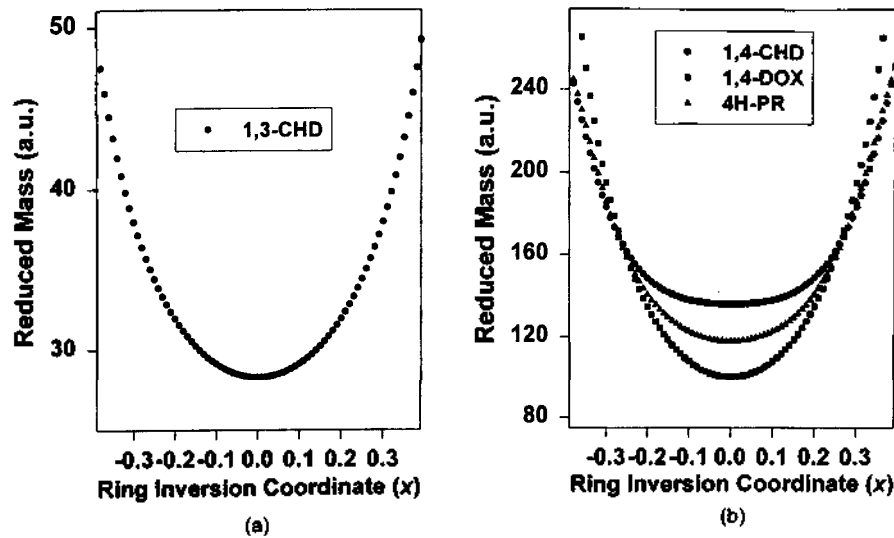


Fig. 3. Variations of reduced masses with the ring inversion coordinate for (a) 1,3-CHD, (b) 1,4-CHD, 1,4-DOX, and 4H-PR.

너지 함수를 결정하기 위해서는 진동 좌표 변환에 따른 환산질량 효과가 반드시 고려되어야 한다.

1,3-CHD의 고리반전 진동운동에 대한 위치에너지 함수 결정. 지금까지 보고된 이론적인 연구 결과에 의하면, 1,3-CHD의 반전에 대한 위치에너지 함수는 전형적인 double minimum 형태를 보여주는데, 이는 1,3-CHD의 평형구조가 평면 구조가 아니라 고리가 꼬인 형태의 반전된 입체 구조라는 사실을 잘 나타내고 있다.¹¹ 1,3-CHD가 반전된 평형구조를 가지는 이유는 두 탄소 이중결합간의 conjugation 효과보다는 고리의 angle strain 효과와 methylene 수소들간의 torsional strain 효과가 더 우세하게 작용하는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 고리 반전을 결정하는 물리적인 힘의 근원을 잘 설명해 줄 수 있는 다음과 같은 위치에너지 함수를 이용하여 위치에너지 준위와 반전 장벽 등을 계산하였다.

$$V(x) = ax^4 + bx^2 \quad (7)$$

여기서 x 는 환산질량 효과를 포함한 디멘션이 있는 반전 좌표이고, a 와 b 는 퍼텐셜 파라미터들이다. (7) 식에 이용된 위치에너지 함수는 고리 분자의 비평면 형태구조에 가장 큰 영향을 미치는 angle strain(4승항)과 torsional strain(2승항)의 결합으로 표현되며, 링의 평형구조는 이 두 물리적인 힘의 경쟁에 의하여 결정된다.

Table 4. Observed and calculated vibrational frequencies for the ring inversion vibration of 1,3-CHD

Transition	Observed ^a (cm ⁻¹)	Calculated ^b (cm ⁻¹)	Calculated ^c (cm ⁻¹)
0→2	198.0	198.3	198.2
2→4	190.0	189.6	189.8
4→6	180.0	179.6	180.0
6→8	167.0	167.3	167.0
barrier to planarity		3.14 kcal/mol	2.98 kcal/mol

^aref. 6; gas-phase Raman data. ^bref. 6; reduced(constant μ) potential function, $V(X)=A(X^4+BX^2)$, $A=18.58$ cm⁻¹, $B=-15.38$ cm⁻¹. ^cpotential function including kinetic energy expansion, $V(x)=ax^4+bx^2$, $a=5.18 \times 10^4$ cm⁻¹Å⁴, $b=-1.47 \times 10^4$ cm⁻¹Å⁻².

