

## Dimethyldioxirane의 분자구조와 Vibrational Frequencies에 대한 양자역학적 고찰

姜昌德 · 金昇俊\*

한남대학교 이과대학 화학과  
(1997. 10. 4 접수)

### Quantum Mechanical Investigation for the Structure and Vibrational Frequencies of Dimethyldioxirane

Chang-Duk Kang and Seung-Joon Kim\*

Department of Chemistry, HanNam University, Taejon 300-791, Korea  
(Received October 4, 1997)

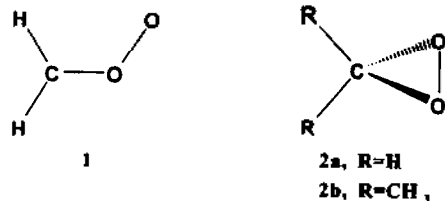
**요 약.** Dimethyldioxirane[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]의 분자구조, vibrational frequencies 그리고 infrared(IR) 스펙트럼의 세기(intensity)등에 대한 이론적 연구를 high level *ab initio* 양자역학적 방법(CISD, CCSD, CCSD(T))을 사용하여 수행하였다. 분자구조의 경우 C-O와 O-O에 대한 결합길이는 parent dioxirane(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)과 유사한 결과를 보여주었으며, electron correlation effect의 영향이 C-C나 C-H 결합길이 보다 더 크게 작용하였다. 사용된 basis sets (DZ, DZP, TZP, 그리고 TZ2P)에 대해서는 polarization function의 역할이 매우 중요한 것으로 나타났으며 triple zeta(TZ)에 의한 효과는 상대적으로 적게 나타났다. 한편 계산된 harmonic vibrational frequency들을 실험결과 및 다른 이론 계산결과와 비교, 분석하였으며 IR intensity에 근거하여 각 vibrational mode를 assign 하였다.

**ABSTRACT.** The geometrical parameters, vibrational frequencies, and IR intensities of dimethyldioxirane had been investigated using high level *ab initio* quantum mechanical methods with various basis sets. The polarization function decreases C-O and C-C bond distances significantly and the electron correlation effect increases those bond lengths slightly, while other bond lengths and bond angles are relatively stable for basis set size and correlation effect. The experimental and other theoretical vibrational frequencies and IR intensities of dimethyldioxirane will be compared and discussed with our high level theoretical predictions.

### 서 론

에틸렌(ethylene)과 오존사이의 반응과정에서 생성되어질 수 있는 여러 중간생성물 가운데 carbonyl oxide(1)는 유기 합성반응의 입체 특이성을 결정하는데 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 왔으며 지난 수십년간 이 분자의 전자구조와 분자 분광학적 성질을 규명하고자 하는 다양한 연구가 진행되어 왔다.<sup>1</sup> 그러나 carbonyl oxide가 반응에 참여하고 있다는 간접적인 증거는 있지만 아직까지 실험에 의한 직접적인 관찰은 보고되어 있지 않다. 결국 carbonyl oxide의 전자구조가 diradical인지 혹은 zwitterionic 형태를 갖는지에 대해서는 아직도 논의의 대상이 되고 있는데,<sup>2</sup> 이와같이 carbonyl oxide의 실험

적 관찰이 어려운 이유는 높은 반응성 때문이며 다른 반응물이 없는 경우에도 자신의 고리화 이성질체인 dioxirane(2)으로의 빠른 변환에 의하여 lifetime이 매우 짧은것으로 알려져 있다.



일반적으로 Dioxiranes은 여러 유기합성반응에서 산소원자를 전달하는 중요한 매개물질로서 알려져 있을 뿐만 아니라 반응성이 매우 높기 때문에 이를

용액 속에서 분리하여 분자 구조와 분자 분광학적 성질 등을 실험적 관측하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>3-8</sup> Parent dioxirane(2a)은 1977년 Lovas와 Suenram<sup>3</sup>에 의해서 에틸렌의 오존화반응에 대한 microwave spectrum을 통하여 처음으로 관찰되었으며, 그 후 1991년에 Sodeau와 Whyte는 O-O 및 C-O stretching modes에 대한 Vibrational frequencies를 발표한 바 있지만 시험적인 assignment를 하였을 뿐이다.<sup>8</sup> 또한 이론연구로는 1985년 Francisco와 Williams에<sup>9</sup> 의해 scaled SCF/3-21G level에서 분자구조 및 vibrational frequencies를 발표하였으며 1992년 Bach 등은<sup>10</sup> carbonyl oxide의 전자구조 및 dioxirane으로의 고리화 반응에 대한 에너지 barrier와 상대 안정화 에너지 등을 계산하였다. 한편 Cremer 등은 1987년 MP2/6-31G level에서 그리고 1993년 보다 high level인 CCSD(T)/DZP level의 이론계산을 발표하였다.<sup>11-12</sup> 이들에 의해 예측된 vibrational frequencies는 1991년 Sodeau와 Whyte의<sup>8</sup> O-O(800.9 cm<sup>-1</sup>) 및 C-O(839 cm<sup>-1</sup>) stretching modes에 대한 실험결과와 일치하지 않았으며 보다 정밀한 이론연구가 요구되었다. 결국 1996년 S. -J. Kim, D. Cremer 그리고 H. F. Schaefer 등은 매우 high level에서의 계산(CCSD(T)(full)/cc-VTZ2P+f, d)을 통하여 Sodeau와 Whyte에 의하여 관찰된 839 cm<sup>-1</sup>와 800.9 cm<sup>-1</sup>의 두 peaks는 dioxirane에 의한 것이 아니며 spectrum을 다시 해석해야 할 것으로 결론지었다.<sup>13</sup>

