

(HF)₂(CO) 분자착물에 관한 *Ab Initio* 연구

金 承 勳

서남대학교 화학과
(1998. 7. 24 접수)

Ab Initio Studies on the (HF)₂(CO) Trimers

Seung-Hoon Kim

Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

(Receive July 24, 1998)

요 약. 6-31+G**와 6-311+G**의 기본조를 사용해서 이합체 분자착물 FH...FH, FH...CO, FH...OC 뿐만 아니라 (HF)₂(CO)의 형성가능한 두가지 삼합체 분자착물들에 대해서 HF-SCF, MP2 그리고 B3LYP 계산을 수행했다. 이 삼합체 분자착물들에 대한 여러 가지 바닥상태 성질들을 구하였으며, 대응하는 단위체들과 이합체들의 성질들과 비교하였다. FH...CO가 FH...OC에 비해 평균 0.85 kcal/mol 만큼 안정했고, F-H...F-H...C≡O가 F-H...F-H...O≡C 보다 1~2 kcal/mol 만큼 안정한 것으로 계산되었다. 삼합체 분자착물 형성에 따른 C≡O stretching band 는 그들의 이합체들(FH...CO, FH...OC)에 비해 각각 24, 37 cm⁻¹ 만큼, H-F stretching band 는 각각 54, 353 cm⁻¹ 만큼 red shift 되는 것으로 평가되었다.

ABSTRACT. The HF-SCF, MP2 and B3LYP calculations have been performed on the two conceivable clusters (HF)₂(CO) trimers as well as their dimer complexes FH...FH, FH...CO and FH...OC applying 6-31+G**, and 6-311+G** basis sets. A variety of ground state properties of these trimer complexes have been listed, and compared with corresponding properties of isolated monomers and combined dimers. It was calculated that FH...CO is more stable than FH...OC by average 0.85 kcal/mol and F-H...F-H...C≡O is more stable than F-H...F-H...O≡C by 1~2 kcal/mol. The C≡O stretching bands of the F-H...F-H...C≡O and F-H...F-H...O≡C were red shifted by 24, 37 cm⁻¹ compared with the FH...CO and FH...OC respectively. Also, H-F stretching bands were red shifted by 54 and 353 cm⁻¹.

서 론

크기가 작고 전기음성도가 큰 원자들과 공유 결합한 수소원자는 이웃에 있는 분자의 F, O와 N등과 수소결합을 형성하는데 이러한 수소결합은 화학, 생물학, 생화학, 결정학 그리고 생체계에 있어서 중요한 역할을 하고 있기 때문에 수소결합 회합체들(aggregate)에 관한 정량적인 자료가 화학자들은 물론 분자생물학자와 약리학자들에게 절실히 필요하다. 과거 수년간에 걸쳐 수소결합에 관한 이론학자와 분광학자들의 꾸준한 연구로 많은 양의 실험적 그리고 이론적 연구결과들이 보고되어 왔다. 정련된 분광학적 기술들과 상세한 이론적 계산^{1,3}들로부터 증기상 이합체들의 구조적 성질에 대한 이해가 현저하게 증

대되어 왔다.^{4,7} 비교적 작은 수소결합 착물들(complexes)에 관해서는 분광학적인 연구가 많이 되어 있지만, 보다 큰 소중합체들(oligomers)에 대해서는 기체상에서 효과적인 실험농도를 얻기가 어렵기 때문에 그리 많은 연구가 되어 있지 않은 반면에, 양자역학적 연구들은 다른 방법으로는 거의 접근할 수 없는 가치있는 정보를 제공하여 왔다. 그러므로 실험에 앞서 착물들의 적절한 분광학적인 파라미터들을 이론적으로 예측하는 것은 매우 중요한 일이다. 비교적 작은 착물들, 회합체들 또는 중합체들에 대한 이론적 연구의 결과들은 일반적으로 실험적인 값들과 잘 일치하고 있지만, 보다 큰 중합체들에 대하여는 완전 기하구조 최적화를 피하고 작은 기본함수조

들을 사용하여 왔으므로 좋은 일치률 기대하기가 어려운 경우가 많았었다. 따라서 이론적인 연구결과가 실험적인 값들과 일치하기 위한 필수적인 선행조건은 잘 고안된 이론적 수준에서 확장된 기본함수조의 사용과 완전 기하구조 최적화를 행하는 것이다.¹ 지난 몇 년 동안 분자간의 상호작용을 묘사하는 강력한 도구로써 MP2 이론이 많이 사용되어 왔으나 MP2 계산은 시간이 오래 걸리고 많은 메모리와 큰 용량의 디스크가 필요해서 비교적 큰 분자착물들을 계산하는데 효율적이지 못하였다. 최근 들어 Hartree-Fock exchange와 DFT exchange-correlation을 결합한 혼성방법(B3LYP등)이 분자착물들을 계산하는데 비교적 효율적인 것으로 알려져 있다.⁸

본 연구에서는 플루오르화수소 이합체(F-H...F-H)와 플루오르화수소와 일산화탄소 간의 헤테로 이합체들(F-H...C≡O, F-H...O≡C)에 대해서 바닥상태에서의 평형 기하구조, 전체에너지와 안정화에너지, 쌍극자 모멘트, 조화진동의 진동수 그리고 IR 스펙트럼의 세기 등을 계산하였다. 또 플루오르화수소와 일산화탄소 간의 형성 가능한 6개의 삼합체 분자착물들 즉, F-H...F-H...C≡O, F-H...F-H...O≡C, F-H...C≡O...F-H, F-H...O≡C...F-H, F-H...C≡O...H-F, H-F...O≡C...F-H 중에서 F-H...F-H...C≡O, F-H...F-H...O≡C에 대해서만 위에 언급한 여러가지 property들을 계산하여 선행된 이합체 분자착물들의 구조 및 성질들의 변화 뿐만 아니라 본 연구에 사용된 이론적 수준과 기본조의 차이에 따른 구조 및 성질들의 변화 등을 체계적으로 논의하기로 한다. 비교적 분자간 상호작용이 미세하리라고 예상되는 나머지 4개의 삼합체 분자착물들에 대해서는 단위체 및 이합체들과의 체계적 비교가 어려워 계산에서 제외하였다. 단위체와 이합체들에 대해서는 몇몇 실험적, 이론적 연구가 보고 되어 있으나^{9,12} 삼합체 분자착물들(F-H...F-H...C≡O, F-H...F-H...O≡C)에 관해서는 효과적인 농도를 얻기 어려워 실험적으로 까다롭기 때문에 이들의 기하학적, 분광학적 성질들을 계산하여 그들의 이합체들과 비교해 봄으로써 나아가 앞으로 행하여질 실험에 구조적, 분광학적 기초자료를 제공해주고자 한다.