Table 4에 Carreira 등⁶에 의하여 보고된 기체 라만 스펙트럼과 환산 위치에너지 함수(일정한 환산질량으로 가정)으로부터 계산된 진동파수 값들과 본 연구에서 개발한 운동에너지 팽창함수를 고려한 디멘션이 있는 위치에너지 함수(환산질량 효과를 고려)로부터 계산된 진동파수값들을 수록하였으며, Fig. 4에 이 두 위치에너지 함수들을 비교하였다. Table 4에서 진동에너지 준위가 2씩 전이되는 것(0-2, 2-4, ...)은 고리 반전에 대한 에너지 준위들이 반전 퍼텐셜 우물내에서 이중 축퇴되기 때문이다. 1,3-CHD의 평면 구조와 평형 구조간의 반전 장벽값은 환산 퍼

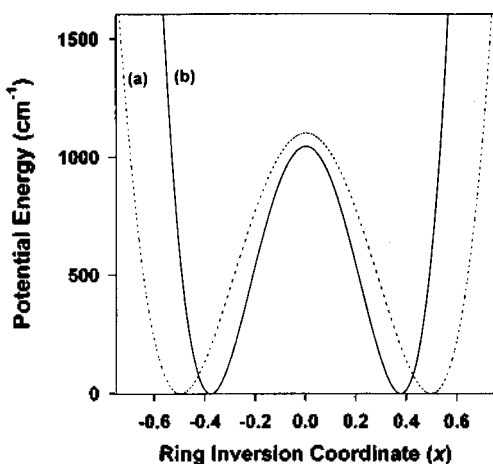


Fig. 4. Potential function for the ring inversion vibration of 1,3-CHD. (a) Dimensionless potential function (fixed reduced mass); (b) Dimensioned potential function (including reduced mass effects).

텐셜의 경우 3.14 kcal/mol, 디멘션이 있는 퍼텐셜의 경우 2.98 kcal/mol을 각각 나타내었다. 이들을 양자역학적인 계산 결과와 비교해 보기 위하여 HF/6-31G** level의 *ab initio* 계산을 수행하였다. 1,3-CHD는 C_{2v} 대칭에 속하므로 C₂ 축에 관한 대칭 제한 조건을 설정한 후 C3-C4-C5-C6의 비틀림 각을 1°씩 변화시켜 가면서 에너지 최소화 계산을 수행하여 주어진 비틀림 각에서의 최소 에너지와 최적 기하구조를 결정하였다. 그 결과, C3-C4-C5-C6 비틀림 각 (ξ_1)=28.1°, C6-C1-C2-C3의 비틀림 각 (ξ_2)=7.9°일 때 최소 에너지를 가지는 평형구조를 나타내었으며, 반전 퍼텐셜 장벽값은 2.02 kcal/mol이었다. 이 계산 결과들을 검증하기 위하여 각 원자들에 대하여 제한 조건이 없이 에너지 최소화 계산을 수행하였으며, C₂ 대칭축을 이용한 에너지 계산과 동일한 결과를 얻었다. 이 반전 장벽값은 Saeko 등¹¹에 의하여 보고된 낮은 레벨(HF/3-21G)의 *ab initio* 계산 결과보다 0.1 kcal/mol 정도 크다. 평형구조에 대한 반전 좌표의 값은 각각 환산 퍼텐셜과 디멘션이 있는 퍼텐셜에 대하여 각각 $x=0.49 \text{ \AA}$ 과 0.38 \AA 의 값을 나타내었으며, 환산질량 효과를 고려한 위치에너지 함수가 *ab initio*의 결과에 보다 근접하게 접근하는 것을 알 수 있었다. 기체 라만 스펙트럼에 의하여 결정된 주파수 값들과 진동 Hamiltonian의 계산에 의한 주파수 값들을 비교한 결과, 운동에너지 팽창함수를 고