한편 H-atom이 모두 methyl group으로 치환된 dimethyldioxirane(2b)은 비교적 안정하며 여러 유기합성반응에서 효과적으로 산소원자를 전달할 수 있는 중요한 물질로서 지난 십수년간 많은 실험 및 이론연구가 보고되고 있는데,<sup>14-19</sup> 1985년 Murray<sup>14</sup> 등에 의해 처음으로 아세톤 용액속에서 분리된 이후 1987년 Adam<sup>15</sup> 등에 의하여 NMR 연구 결과가 발표되었고, 1988년 Baumstark<sup>16</sup> 등에 의하여 UV spectrum이 실험적으로 관찰되었다. 또한 dimethyldioxirane의 Vibrational frequency에 대한 연구는 1985년 Murray<sup>14</sup> 등에 의하여 IR spectrum이 각각의 Vibrational mode에 대한 해석없이 발표되었으며 그에 대한 이론적 연구는 아직 보고된 바 없다. 다만 1987년 Cremer 등에 의하여 MP2/6-31G\* level에서의 분자구조 및 NMR chemical shift 등에 대한 계산 결과가 발표되었다.<sup>17</sup> 따라서 본 연구에서는 CISD, CCSD,

CCSD(T)등 high level ab initio 양자역학적 방법을 사용하여 dimethyldioxirane의 분자구조 및 분자 분광학적 성질에 대하여 이론적으로 고찰하며 또한 실험에 의하여 관찰된 fundamental vibrational frequency들을 계산 결과와 비교 분석하여 각각의 vibrational mode에 따라 assign함으로서 보다 정확히 실험 결과를 해석하고 이해하고자 한다.

## 이 론

본 연구에 사용된 basis set은 double zeta(DZ), double zeta plus polarization(DZP), triple zeta plus polarization(TZP), 그리고 triple zeta plus double polarization(TZ2P)로서 DZ는 Huginaga<sup>20</sup>와 Dunning<sup>21</sup>의 standard basis set로서 탄소(C)와 산소(O)에 대해서는(9s 5p/4s2p) 그리고, 수소(H)에 대해서는(4s/2s)의 contracted gaussian function을 사용하였다. DZP의 polarization function으로는 C와 O에 대해서는 *d* function을 그리고 H에 대해서는 *p* function을 사용하였는데 각각의 orbital exponents로서  $\alpha_s(C)=0.75$ ,  $\alpha_s(O)=0.85$  그리고  $\alpha_p(H)=0.85$ 를 사용하였다. 한편 TZP와 TZ2P에서 triple zeta는 Huginaga<sup>20</sup>-Dunning<sup>22</sup>의 (10s 6p/5s3p)와 (5s/3s) set을 각각 사용하였으며 TZP에 사용된 polarization function은 DZP에서와 동일하며 TZ2P에 사용된 두쌍의 polarization function에 대한 orbital exponents는  $\alpha_s(C)=1.5$ , 0.375,  $\alpha_s(O)=1.7$ , 0.425 그리고  $\alpha_p(H)=1.5$ , 0.375를 각각 사용하였다. 각각의 basis set에 대한 gaussian function의 갯수는 DZ의 경우 62개, DZP는 110개, TZP는 136개, 그리고 TZ2P는 184개로서 high level theory의 경우 TZ2P는 컴퓨터 용량의 한계에 의해 제한적으로 사용되었다.