계 산

각 단위체들(subunit)(CO, HF)과 착물 형성이 가능

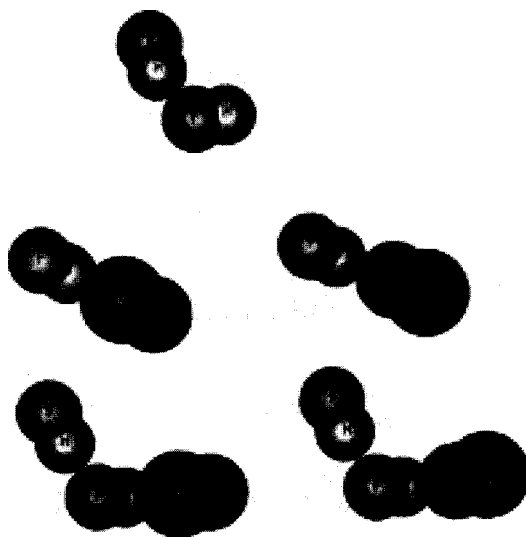


Fig. 1. Optimized structure of dimers and trimers.

한 세가지 이합체(F-H...F-H, F-H...C≡O, F-H...O≡C) 및 두가지 삼합체(F-H...F-H...C≡O, F-H...F-H...O≡C)에 대해서 각각 6-31+G**(Double Zeta에 확산함수와 편극함수 포함)와 6-311+G**(Triple Zeta에 확산 및 편극함수 포함)를 기본조로 하고 Hartree-Fock SCF 및 MP2(second order perturbation theory), B3LYP(Becke3 Lee-Yang-Par) 수준의 계산을 수행하여 평형 기하구조 및 쌍극자모멘트 등의 물리적 성질들을 얻었으며, 이들 계산으로부터 얻은 자료를 바탕으로 frequencies 계산을 수행하여 평형 기하구조들의 국소점 여부(no imaginary frequency)를 확인하였으며, 아울러 IR 스펙트럼의 기준진동수 및 상대적 세기등을 얻었다. 또 계산된 모든 분자착물들은 constrain 전혀 가하지 않고(C_1 symmetry) 계산하였다(C_s symmetry를 유지하면서 계산 한 결과와 차이가 없음). 프로그램은 "Gaussian94 for windows"를 사용하였고, pentium-pro personal computer로 계산하였다. 이합체 및 삼합체 분자 착물들의 최적화 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

결과와 고찰

구조 및 결합의 방향성. 단위체들과 이합체들에 대한 평형 기하구조를 실험값들과 함께 Table 1에, 삼합체들의 평형기하구조는 Table 2에 실었다. 플루오르화수소의 DFT 결합길이는 실험치나 MP2 또는

Table 1. Ground state equilibrium geometries for monomers and dimers

Monomers and complexes	Bond length (Å) and angle (degree)	SCF		MP2		B3LYP		exp.
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	
monomer	rCO	1.1133	1.1053	1.1514	1.1400	1.1373	1.1277	1.128 ²³
monomer	rHF	0.9021	0.8974	0.9263	0.9166	0.9278	0.9221	0.917 ²⁴
F1-H2...F3-H4	rF1H2	0.9062	0.9011	0.9320	0.9211	0.9353	0.9289	
	^a ΔrH1F2	0.0041	0.0037	0.0057	0.0045	0.0075	0.0068	0.004 ²⁵
	rF3H4	0.9047	0.9000	0.9295	0.9196	0.93100	0.9254	
	^b ΔrF3H4	0.0026	0.0026	0.0032	0.0030	0.0032	0.0033	0.002 ²⁵
	rH2...F3	1.9188	1.9344	1.8568	1.8745	1.8085	1.8322	
	aF1H2...F3	168.39	170.00	168.98	170.90	168.34	167.89	
	aH2...F3H4	123.87	129.36	119.23	124.29	116.88	120.46	117.0±6 ²⁶
F1-H2...C3≡O4	rF1H2	0.9052	0.9002	0.9324	0.9223	0.9366	0.9303	
	^a ΔrF1H2	0.0031	0.0028	0.0061	0.0057	0.0088	0.0082	
	rC3O4	1.1103	1.1025	1.1484	1.1371	1.1334	1.1241	
	^c ΔrC3O4	-0.0030	-0.0028	-0.0030	-0.0029	-0.0039	-0.0036	
	rH2...C3	2.2924	2.3225	2.1288	2.1258	2.0320	2.0559	
	aF1H2...C3	180.00	180.00	180.00	180.00	179.99	180.00	
	aH2...C3O4	180.00	180.00	180.00	179.99	179.99	180.02	
F1-H2...O3≡C4	rF1H2	0.9036	0.8988	0.9276	0.9176	0.9300	0.9243	
	^a ΔrF1H2	0.0015	0.0014	0.0013	0.0010	0.0022	0.0022	
	rO3C4	1.1154	1.1076	1.1522	1.1410	1.1390	1.1298	
	^d ΔrO3C4	0.0021	0.0023	0.0007	0.0010	0.0017	0.0021	
	rH2...O3	2.173197	2.1868	2.1232	2.1837	2.0531	2.0747	
	aF1H2...O3	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	
	aH2...O3C4	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	

^aΔrF1H2=rF1H2(complexes)-rFH(monomer), ^bΔrF3H4=rF3H4(complex)-rFH(monomer), ^cΔrC3O4=rC3O4(complex)-rCO(monomer), ^dΔrO3C4=rO3C4(complex)-rCO(monomer)

CIS계산치에 비해 상당히 크게 평가하는 경향이 있으나 Becke3를 포함한 혼성 DFT 함수는 결합 길이를 상당히 개선한 것으로 보고되어 있다.¹³⁻¹⁴