려하였을 때 평균 제곱 편차가 0.13에서 0.02로 감소하였다. 이러한 사실들로부터 고리 분자의 비평면 진동운동에 대한 환산질량 효과를 고려하였을 때보다 정확한 위치에너지 함수와 에너지 준위값들이 결정된다는 사실을 알 수 있다.

결론

분자 구조와 구조 동력학을 연구하는데 있어서 정밀한 분광 데이터를 얻을 수 있는 기술적인 개발과 더불어 이 분광학 실험 데이터를 이용하여 분자의 특정 좌표에 대한 정확한 위치에너지 함수를 결정할 수 있는 양자역학 모델을 개발하는 것은 분광학자들에게 매우 중요한 일이다. 본 연구에서는 큰 진폭으로 운동하는 1,3-CHD의 비평면 진동을 모델로 하여 진동좌표에 대한 환산질량 효과를 나타내는데 필요한 결합백터 성분들을 유도하였으며 이를 이용한 컴퓨터 프로그램으로부터 이 분자의 비평면 반전 진동운동에 대한 운동에너지 팽창함수를 결정하였다. 또한 이 함수를 1,4-CHD 유도체의 팽창 함수들과 비교, 분석함으로써 2개의 탄소 이중결합을 가지는 육각 고리화합물들의 비평면 진동운동에 대한 환산질량 효과를 고찰하였다. 운동에너지 팽창함수를 포함한 진동 Hamiltonian의 계산으로부터 1,3-CHD의 새로운 비평면 진동 위치 에너지 함수가 결정되었으며, 이로부터 이전의 연구자들에 의하여 보고된 환산 위치에너지 함수보다 정확한 진동 에너지 준위와 평형 입체구조를 결정할 수 있었다. 또한, 이러한 환산질량 효과를 포함한 위치에너지 함수와 *ab initio*의 계산 결과로부터 1,3-CHD의 비평면 진동에 대한 반전 장벽은 2.0~3.0 kcal/mol 정도의 값을 가진다는 사실을 알았다.

본 연구는 1996년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-96-2448) 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- (a) Juaristi, E. *Conformational Behavior of Six-Membered Rings*; Juaristi, E., ed.; VCH: New York, U.S.A., 1995; pp 1-203. (b) Rabideau, P. W. *Conformational Analysis of Cyclohexenes, Cyclohexadienes, and Related Hydroaromatic Com-*

- pounds; Rabideau, P. W., ed.; VCH: New York, U. S. A., 1989; pp 65-210.
2. Malloy, T. B. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *44*, 504.
 3. (a) Laane, J.; Harthcock, M. A.; Killough, P. M.; Bauman, L. E.; Cooke, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *91*, 286. (b) Schmude, R. W.; Laane, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *124*, 369.
 4. Strube, M. M.; Laane, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *129*, 126.
 5. Tecklenburg, M. M.; Laane, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *137*, 65.
 6. Carreira, L. A.; Carter, R. O.; Durig, J. R. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 812.
 7. Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; Dover: New York, U.S.A., 1980; pp 102-265.
 8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. 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 94*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1994.
 9. Clark, T. *Handbook of Computational Chemistry: a Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations*; Wiley: New York, U.S.A., 1985; pp 12-92.
 10. (a) Choo, J.; Majors, R.; Villarreal, J. R.; Laane, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8396. (b) Choo, J.; Lee, K.; Laane, J. *J. Mol. Struct.* **1996**, *376*, 255.
 11. (a) Birch, A. J.; Hinde, A. L.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 284. (b) Saebo, S.; Boggs, J. E. *J. Mol. Struct.* **1981**, *73*, 137.