Dimethyldioxirane의 분자구조는 위의 모든 basis set에 대하여 self-consistent field(SCF) level에서 analytical gradient method<sup>23</sup>를 사용하여 최적화(optimization) 되었으며, 그 계산 결과는 전자의 상호 작용(electron correlation effect)를 고려한 CISD(single and double excited configuration interaction) level에서의 최적화에 사용되었다. CISD level에서 사용된 basis set로는 DZ, DZP, 그리고 TZP이며 최적화 과정은 internal coordinate에 대한 energy의 1차미분에 대한 analytic gradient technique를 사용하였다.<sup>24</sup> 보다 정확한 계산을 위해서 CCSD(single and dou-

ble excitation coupled cluster)와 CCSD(T) (CCSD with the effects of connected triple excitations included perturbatively)<sup>25</sup> 방법이 사용되었는데 CISD의 최적화된 분자구조와 wavefunction을 초기조건으로 하여 역시 analytical method에 의해 최적화 하였다. Correlation procedure에서 사용된 CISD, CCSD, 그리고 CCSD(T) wavefunction들에 대해 각각 5개의 core-like molecular orbital(MO) 및 5개의 virtual MO를 excitation에서 제외시킴으로 전체의 electron configuration 수를 줄여 계산의 효율성을 기했다. TZP basis set에서 configuration 수는  $C_{2v}$  symmetry의 경우 350, 602이며  $C_s$  symmetry의 경우 699, 346 이다. Dimethyldioxirane의 분자구조는 평형에서  $C_{2v}$  symmetry를 갖지만 correlation level에서 finite displacement method에 의해 vibrational frequency를 계산하기 위해서는  $C_s$  및  $C_2$  symmetry에 대해서 1차미분도 계산되어야 한다.

한편 dimethyldioxirane의 조화 진동 주파수(harmonic vibrational frequency) 및 IR(infrared) 스펙트럼의 intensity는 SCF level에서 analytic second energy derivative<sup>26</sup> 프로그램을 사용하여 계산하였으며, CISD, CCSD, 및 CCSD(T) level에서는 이차미분을 이용한 analytic derivative 프로그램이 아직 개발되어 있지 않으므로 numerical method에 의해 계산하였다. 즉 최적화된 분자구조에서 에너지에 대한 1차미분을 analytical method로 계산한 후 finite displacement에 의해서 2차미분값을 계산하였다. 이때 force constant,  $k$ 는 다음과 같이 표시되어질 수 있다.

$$k = \frac{\Delta \left( \frac{\partial E}{\partial R} \right)}{\Delta R}$$

지금까지 기술된 이론적 방법들은 Schaefer group에 의해 지난 25년 동안 연구되어 PSI-2<sup>27</sup> 컴퓨터 프로그램으로 개발되어 있으며 모든 계산은 workstation (IBM RS6000)을 사용하여 계산하였다.

### 결과 및 고찰

**Energetics and Geometrical Parameters.** 지금까지 dimethyl-dioxirane의 분자구조에 대한 실험값은 보고된 바 없으나 parent dioxirane에 대해서는 1977년

$C_{2v}$  Sym.

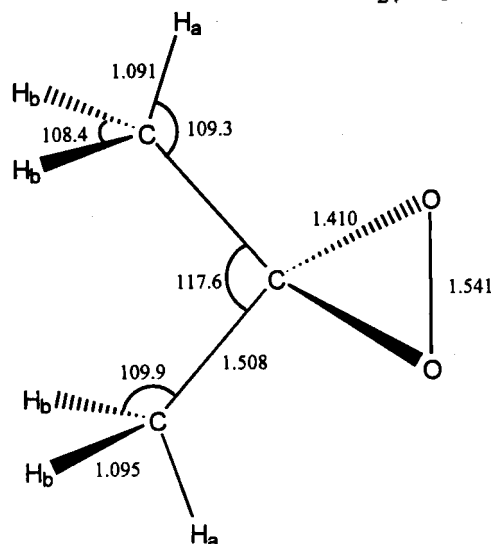


Fig. 1. Predicted geometries for the dimethyldioxirane at the TZP CCSD (T) level of theory. Bond lengths are in Å and bond angles are in degrees.

Suenram과 Lovas에 의해 ethylene의 오존화 반응에 대한 microwave spectrum을 통하여 그 분자구조가 발표되었다.<sup>3</sup> Dimethyl-dioxirane의 ground state에 대한 분자구조는 본 연구에서 가장 high level인 TZP CCSD(T)에서 Fig. 1과 같이 예측되었으며 다른 여러 level에서의 절대 에너지값과 분자구조의 여러 parameter들을 Table 1에 나타내었다. 그 계산결과를 분석해 보면 일반적으로 basis set의 크기가 증가할수록 결합길이는 감소하는 경향을 보이며 electron correlation effect는 결합길이를 약간 증가시키는 것으로 나타났다. 특히 DZ에서 DZP로 갈수록 결합길이의 감소가 두드러지게 나타나는데 이는 dimethyl-dioxirane의 분자구조를 기술함에 있어서 polarization function의 영향이 매우 중요하다는 것을 암시한다고 하겠다. 그러나 DZP에서 TZP로 basis set이 증가함에 따라서는 SCF, CISD, CCSD, 그리고 CCSD(T) 등 모든 level에서 결합길이의 변화가 크지 않은 것으로 나타났으며 또한 TZP에서 TZ2P로 증가함에 따라서도 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