F1-H2...F3-H4는 결합이 형성됨으로써 F-H의 평균길이 단위체들에 비해서 F1-H2는 0.0054, F3-H4는 0.0030Å 만큼 길어졌다. F1-H2...C3≡O4에서는 rF1-H2가 그것의 단위체에 비해 평균 0.0058Å 만큼, F1-H2...O3≡C4에서는 평균 0.0016Å 만큼 증가되었다. F1-H2...F3-H4...C5≡O6에서는 분자간의 결합이 두 곳에서 형성됨에 따라서 rF1-H2는 그것의 단위체에 비해 평균 0.0077Å, rF3-H4는 0.0023Å 만큼 결합 길이의 증가(bond elongation)를 보여주었다. 또 F1-H2...F3-H4...O5≡C6에 대해서는 rF1-H2는 평균 0.0065Å, rF3-H4는 0.0058Å 만큼의 bond elongation이 나타났다. 또 결합형성에 따라 C≡O 결합길이는 단위체의 그것에 비해 F1-H2...C3≡O4에서 평균 0.0032Å 만큼, F1-H2...F3-H4...C5≡O6에서는

0.0044Å 만큼 짧아졌으나, F1-H2...O3≡C4에서는 0.0016Å 만큼, F1-H2...F3-H4...O5≡C6에서는 0.0023Å 만큼 길어졌다.

위에 언급한 모든 분자 착물에서 rF1-H2 및 rF3-H4는 이론적 수준을 SCF, MP2, B3LYP 순으로 항상 시키면 커지고, 기본조를 6-31+G**에서 6-311+G**로 확장하면 감소하는 경향이 나타나고 있다. 또 착물형성에 따른 수소 주계 분자의 결합길이가 증가(bond elongation)하는 것은 수소결합착물에서 공통적으로 나타나는 현상으로 이해되고 있으나¹⁵ 결합형성강도와 정량적인 관련성을 찾기는 어렵다. 그리고 HF 이량체(F1-H2...F3-H4)에 CO를 접근시키거나, HF와 CO에 의해서 형성된 헤테로이합체들(F1-H2...C3≡O4, F1-H2...O3≡C4)에 또 하나의 HF 분자를 접근시키는 측면으로 고찰하더라도 새롭게 형성된 삼합체 분자착물에서의 H-F 결합길이의 증가도 역시 관찰되고 있다.

Table 2. Ground state equilibrium geometries for trimers

Monomers and complexes	Bond length(Å) and angle (degree)	SCF		MP2		B3LYP		exp.
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	
F1-H2...F3-H4...C5≡O6	rF1H2	0.9073	0.9021	0.9347	0.9235	0.9388	0.9319	
	^a ΔrF1H2	0.0052	0.0047	0.0084	0.0069	0.0110	0.0098	
	^b Δr'F1H2	0.0011	0.0010	0.0027	0.0023	0.0035	0.0030	
	rF3H4	0.9097	0.9046	0.9400	0.9295	0.9462	0.9394	
	^c ΔrFH4	0.0076	0.0072	0.0137	0.0129	0.0184	0.0173	
	^d Δr'FH4	0.0045	0.0045	0.0077	0.0072	0.0096	0.0091	
	rC5O6	1.1093	1.1015	1.1473	1.1361	1.1320	1.1227	
	^e ΔrC5O6	-0.0040	-0.0038	-0.0041	-0.0039	-0.0053	-0.0050	
	^f Δr'C5O6	-0.0010	-0.0010	-0.0011	-0.0010	-0.0014	-0.0013	
	rH2...F3	1.8757	1.8942	1.7913	1.8069	1.7407	1.7689	
	^g ΔrH2...F3	-0.0430	-0.0402	-0.0655	-0.0676	-0.0677	-0.0633	
	rH4...C5	2.1911	2.2119	2.0070	2.0024	1.9246	1.9456	
	^h ΔrH4...C5	-0.1013	-0.1107	-0.1219	-0.1234	-0.1074	-0.1104	
	∠F1H2...F3	168.73	170.70	169.22	172.40	169.50	169.42	
	ⁱ Δ∠F1H2...F3	0.34	0.70	0.24	1.50	1.15	1.53	
	∠H2...F3H4	121.94	127.86	115.96	122.38	114.91	118.49	
^j Δ∠H2...F3H4	-1.94	-1.50	-3.27	-1.92	-1.97	-1.97		
F1-H2...F3-H4...O5≡C6	rF1H2	0.9071	0.9019	0.9331	0.9220	0.9370	0.9304	
	^a ΔrF1H2	0.0050	0.0045	0.0068	0.0054	0.0092	0.0083	
	^b Δr'F1H2	0.0009	0.0008	0.0011	0.0008	0.0017	0.0015	
	rF3H4	0.9071	0.9022	0.9319	0.9215	0.9351	0.9293	
	^c ΔrF3H4	0.0050	0.0048	0.0056	0.0049	0.0073	0.0072	
	^d Δr'F3H4	0.0034	0.0034	0.0044	0.0039	0.0051	0.0050	
	rO5C6	1.1162	1.1084	1.1526	1.1415	1.1398	1.1307	
	^e ΔrO5C6	0.0029	0.0031	0.0012	0.0015	0.0025	0.0030	
	^f Δr'O5C6	0.0008	0.0008	0.0004	0.0005	0.0008	0.0009	
	rH2...F3	1.8841	1.9025	1.8260	1.8467	1.7718	1.7983	
	^g ΔrH2...F3	-0.0347	-0.0319	-0.0308	-0.0278	-0.0367	-0.0339	
	rH4...O5	2.0787	2.0944	2.0598	2.0791	1.9427	1.9699	
	^h ΔrH4...O5	-0.0945	-0.0924	-0.0972	-0.1046	-0.1104	-0.1049	
	∠F1H2...F3	169.72	171.25	169.21	171.69	169.96	169.44	
	ⁱ Δ∠F1H2...F3	1.33	1.25	0.23	0.79	1.62	1.55	
	∠H2...F3H4	122.52	127.69	117.56	122.97	116.06	119.09	
^j Δ∠H2...F3H4	-1.35	-1.67	-1.68	-1.33	-0.82	-1.37		