한편 C-O와 O-O의 결합길이에 대한 correlation effect의 영향은 상당히 크게 나타남을 볼 수 있는데, TZP basis set을 사용하였을 때 SCF에서 CISD로 가

Table 1. Absolute energies and geometrical parameters of dimethyldioxirane of various level of theory

| Method      | Energy (hartree) | R(C-O) | R(O-O) | R(C-C) | R(C-H <sub>a</sub> ) | R(C-H <sub>b</sub> ) | θ(CCC) | θ(OCO) | θ(CCH) | θ(HCH) |
|-------------|------------------|--------|--------|--------|----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| DZ SCF      | -266.622476      | 1.428  | 1.514  | 1.504  | 1.080                | 1.083                | 118.7  | 110.0  | 110.0  | 108.4  |
| DZP SCF     | -266.764914      | 1.370  | 1.441  | 1.506  | 1.083                | 1.087                | 117.6  | 109.6  | 110.0  | 108.3  |
| TZP SCF     | -266.791986      | 1.370  | 1.445  | 1.503  | 1.081                | 1.085                | 117.6  | 109.7  | 110.0  | 108.3  |
| TZ2P SCF    | -266.797662      | 1.367  | 1.444  | 1.502  | 1.078                | 1.082                | 117.6  | 109.6  | 110.0  | 108.3  |
| DZ CISD     | -267.086774      | 1.461  | 1.568  | 1.518  | 1.094                | 1.097                | 119.0  | 109.7  | 110.0  | 108.5  |
| DZP CISD    | -267.446212      | 1.386  | 1.474  | 1.504  | 1.086                | 1.089                | 117.7  | 109.5  | 110.0  | 108.3  |
| TZP CISD    | -267.514817      | 1.385  | 1.473  | 1.498  | 1.082                | 1.086                | 117.6  | 109.5  | 110.0  | 108.3  |
| DZ CCSD     | -267.177767      | 1.482  | 1.626  | 1.529  | 1.104                | 1.107                | 119.0  | 109.5  | 110.0  | 108.6  |
| DZP CCSD    | -267.587018      | 1.403  | 1.517  | 1.511  | 1.094                | 1.097                | 117.6  | 109.5  | 110.0  | 108.3  |
| TZP CCSD    | -267.664339      | 1.402  | 1.516  | 1.505  | 1.090                | 1.093                | 117.6  | 109.4  | 110.0  | 108.3  |
| DZ CCSD(T)  | -267.195531      | 1.491  | 1.658  | 1.532  | 1.105                | 1.109                | 119.1  | 109.4  | 109.9  | 108.6  |
| DZP CCSD(T) | -267.614451      | 1.409  | 1.540  | 1.513  | 1.096                | 1.099                | 117.6  | 109.4  | 110.0  | 108.3  |
| TZP CCSD(T) | -267.698990      | 1.410  | 1.541  | 1.508  | 1.091                | 1.095                | 117.6  | 109.3  | 109.9  | 108.4  |

All bond lengths are in angstroms (Å) and bond angles are in degrees (°).

면서 결합길이가 각각 0.015, 0.028 Å 정도씩 증가했으며 CISD에서 CCSD로 갈수록 0.017, 0.043 Å 정도씩 증가하였다. 이번 계산에서 heavy atoms(C, O)에 대한 *f* function과 H atom에 대한 *d* function을 포함한 basis set에서의 electron correlation effect는 컴퓨터 용량 관계로 확인할 수 없었으나 1996년에 발표된 parent dioxirane의 계산결과<sup>13</sup>와 비교할때 *f*, *d* function의 영향은 매우 클 것으로 예측되며 C-O와 O-O의 결합길이는 parent dioxirane의 H atom을 methyl group으로 치환하여도 크게 변하지 않을 것으로 예측된다. 한편 C-C 및 C-H 결합길이에 대해서는 basis set의 크기나 correlation effect의 영향이 상대적으로 크지 않은 것으로 나타났다(0.02 Å 이내).

이상의 결과로서 C-O와 O-O stretching modes에 대한 vibrational frequency를 계산할 때 electron correlation effect가 매우 중요하게 작용할 것으로 예측되며 basis set 가운데 polarization function의 효과가 매우 크고 triple zeta는 상대적으로 적은 영향을 미칠 것으로 추정된다. 한편 결합각에 대한 electron correlation effect나 basis set size가 미치는 영향은 C-C-C bond angle의 경우를 제외하고는 매우 적은 것으로 나타났다. 즉 C-C-C 결합각의 경우 polarization function에 따라 최고 1.5°의 감소를 나타냈으며 그 외에는 0.4° 이내의 변화를 나타내어 상당히 안정된 결과를 보이고 있다.

#### Harmonic Vibrational Frequencies and IR In-

tensities. 지금까지 여러 dioxirane들에 대한 IR spectrum들이 실험적으로 관찰되어 보고 되고 있으며 그 data들은 1989년 Murray의 review paper에 잘 정리되어 있다.<sup>4</sup> Parent dioxirane의 IR spectrum은 1991년 Sodeau와 Whyte에 의해 C-O와 O-O stretching modes에 대한 vibrational frequencies를 시험적으로 assign하여 보고하였으나<sup>8</sup> 1996년 우리 group과 Cremer 등의 이론적 연구결과에 의해 재조사의 필요성을 언급한 바 있다.<sup>13</sup> Dimethyl-dioxirane에 대한 fundamental vibrational frequencies는 1985년 Murray 등에 의해 처음으로 발표되었으며 이론 계산은 low level에서 조차 아직 발표된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 dimethyl-dioxirane의 vibrational frequencies와 IR 스펙트럼의 세기를 여러 이론 level에서 계산하여 Table 2에 각각 wavenumber(cm<sup>-1</sup>)와 km/mol 단위로 나타내었다. 전체 27개의 vibrational modes 가운데 IR inactive한 a<sub>2</sub> mode가 5개 포함되어 있으며, a<sub>1</sub> 9개, b<sub>1</sub> 6개, 그리고 b<sub>2</sub> 7개로 총 22개의 IR peaks가 예상된다. 그러나 intensity를 고려한다면 실험적으로 관찰가능한 약 10여개 peaks로 dimethyl-dioxirane의 IR spectrum을 특징지을 수 있을 것으로 추정된다.

분자구조에서 예측되었듯이 vibrational frequencies에서도 polarization function과 electron correlation effect가 중요한 역할을 하는 것으로 보이는데 특히 DZ에서 DZP로 갈수록 큰폭으로 감소하고 있

Table 2. Vibrational frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and IR intensities (in  $\text{km/mol}$ ) for dimethyldioxirane at various levels of theory