^aΔrF1H2=rF1H2(trimer)-rFH(mon), ^bΔr'F1H2=rF1H2(complex)-rF1H2(FH...FH), ^cΔrF3H4=rF3H4(trimer)-rFH(mon), ^dΔr'F3H4=rF3H4(complex)-rF1H2(FHCO), ^eΔr'F3H4=rF3H4(trimer)-rF1H2(FHOC), ^fΔr'O5C6=rO5C6(trimer)-rCO(mon), ^gΔrO5C6=rO5C6(trimer)-rCO(mon), ^hΔr'C5O6=rC5O6(trimer)-rCO(FHCO), ⁱΔr'O5C6=rO5C6(trimer)-rCO(FHOC), ^jΔrH2...F3=rH2...F3(trimer)-rH2...F3(FH...FH), ^kΔrH4...C5=rH4...C5(trimer)-rH2...C3(FH...CO), ^lΔrH4...O5=rH4...O5(trimer)-rH2...O3(FH...OC), ^mΔ∠F1H2...F3=∠F1H2...F3(trimer)-∠F1H2...F3(FH...FH), ⁿΔ∠H2...F3H4=∠H2...F3H4(trimer)-∠H2...F3H4(FH...FH)

이합체 및 삼합체에서 F1-H2...F3 간에 이루는 각은 어느 경우든 168~172° 정도의 분포로 기본조 및 이론적 수준에 따른 의존성이 작은 것으로 나타났다. 또 이 각은 이합체(F1-H2...F3-H4)에서 삼합체로의 착물형성 과정에서 약 1° 정도의 각의 증가(방

향성의 감소)를 보이는데 이것으로 경향성을 논의하기에는 자료가 충분치 못하다. H2...F3-H4 간에 이루는 각은 평균 120.25~122.35°의 분포로 기본조 및 이론적 수준에 따라 변화 폭이 다소 크며 이것은 모든 경우에 기본조가 확장됨에 따라 증가하고 이론적

수준이 높아질수록 감소되는 경향이 뚜렷하다.

분자간 거리(intermolecular distance)는 F1-H2...F3-H4의 경우 rH2...F3가 평균 1.87 Å으로 다른 두 헤테로이합체들에서의 평균 분자간 거리 2.16, 2.13 Å 보다 짧게 평가되었다. 또 intermolecular distance는 이합체에서 삼합체로의 새로운 착물형성에 따라 (상호작용할 수 있는 분자수가 많아짐에 따라) 감소하고 있다. 이러한 분자간 거리는 모든 이합체착물에서 보여주듯이 기본조 확장에 따라 증가하고, 이론적 수준의 향상에 따라 감소됨을 보이고 있다.

수소 원자를 포함하는 단위체 분자와 이웃하는 다른 단위체 분자의 분자간 상호작용에 관여하는 원자를 중심으로 이루는 각도 즉, 방향성(directionality)은 그 원자의 전자구조 혹은 혼성궤도함수이론에 의한 입체성과 전혀 무관하지 않는 것처럼 보인다. 이는 시안화수소 결합이 선형의 HCN...HCN 사슬을 형성하고, 카르보닐기의 비결합전자쌍 주체를 포함하고 있는 수소결합의 C=O...H 결합각이 거의 120°가 된다¹⁶는 사실들이 수소결합의 형성에 관여하는 양성자가 비결합전자쌍에 접근한다는 견해를 지지해 주는 모든 증거가 된다. 물론 이러한 방향성에 관여하는 요인들로서 정전기, 교환반발, 편극화, 전하-전달, 2차 인력에 의한 분산에너지등을 무시할 수는 없을 지라도 고전적 VSEPR 모델이나 혼성궤도함수 이론으로 단순하게 이러한 분자착물들의 구조를 평가하는데 큰 무리가 없다. 본 계산의 세가지 이합체착물에서 sp³ 혼성을 하는 F 원자가 관여하는 수소결합의 방향성이 크게 나타나고(각이 작다), O 또는 C 원자의 sp 혼성에 의해서 F-H...C≡O 나 F-H...O≡C가 선형구조로 주어지는 것도 위의 예측을 가능케하는 증거 중 하나이다.

쌍극자모멘트 및 결합안정화에너지. 단위체들과 이합체 및 삼합체들에 대한 쌍극자모멘트 및 전체에너지, 또 결합형성에 따른 그것들의 변화를 Table 3에 실었다. 여기서 언급한 Δμ와 ΔE는 회합체들의 쌍극자모멘트 혹은 전체에너지에서 이들 단위체들의 쌍극자모멘트 혹은 전체에너지의 합을 뺀 것으로 Δμ는 결합형성에 따른 쌍극자모멘트의 증감을 나타내고, ΔE는 결합형성에 따른 안정화에너지(binding energy)로써 평가된다. 또 E와 ΔE들은 영점 진동에너지(ZPVE)를 보정한 값들이다.

일반적으로 전기 쌍극자 모멘트를 평가하는 문제

는 STO-nG 기본조가 비교적 좋은 결과를 주는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻¹⁹ 그러나 이러한 결과도 수소원자 및 2주기 원소들간의 결합으로 이루어진 분자에 대해 제한된 의미를 갖는다.

"Double Zeta" 기본조는 정전기적 인력에 대한 과장된 표현으로 인하여 전기 쌍극자 모멘트를 실험값에 비하여 과대 평가하고 있다. 여기에 "편극함수"의 고려는 쌍극자 모멘트의 값을 다소 낮춰 주는 역할을 한다. 이것은 또한 "polarizabilities"를 미세하게나마 증가시키는 경향을 준다.^{20,21} 이합체 및 삼합체들의 계산된 쌍극자 모멘트는 단위체들의 과대 평가된 모멘트들의 결과로, 기대치 보다도 더 큰 값으로 평가될 것이다. 일반적으로 수소결합 회합체에 있어서 결합이 형성되면 수소결합 주체들의 극성이 커져 수소결합 회합체들의 쌍극자모멘트가 이들 단위체들의 그것들의 합보다 커진다. 그러나 이러한 내용은 비교적 수소결합 에너지가 크고, 방향성이 거의 없는 선형 회합체들에서 잘 적용된다. 그러나 hydrogen fluoride와 carbon monoxide간에 형성 가능한 회합체들에서는 CO의 쌍극자모멘트가 아주 미세하고 그들 간에 결합에너지가 작기 때문에 위에 언급한 경향에 잘 부합하지 않고 있다.

Table 3에 나타난 결과로써 HF 분자와 CO 분자의 선형회합체인 FH...CO와 FH...OC의 경우를 보면, 결합형성에 따른 쌍극자모멘트의 변화가 FH...CO에서는 FH...OC와 비교해서 기본함수조의 크기와 이론적 수준(theoretical level)에 따른 의존성이 컸고, FH...OC에서는 그 변화량이 MP2계산(0.436 debye)에서 가장 크고 SCF, B3LYP 순으로 작아졌으며, 또 DZ보다 TZ를 사용했을 때 미세하나마 작은 값을 주는 것으로 나타났다.

B3LYP계산에서는 삼합체 분자착물 형성에 따른 쌍극자모멘트가 그들의 단위체들의 합, 또는 FH...FH와 CO의 합에 비해 양의 기여(Δμ, Δμ'의 값이 positive)를 하고 있으나, HF와 FH...CO 혹은 HF와 FH...OC의 합에 비해 음의 기여(Δμ"의 값이 negative)를 하고 있는 것으로 나타났다. HF와 FH...CO 혹은 HF와 FH...OC의 회합은 어느 경우나 쌍극자모멘트의 감소를 보여주고 있다. 헤테로이합체들의 B3LYP에너지는 MP2에 비해 약 0.47 hartree 정도 작게 평가된다. 이들 이합체들에 대해서는 많은 연구가 이루어 있고 몇몇 보고에 의하면 그들의 양

Table 3. Dipole moments and binding energies for monomers and complexes

Monomers and complexes	Dipole moments and energies	SCF		MP2		B3LYP		exp.
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	
HF	μ (debye)	2.042	2.026	2.090	2.066	1.995	1.982	1.82 ²⁷
	E(hartree)	-100.01412	-100.04303	-100.20642	-100.26923	-100.44210	-100.47301	
CO	μ (debye)	0.248	0.185	0.444	0.365	0.028	0.072	0.112 ²⁸
	E(hartree)	-112.73660	-112.76547	-113.02433	-113.07333	-113.31230	-113.34401	
F1-H2...F3-H4	μ (debye)	3.695	3.786	3.742	3.816	3.596	3.609	
	^a $\Delta\mu$ (debye)	-0.388	-0.266	-0.438	-0.316	-0.394	-0.355	
	E(hartree)	-200.03246	-200.09032	-200.41789	-200.54327	-200.88941	-200.95124	
	^e ΔE (Kcal/mol)	-2.65	-2.67	-3.17	-3.02	-3.27	-3.28	
F1-H2...C3≡O4	μ (debye)	2.247	2.265	2.217	2.247	2.755	2.740	
	^a $\Delta\mu$ (debye)	-0.042	0.055	-0.317	-0.184	0.732	0.686	
	E(hartree)	-212.75213	-212.80987	-213.23428	-213.34585	-213.75813	-213.82042	
	^e ΔE (Kcal/mol)	-0.89	-0.86	-2.22	-2.07	-2.34	-2.13	
F1-H2...O3≡C4	μ (debye)	2.678	2.585	2.970	2.826	2.375	2.374	
	^a $\Delta\mu$ (debye)	0.389	0.374	0.436	0.395	0.352	0.321	
	E(hartree)	-212.75221	-212.81013	-213.23197	-213.34403	-213.75556	-213.81863	
	^e ΔE (Kcal/mol)	-0.94	-1.03	-0.77	-0.92	-0.73	-1.01	
F1-H2...F3-H4... C5≡O6	μ (debye)	3.984	4.133	3.999	4.197	4.481	4.505	
	^a $\Delta\mu$ (debye)	-0.347	-0.104	-0.624	-0.301	0.464	0.470	
	^b $\Delta\mu'$ (debye)	0.042	0.162	-0.186	0.015	0.858	0.825	
	^c $\Delta\mu''$ (debye)	-0.305	-0.158	-0.308	-0.116	-0.216	-0.216	
	E(hartree)	-312.77137	-312.85792	-313.44764	-313.62164	-314.20767	-314.30060	
	^e ΔE (Kcal/mol)	-4.11	-4.01	-6.57	-6.18	-7.01	-6.63	
	^f $\Delta E'$ (Kcal/mol)	-1.45	-1.34	-3.49	-3.16	-3.74	-3.35	
	^g $\Delta E''$ (Kcal/mol)	-3.21	-3.15	-4.35	-4.11	-4.67	-4.49	
F1-H2...F3-H4... ...O5≡C6	μ (debye)	4.321	4.375	4.546	4.587	4.176	4.097	
	^a $\Delta\mu$ (debye)	-0.010	0.138	-0.078	0.090	0.158	0.062	
	^b $\Delta\mu'$ (debye)	0.379	0.404	0.360	0.406	0.552	0.416	
	^d $\Delta\mu''$ (debye)	-0.398	-0.236	-0.514	-0.305	-0.194	-0.259	
	E(hartree)	-312.77153	-312.85823	-313.44425	-313.61856	-314.20413	-314.29773	
	^e ΔE (Kcal/mol)	-4.20	-4.21	-4.45	-4.25	-4.79	-4.83	
	^f $\Delta E'$ (Kcal/mol)	-1.55	-1.54	-1.28	-1.23	-1.51	-1.55	
	^g $\Delta E''$ (Kcal/mol)	-3.26	-3.19	-3.68	-3.33	-4.06	-3.82	