| sym   | assignment            | SCF      |          |          |          | CISD     |          |          | CCSD     |          |
|-------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|       |                       | DZ       | DZP      | TZP      | TZ2P     | DZ       | DZP      | TZP      | DZ       | DZP      |
| $a_1$ | CH sym str            | 3342(17) | 3313(20) | 3281(16) | 3289(15) | 3222(15) | 3298(15) | 3267(10) | 3110(15) | 3213(14) |
| $a_1$ | CH sym str            | 3227(22) | 3208(18) | 3184(16) | 3193(17) | 3108(18) | 3181(13) | 3159(11) | 2996(19) | 3094(14) |
| $a_1$ | CO str                | 1502(90) | 1658(70) | 1644(43) | 1642(78) | 1405(65) | 1599(38) | 1590(21) | 1516( 5) | 1537(12) |
| $a_1$ | Me sym bend           | 1589(27) | 1576(73) | 1572(81) | 1569(78) | 1511(15) | 1524(72) | 1518(78) | 1460(10) | 1467(59) |
| $a_1$ | Me sym bend           | 1645(<1) | 1528(18) | 1526(24) | 1525(39) | 1567( 3) | 1477(17) | 1474(19) | 1332(49) | 1423(33) |
| $a_1$ | Me sym bend           | 1166( 6) | 1174( 3) | 1173( 3) | 1172( 4) | 1100( 4) | 1130( 2) | 1130( 2) | 1048( 3) | 1085( 2) |
| $a_1$ | CC str + OO str       | 932( 2)  | 1005(<1) | 1001( 1) | 990( 1)  | 869( 1)  | 955(<1)  | 954(<1)  | 791( 2)  | 874(<1)  |
| $a_1$ | OO str + CC str       | 740( 5)  | 781( 4)  | 775( 4)  | 771( 4)  | 684( 3)  | 758( 4)  | 755( 3)  | 605( 2)  | 706( 3)  |
| $a_1$ | CCC bend              | 378( 2)  | 377( 2)  | 379( 1)  | 379( 2)  | 361( 2)  | 366( 1)  | 368( 1)  | 349( 2)  | 356( 1)  |
| $a_2$ | CH asym str           | 3304( 0) | 3272( 0) | 3237( 0) | 3243( 0) | 3185( 0) | 3262( 0) | 3227( 0) | 3074( 0) | 3176( 0) |
| $a_2$ | Me asym bend          | 1625( 0) | 1591( 0) | 1592( 0) | 1600( 0) | 1550( 0) | 1545( 0) | 1543( 0) | 1499( 0) | 1500( 0) |
| $a_2$ | Me asym rock          | 1116( 0) | 1077( 0) | 1078( 0) | 1083( 0) | 1060( 0) | 1043( 0) | 1040( 0) | 1026( 0) | 1012( 0) |
| $a_2$ | CO <sub>2</sub> twist | 402( 0)  | 423( 0)  | 422( 0)  | 424( 0)  | 375( 0)  | 406( 0)  | 403( 0)  | 356( 0)  | 387( 0)  |
| $a_2$ | torsion               | 155( 0)  | 172( 0)  | 174( 0)  | 182( 0)  | 143( 0)  | 167( 0)  | 167( 0)  | 137( 0)  | 159( 0)  |
| $b_1$ | CH asym str           | 3312(46) | 3280(47) | 3246(40) | 3252(39) | 3192(50) | 3269(41) | 3234(33) | 3080(50) | 3182(40) |
| $b_1$ | Me asym bend          | 1644(32) | 1612(17) | 1613(16) | 1621(15) | 1566(24) | 1566(14) | 1565(13) | 1515(21) | 1520(13) |
| $b_1$ | Me asym rock          | 1264( 3) | 1254( 7) | 1253( 5) | 1254( 5) | 1216( 1) | 1224( 4) | 1220( 2) | 1180( 1) | 1188( 3) |
| $b_1$ | CO asym str           | 732(12)  | 914(20)  | 900(19)  | 885(18)  | 749(14)  | 908(21)  | 897(20)  | 725(10)  | 872(16)  |
| $b_1$ | CO <sub>2</sub> rock  | 463(<1)  | 467(<1)  | 466(<1)  | 468(<1)  | 434( 2)  | 448( 1)  | 447( 1)  | 415( 1)  | 431( 1)  |
| $b_1$ | torsion               | 210(<1)  | 229(<1)  | 230(<1)  | 233(<1)  | 205(15)  | 227(11)  | 228(11)  | 201(14)  | 222(10)  |
| $b_2$ | CH asym str           | 3340(15) | 3311(14) | 3279(13) | 3287(13) | 3219(24) | 3297(17) | 3266(16) | 3108(24) | 3210(17) |
| $b_2$ | CH asym str           | 3221( 9) | 3201( 8) | 3177( 5) | 3186( 4) | 3100( 6) | 3176( 4) | 3153( 2) | 2992( 5) | 3090( 4) |
| $b_2$ | Me asym bend          | 1628( 1) | 1594(<1) | 1594(<1) | 1600(<1) | 1551(<1) | 1549( 3) | 1549(<1) | 1502(<1) | 1504( 2) |
| $b_2$ | Me asym bend          | 1575(36) | 1554(37) | 1547(33) | 1550(32) | 1499(41) | 1506(42) | 1496(39) | 1448(37) | 1457(40) |
| $b_2$ | CC asym str           | 1405(40) | 1370(38) | 1358(41) | 1358(39) | 1342(27) | 1341(23) | 1329(25) | 1294(29) | 1304(24) |
| $b_2$ | Me asym rock          | 1060(<1) | 1019(<1) | 1014(<1) | 1017(<1) | 1008( 2) | 992( 2)  | 987( 3)  | 973( 3)  | 963( 3)  |
| $b_2$ | CO <sub>2</sub> wag   | 483(24)  | 501(20)  | 501(19)  | 501(19)  | 459(36)  | 486(31)  | 484(29)  | 444(32)  | 417(28)  |

으며 같은 basis set에서도 SCF에서 CISD와 CCSD로 갈수록 감소되는 경향을 보이고 있다. 예를 들면 C-O stretching mode의 경우 DZP SCF level의  $1658 \text{ cm}^{-1}$ 에서 DZP CCSD의 경우  $1537 \text{ cm}^{-1}$ 로 감소되었으며, C-C와 C-O symmetric stretching coupling mode의 경우에는  $1005 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $874 \text{ cm}^{-1}$ 로 감소되었다. 한편 DZP에서 TZP로의 갈수록 전체적으로는 약간 감소하지만 상대적으로 큰 영향을 미치는 것은 아니며, triple zeta(TZ)에서 double polarization(TZ2P) 효과 또한 그리 크지 않은 것으로 나타났다. DZP basis set에서 electron correlation 효과에 의한 영향은 CISD에서 CCSD로 갈수록 약 2-3% 정도 감소하는데 C-O와 O-O symmetric stretching modes에 대해서는 보다 큰 폭의 감소를 나타내고 있다.