^a $\Delta\mu = \mu(\text{cluster}) - \{\mu(\text{subunit}) + \mu(\text{subunit}) + \dots\}$, ^b $\Delta\mu' = \mu(\text{cluster}) - \{\mu(\text{HF}\cdots\text{HF}) + \mu(\text{CO})\}$, ^c $\Delta\mu'' = \mu(\text{cluster}) - \{\mu(\text{HF}) + \mu(\text{FH}\cdots\text{CO})\}$, ^d $\Delta\mu''' = \mu(\text{cluster}) - \{\mu(\text{HF}) + \mu(\text{FH}\cdots\text{OC})\}$, ^e $\Delta E = E(\text{cluster}) - \{E(\text{subunit}) + E(\text{subunit}) + \dots\}$, ^f $\Delta E' = E(\text{cluster}) - \{E(\text{HF}\cdots\text{HF}) + E(\text{CO})\}$, ^g $\Delta E'' = E(\text{cluster}) - \{E(\text{HF}) + E(\text{FH}\cdots\text{CO})\}$, ^h $\Delta E''' = E(\text{cluster}) - \{E(\text{HF}) + E(\text{FH}\cdots\text{OC})\}$

지역학적 에너지가 $\text{FH}\cdots\text{CO}$ 가 $\text{FH}\cdots\text{OC}$ 에 비해 1~3 kcal/mol 만큼 안정한 것으로 보고 되어 있고²² 본 연구에서는 SCF계산을 제외시킨 평균으로 1.33 kcal/mol 만큼, SCF 계산을 포함시킨 평균으로 0.85 kcal/mol 만큼 안정한 것으로 나타났다. 이들의 결합 안정화에너지(- ΔE) 역시 $\text{FH}\cdots\text{CO}$ 가 약 1 kcal/mol 이상 큰 것으로 평가되었다. 그러나 SCF계산은 결합 안정화에너지를 평가하는데 다소 문제를 드러내고 있다. 오히려 $\text{FH}\cdots\text{OC}$ 의 결합 안정화에너지가 미세

하나마 크게 계산되어 있기 때문이다. 물론 이러한 계통적 오차는 그들 이합체에 HF 분자를 하나 더 접근시켜 구성한 삼합체 분자착물에서도 지속적으로 나타난다. SCF계산 결과로는 $\text{F-H}\cdots\text{F-H}\cdots\text{O}\equiv\text{C}$ 가 $\text{F-H}\cdots\text{F-H}\cdots\text{C}\equiv\text{O}$ 보다 큰 - $\Delta E''$ 값을 보여주고 있기 때문이다. 그러나 MP2 및 B3LYP 계산에서는 이들 삼합체의 결합안정화에너지를 어떤 방법으로 구성하든지 간에 약 1~2 kcal/mol 만큼 $\text{F-H}\cdots\text{F-H}\cdots\text{C}\equiv\text{O}$ 가 더 안정하다. 결합안정화에너지는 $\text{F-H}\cdots\text{F-H}$

...C≡O의 경우에 FH...FH에 CO가 접근시켜 형성시킨 삼합체보다 FH에 FH...CO 접근시켜 형성시킨 삼합체가 약 1 kcal/mol 정도 더 안정한 것으로 평가되었고, F-H...F-H...O≡C의 경우에도 FH에 FH...OC를 접근시켜 형성시킨 삼합체가 약 2 kcal/mol 정도 더 안정하다.

이론적 IR 스펙트라. Table 4에는 단위체들과 그들의 이합체물들의 이론적 IR 스펙트라와 스펙트럼의 상대세기를 보정없이 실험값과 함께 나타냈으며, Table 5에 삼합체 분자착물의 이론적 IR 스펙트라와 상대세기를 나타냈다. 또 일부 모드에 따른 진동형태도 frequency 계산 결과를 HyperChem(Release 3 for window, Molecular Modeling System)으로 읽어 해석하였다. 또 HF와 CO의 stretching mode에 대해서는 알려져 있지 않은 삼합체 분자착물의 실험값을 예측하고, 이들 예측된 값으로부터 HF나 CO의

stretching frequency가 결합형성 후에 어떻게 shift되는가를 논의 하기 위해서 각 단위체 및 이합체들의 실험값에 대한 오차를 해당 진동모드 하단에 나타내었다.

단위체들의 진동수는 6-31+G**계산보다 6-311+G**에서 큰 값을 보인다. 이합체 혹은 삼합체분자착물들은 대부분의 mode에서 6-311+G**를 사용했을 때 더 작은 진동수를 갖는 것으로 계산되으나 MP2와 B3LYP 계산의 HF와 CO의 stretching mode에 대해서는 오히려 6-31+G**를 기본으로 사용했을 때 진동수가 작아지는 경향이 현저하다. 각 단위체들에 대해서 SCF 계산에 의한 진동수는 약 8~12%, MP2 및 B3LYP 계산에 의한 진동수는 1~3%정도 실험값보다 크게 평가하고 있다. 이합체들 중 F-H...C≡O 및 F-H...O≡C의 C≡O와 H-F stretching mode의 진동수는 실험치에 비해서 SCF계산의 경우에는 12~

Table 4. Theoretical IR frequencies(in cm^{-1}) and intensities^a(in km/mol) for monomers and dimers