Murray 등에 의해 관찰된 IR spectrum은 3012(s), 3005(s), 2999(s), 1209(s), 1196(w), 1094(s), 1080(w),

1059(w), 1034(w), 899(s), 그리고 784(w) 등으로 보고되었으며 팔호속은 상대적 peak의 세기를 strong (s)과 weak(w)로 표시하였다.<sup>14</sup> 실험 data와 본 계산 결과에 대한 IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었는데 실험값에 대한 relative intensity는 s의 경우 50, w의 경우 10으로 scaling하여 나타내었다. 일반적으로 SCF level에서의 vibrational frequencies는 실험치에 비해 약 10%, CISD level에서는 약 5%, 그리고 CCSD level에서는 약 3%정도 크게 계산되는 것으로 알려져 있으며 이를 감안한다면,  $3000 \text{ cm}^{-1}$  근처에 세 개,  $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ 에서 서너개,  $850\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  사이에 한 개, 그리고  $400 \text{ cm}^{-1}$  근처에 한 개 정도의 peaks를 예상할 수 있겠다. 실험에 의해 관찰된  $3000 \text{ cm}^{-1}$  근처에 있는 세 개의 peaks는 C-H stretching mode로 assign할 수 있으며 이론 계산과 잘 일치하고 있다(4개의 high intensity peak 가운데  $a_1$  mode,

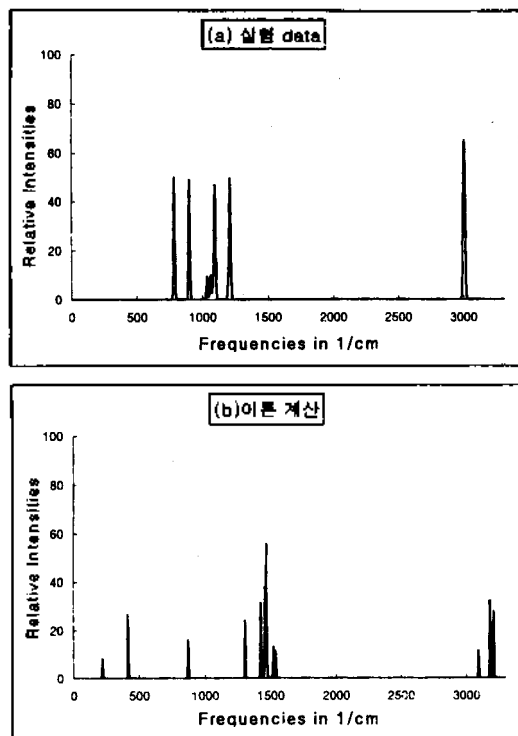


Fig. 2. Infrared (IR) spectrum of dimethyldioxirane using (a) experimental data scaled for relative intensities and (b) predicted vibrational frequencies and IR intensities at the DZP CCSD level of theory.

3212  $\text{cm}^{-1}$ , 와  $b_2$  mode, 3210  $\text{cm}^{-1}$ 는 겹쳐서 세 개의 strong peak가 예상된다). C-O symmetric stretching vibrational frequency는 DZP CCSD level에서 1537  $\text{cm}^{-1}$ 로 계산되었으며 parent dioxirane의 경우와 비교해 보면 basis set이 커지면서 약간 감소할 것으로 추정되어 결과적으로 약 1500  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 관찰되어질 것으로 예상되며 이러한 결과는 difluoro-dioxirane의 실험결과와 잘 일치하고 있다.<sup>28</sup> 한편 C-C와 O-O symmetric stretching modes에 대해서는 874, 706  $\text{cm}^{-1}$ 로 각각 계산되었으나 mode coupling에 의하여 개별적인 assignment가 매우 어려우며 또한 매우 약한 IR intensity를 나타내어 실험에 의한 관측이 용이하지 않을 것으로 예측할 수 있다. C-O asymmetric stretching mode에 대한 vibrational frequency는 872  $\text{cm}^{-1}$ 로서 parent dioxirane을 비롯한 다른 dioxirane들의 실험 및 이론 계산 결과와 잘 일치하고 있으며 C-C asymmetric stretching vibrational frequency는 1304  $\text{cm}^{-1}$ 로 계산되었는데 위 두 peak

에 대한 IR intensity는 각각 16, 24  $\text{km/mol}$ 로서 실험치인 899와 1209  $\text{cm}^{-1}$ 가 이에 해당할 것으로 추정된다. 그 외에 실험 data에는 나타나 있지 않지만  $\text{CH}_3$ 의 bending modes로 assign할 수 있는 peaks가 1400~1500  $\text{cm}^{-1}$  사이에 2~3개, 그리고  $\text{CO}_2$ 의 wagging mode에 해당되는 500  $\text{cm}^{-1}$  이하에 한 개 정도의 peak가 관찰될 수 있을 것으로 예측할 수 있다.

## 결론

Dimethyl-dioxirane의 분자구조와 vibrational frequency 그리고 IR intensity를 수준높은 ab initio 양자역학적 방법에 의해 계산하였다. 본 계산에 사용된 방법 가운데 가장 high level인 TZP CCSD(T) level에서의 C-O, O-O 결합길이는 각각 1.410, 1.541 Å로 계산되었으며 polarization function 및 electron correlation effect의 영향을 비교적 많이 받는 것으로 나타났다. 이는 parent dioxirane의 경우와 매우 유사하여 dioxirane의 경우 H atom을 methyl group으로 치환했을 때 C-O와 O-O 사이의 분자구조 변화가 매우 미약함을 암시하고 있다. 또한 C-C의 결합길이는 1.508 Å로 계산되었으며 상대적으로 electron correlation에 의한 구조변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 한편 dimethyl-dioxirane의 IR spectrum은 전체 27개의 vibrational modes 가운데 IR inactive한  $a_2$  mode 5개를 제외한 22개의 peak가 예상되지만 IR intensity를 고려한 약 10여개 peak만이 실험적으로 관찰가능할 것으로 예측된다. 즉 C-H stretching mode로 assign할 수 있는 3000  $\text{cm}^{-1}$  근처에 세 개, C-O symmetric stretching 및 methyl group의 bending mode로 예측되는 peaks가 1400~1500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 서너개, C-O asymmetric stretching mode로서 850~900  $\text{cm}^{-1}$  사이에 한 개, 그리고  $\text{CO}_2$  wagging mode에 해당되는 400  $\text{cm}^{-1}$  근처에 한 개의 peak로서 dimethyl-dioxirane의 IR spectrum을 특징지을 수 있겠다.

본 연구는 1996년 한남대학교 교비 연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사를 드립니다.

## 인용문헌

1. Bunnelle, W. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 335.

2. Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344.
3. Lovas, F. J.; Suenram, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 45.
4. Murray, R. W. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187.
5. Adam, W.; Curci, R.; Nuñez, M. E. G.; Mello, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7654.
6. Murray, R. W.; Singh, M.; Jeyaraman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1346.
7. Singh, M.; Murray, R. W. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4263.
8. Sodeau, J. R.; Whyte, L. J. *J. Am. Chem. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3725.
9. Francisco, J. S.; Williams, I. H. *Chem. Phys.* **1985**, *95*, 71.
10. Bach, R. D.; Andres, J. L.; Owensby, A. L.; Schlegel, H. B.; McDouall, J. J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207.
11. Gauss, J.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 420.
12. Cremer, D.; Gauss, J.; Kraka, E.; Stanton, J. F.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 547.
13. Kim, S. J.; Schaefer, H. F.; Kraka, E.; Cremer, D. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 93.
14. Murray, R. W.; Jeyaraman, R. *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2847.
15. Adam, W.; Chan, Y. Y.; Cremer, D.; Gauss, J.; Scheutzow, D.; Schindler, M. *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 2800.
16. Baumstark, A. L.; Vasquez, P. C. *J. Org. Chem.*, **1988**, *54*, 3437.
17. Adam, W.; Chan, Y. Y.; Cremer, D.; Gauss, J.; Scheutzow, D.; Schindler, M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2800.
18. Murray, R. W.; Gu, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2203.
19. Murray, R. W.; Gu, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 451.
20. Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
21. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
22. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716.
23. Yamaguchi, Y.; Osamura, Y.; Goddard, J. D.; Schaefer, H. F. *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab initio Molecular Electronic Structure Theory*; Oxford University Press: New York, 1994.
24. Brooks, B. R.; Laidig, W. D.; Sate, P.; Goddard, J. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4652.
25. Scheiner, A. C.; Scuseria, G. E.; Rice, J. E.; Lee, T. J.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5361.
26. Saxe, P.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5647.
27. Janssen, C. L.; Seidl, E. T.; Scuseria, G. E.; Hamilton, T. P.; Yamaguchi, Y.; Remington, R. B.; Xie, Y.; Vacck, G.; Sherrill, C. D.; Crawford, T. D.; Fermann, J. T.; Allen, W. D.; Brocks, B. R.; Fitzgerald, G. B.; Fox, D. J.; Gaw, J. F.; Handy, N. C.; Laidig, W. D.; Lee, T. J.; Pitzer, R. M.; Rice, J. E.; Saxe, P.; Scheiner, A. C.; Schaefer, H. F. *PSI 2.0.8*; Psitech, Inc.: Watkinsville, GA., Psitech, U. S. A., 1994.
28. Russo, A.; DesMarleau, D. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 905.