Monomers and complexes	Description of mode	SCF		MP2		B3LYP		exp.
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	
HF	stretch	4473(176)	4491(192)	4121(126)	4198(142)	4071(115)	4100(130)	4138 ²⁹
	% error with exp. ^b	8.1	8.5	-0.4	1.4	-1.6	-0.9	
CO	stretch	2432(160)	2432(163)	2107(36)	2124(37)	2203(86)	2212(89)	2170 ²⁹
	% error with exp. ^b	12.1	12.1	-2.9	-2.1	1.5	2.0	
F1-H2...F3-H4	δ oop	142(18)	140(23)	157(12)	147(18)	167(15)	159(34)	
		205(157)	190(132)	221(162)	202(129)	234(169)	217(141)	
	δ ip	435(284)	430(293)	455(248)	433(252)	474(239)	457(259)	
		523(267)	499(295)	570(226)	536(252)	595(207)	573(225)	
	ν (HF)	4384(482)	4413(504)	4007(454)	4105(464)	3914(498)	3960(486)	
		4435(170)	4456(158)	4080(139)	4161(131)	4030(142)	4059(148)	
F1-H2...C3≡O4	δ oop	94(24)	88(24)	96(10)	95(9)	106(14)	96(14)	45 ²²
	ν (CO)+ ν (HF)	103(1)	95(1)	125(2)	119(2)	144(2)	136(2)	103 ²²
		405(155)	364(154)	459(135)	460(139)	512(118)	479(130)	389.3 ²²
	δ ip	405(152)	377(160)	459(139)	461(145)	513(123)	479(133)	
		2463(145)	2460(150)	2133(22)	2148(23)	2241(69)	2246(73)	2162.1 ²²
	% error with exp. ^b	15.7	15.5	0.2	0.9	5.2	5.5	
	ν (HF)	4398(456)	4423(459)	3984(542)	4065(564)	3868(653)	3908(655)	3789.9 ²²
% error with exp. ^b	12.5	13.1	1.9	4.0	-1.0	0		
F1-H2...O3≡C4	δ oop	31(2)	38(5)	37(7)	30(21)	42(4)	40(9)	
	ν (CO)+ ν (HF)	95(1)	92(1)	101(1)	86(1)	108(1)	104(1)	107 ²²
		288(199)	255(208)	272(173)	145(165)	310(170)	230(177)	346
	δ ip	288(200)	255(209)	272(174)	146(170)	310(170)	231(180)	
		2412(205)	2411(211)	2105(59)	2120(60)	2189(127)	2196(131)	2129.3 ²²
	% error with exp. ^b	13.3	13.3	-1.1	-0.4	2.8	3.1	
ν (HF)	4446(377)	4466(388)	4101(330)	4182(319)	4031(372)	4056(377)	3908.0 ²²	
% error with exp. ^b	13.8	14.3	4.9	7.0	3.1	3.8		

^aThe numbers in parentheses are the calculated relative intensities (in km/mol). ^b{(calc. freq. - exp. freq.)/exp. freq.} × 100

Table 5. Theoretical IR frequencies(in cm^{-1}) and intensities^a(in km/mol) for trimers

Complexes	Description of mode	SCF		MP2		B3LYP		exp.
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	
F1-H2...F3-H4 ...C5≡O6		19(3)	18(3)	21(3)	20(3)	25(3)	24(3)	
		108(5)	98(4)	120(6)	118(6)	130(10)	120(9)	
		115(16)	110(15)	127(3)	120(2)	139(4)	129(4)	
		131(13)	123(12)	144(13)	137(11)	164(16)	153(14)	
		180(5)	176(3)	203(5)	199(3)	222(7)	218(5)	
		429(145)	413(120)	492(154)	477(129)	536(156)	511(57)	
		437(2)	423(0)	500(23)	483(95)	542(56)	512(151)	
	δ_{oop}	507(359)	489(385)	574(292)	574(239)	622(234)	595(259)	
	δ_{ip}	632(233)	599(270)	731(180)	700(203)	774(153)	739(175)	
	$\nu(\text{CO})$	2473(139)	2470(144)	2142(17)	2157(18)	2255(62)	2259(66)	
$\nu(\text{F3-H4})$	4297(795)	4326(819)	3825(975)	3913(1023)	3672(1168)	3723(1154)		
$\nu(\text{F1-H2})$	4367(336)	4399(312)	3957(410)	4062(390)	3849(484)	3908(459)		
F1-H2...F3-H4 ...O5≡C6		16(2)	15(2)	17(3)	13(3)	21(3)	17(3)	
		45(1)	51(2)	52(3)	47(7)	61(2)	58(3)	
		56(0)	61(2)	64(2)	58(2)	69(1)	69(1)	
		105(6)	99(5)	113(7)	96(6)	125(9)	120(8)	
		171(0)	169(0)	183(1)	171(0)	199(2)	195(1)	
		322(89)	296(110)	325(88)	212(129)	373(78)	313(92)	
		352(149)	326(128)	360(157)	282(131)	400(157)	356(152)	
	δ_{oop}	458(319)	456(326)	492(271)	450(250)	520(265)	485(282)	
	δ_{ip}	584(274)	554(310)	626(222)	573(253)	664(204)	635(233)	
	$\nu(\text{CO})$	2405(221)	2404(227)	2103(70)	2118(70)	2182(146)	2189(149)	
$\nu(\text{F3-H4})$	4355(699)	4384(770)	3977(614)	4081(659)	3870(721)	3919(728)		
$\nu(\text{F1-H2})$	4394(288)	4419(219)	4037(345)	4128(263)	3950(421)	3982(369)		

^aThe numbers in parentheses are the calculated relative intensities(in km/mol).

16%, MP2와 B3LYP계산의 경우는 각각 평균오차 0.0295%($\nu_{\text{F-H}}(\text{C}\equiv\text{O})$; F-H...C≡O의 C≡O stretching mode의 진동수), 0.0124%($\nu_{\text{F-H}}(\text{O}\equiv\text{C})$), 0.0109%($\nu_{\text{F-H}}(\text{O}\equiv\text{C})$), 0.0472%($\nu_{\text{F-H}}(\text{O}\equiv\text{C})$)만큼 크게 평가하고 있다. 단순하게 위의 평균 오차를 적용시켜 삼합체 분자착물의 C≡O 및 H-F stretching mode의 평균 진동수(MP2와 B3LYP 값의 평균)를 보정해 보면, F-H...F-H...C≡O의 경우에는 각각 2138, 3736 cm^{-1} , F-H...F-H...O≡C의 경우에는 각각 2125, 3785 cm^{-1} 로, 이 값을 삼합체 분자착물의 실험기대값으로 잡았다.

Table 4의 실험치에서 보여주듯이 단위체들로부터 F-H...C≡O 분자착물이 형성됨에 따라 C≡O stretching mode는 8 cm^{-1} 만큼, H-F stretching mode는 348 cm^{-1} 만큼 낮은 진동수 영역으로 shift되고, 또 F-H...O≡C가 형성됨에 따라 C≡O stretching mode는 41 cm^{-1} 만큼, H-F stretching mode는 230 cm^{-1} 만큼 낮은 진동수 영역으로 shift되고 있다. 삼합 분자착물 F1-

H2...F3-H4...C5≡O6의 형성에서는 ν_{CO} 는 단위체($\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$; 2170 cm^{-1})에 비해서는 32 cm^{-1} , 이합체($\nu_{\text{F-H}}(\text{C}\equiv\text{O})$; 2162.1 cm^{-1})에 비해서는 24 cm^{-1} 만큼, $\nu_{\text{F3-H4}}$ 는 단위체의 그것(ν_{HF} ; 4138 cm^{-1})에 비해 402 cm^{-1} 만큼, 이합체($\nu_{\text{F-H}}(\text{C}\equiv\text{O})$; 3789.9 cm^{-1})에 비해 54 cm^{-1} 만큼 낮은 진동수 영역으로 shift 됐다. F1-H2...F3-H4...O5≡C6의 형성에서는 ν_{CO} 는 단위체에 비해서는 45 cm^{-1} , 이합체($\nu_{\text{F-H}}(\text{C}\equiv\text{O})$; 2162.1 cm^{-1})에 비해서는 37 cm^{-1} 만큼, $\nu_{\text{F3-H4}}$ 는 단위체의 그것(ν_{HF} ; 4138 cm^{-1})에 비해 353 cm^{-1} 만큼, 이합체($\nu_{\text{F-H}}(\text{C}\equiv\text{O})$; 3789.9 cm^{-1})에 비해 5 cm^{-1} 만큼 낮은 진동수 영역으로 shift 됐다. 또한 이처럼 결합형성에 따라 일어나는 수소결합 주계 분자인 H-F의 stretching band가 낮은 진동수 영역으로 이동(수소결합의 일반적인 특징⁷)되는 정도가 커지면 결합형성에 따라 일어나는 해당 분자의 결합길이의 증가(bond elongation)의 정도가 커지는 것으로 나타났다.

결론

모든 분자 착물에서 rF1-H2 및 rF3-H4는 SCF, MP2, B3LYP 순으로 커지고, 6-31+G**보다 6-311+G**에서 감소한다. 또한 모든 착물형성 과정에서 F-H의 bond elongation이 나타났다.

SCF 계산을 고려하지 않으면 FH...CO가 FH...OC에 비해 평균 1.33 kcal/mol 만큼 안정한 것으로 나타났다. MP2 및 B3LYP 계산에서 F-H...F-H...O≡C 보다 F-H...F-H...C≡O가 1~2 kcal/mol 만큼 더 안정하다. F-H...F-H...C≡O의 경우에 FHFH에 CO가 접근시켜 형성시킨 삼합체보다 FH에 FHCO 접근시켜 형성시킨 삼합체가 약 1 kcal/mol 정도 더 안정한 것으로 평가되었고, F-H...F-H...O≡C의 경우에도 FH에 FHOC를 접근시켜 형성시킨 삼합체가 약 2 kcal/mol 정도 더 안정하다.

H-F stretching band는 F-H...F-H...C≡O의 경우에는 각각 3736 cm⁻¹, F-H...F-H...O≡C의 경우에는 3785 cm⁻¹를, C≡O stretching band는 F-H...F-H...C≡O의 경우에는 각각 2137 cm⁻¹, F-H...F-H...O≡C의 경우에는 2125 cm⁻¹를 실험기대값으로 잡았다. 분자착물이 형성됨에 따라 수소결합 주계 분자인 H-F의 stretching band는 모두 낮은 진동수 영역으로 이동되었으며, 이동되는 정도는 H-F 결합길이의 증가(bond elongation)폭이 커질수록 함께 커지는 것으로 나타났다.

인용문헌

- Karpfen, A.; Beyer, A.; Schuster, P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 289.
- Schuster, P.; Zundel, G.; Sandorfy, C. *The Hydrogen Bond Recent Developments in Theory and Experiments*; Amsterdam, North Holland, 1976; Vols. 1~3.
- Schuster, P. *Angew. Chemie. Int. ED.* **1981**, *20*, 546.
- Kollman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4875.
- Rhee, S. K.; Karpfen, A. *Chem. Phys.* **1988**, *120*, 199.
- Botchwina, P. *Structure and Dynamics of Weakly Bound complexes*; Weber, A., Ed.; Dordrecht, Reidel, 1987.
- Beyer, A.; Karpfen, A.; Schuster, P. *Topics Current Chem.* **1984**, *120*, 1.
- Latajka, Z.; Bouteiller, Y. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9793.
- Scheiner, S. *Theoretical Models of Chemical Bonding*; Maksic, Z. B. Ed.; Springer: Berlin, 1990, Part 4, p. 171-227.
- Scheiner, S. *Review in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K.; Boyd, D., Ed., VCH: Weinheim, 1991.
- Bouteiller, Y. *Trends Chem. Phys.* **1991**, *1*, 277.
- Rasine, S. C.; Davidson, E. R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6367.
- Andzelm J.; Wimmer, E. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1280.
- Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7846.
- A. Bayer, A. Karpfen, Schuster, P. *Topics on Current Chemistry* vol. 120, 36.
- Atoji, M.; Lipscomb, W. N. *Acta Crystallor.* 1954.
- Del Bene, J. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4633.
- Dunning, T. H.; Hay, P. J. *Basis sets for Molecular Calculations, in Modern Theoretical Chemistry*; 1977; vol. 3.
- Applications of Electronic Structure Theory*; Schaefer, H. F. III ed., Plenum Publishing: New York, 1977; vol. 3.
- Hankins, D.; Moskowitz, J. W.; Stillinger F. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1301.
- Dierksen, G. H. F. *Theor. Chim. Acta.* **1971**, 335.
- Schatte, G. H.; Hoge, D. W.; Knozinger, E.; Schrems, O. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6025.
- Mizushima, M. *The Theory of Rotating Diatomic Molecules*; Wiley: New York, 1975.
- Herzberg, G. *Spectra of Diatomic Molecules*; Van Nostrand-Rheinhold: New York, 1950.
- Michael, D. W.; Dykstra, C. E.; Lisy, J. M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5998.
- Hancock, G. C.; Truhlar, D. G.; Dykstra, C. E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1976.
- Nelson, R. D.; Lide, D. R.; Maryott, A. A. *Selected Values of Electric Dipole moments for Molecules in the Gas Phase*; Natl. Stand. Ref. Data. Ser., Natl. Bur., Stand. No. 10, 1967.
- Burrus, C. A. *J. Chem. Phys.*, **1959**, *30*, 976.
- Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*; National Research Council: Canada, 1966.