

## 니트로메탄의 분자 간 수소결합과 니트로메탄 이합체의 안정화에 관한 이론적 연구

이민주\* · 김지영<sup>†</sup>

창원대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>울산서여자중학교

(2004. 2. 7 접수)

## A Theoretical Study on the Inter-molecular Hydrogen Bond Between Nitromethanes and the Stabilization of Nitromethane Dimer

Min Joo Lee\* and Ji Young Kim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

<sup>†</sup>Ulsan Seo-Woman's Middle School, Ulsan 680-833, Korea

(Received February 7, 2004)

**요 약.** 고에너지 화합물의 수소결합 현상을 연구하기 위하여 nitromethane 단량체(monomer)와 이합체(dimer)에 대하여 Gaussian-98 프로그램을 사용하여 restricted BLYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G 계산을 수행하였다. 이러한 이론적 연구를 통하여 nitromethane 단량체 및 이합체의 구조와 수소결합 및 진동스펙트럼을 구하였다. 본 연구의 결과 nitromethane은 상온에서 분자 간에 두 개의 수소결합을 이루며 이합체를 형성하는 것이 유리하고, 이 이합체는 단량체보다 BLYP, B3LYP, MP2 level의 계산에서 각각 약 15.2, 19.4, 32.6 kJ/mol 만큼 안정화됨을 알 수 있었다.

**주제어:** 니트로메탄, 수소결합, 이합체, 안정화 에너지, 진동 frequency

**ABSTRACT.** For the study of hydrogen bonding phenomenon of high energetic compounds, we have been carried out a theoretical calculations for the nitromethane with the program Gaussian-98. The calculations at levels of restricted BLYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p) and MP2/6-311++G have been performed to obtain molecular structures, hydrogen bonding effects and vibrational spectra of nitromethane monomer and dimer. The results show nitromethane is favored to make two hydrogen bonds between molecules and the nitromethane dimer is more stable than the monomer about 15.2, 19.4 and 32.6 kJ/mol for the BLYP, B3LYP, and MP2 level calculations, respectively.

**Keywords:** Nitromethane, Hydrogen Bond, Dimerization, Stabilization Energy, IR Intensity

### 서 론

본 연구는 고에너지 화합물의 하나인 니트로 화합물의 수소결합에 의한 안정화를 밝히고자 한 연구이다. 수소결합은 분자 간 또는 분자 내에 일어나는 결합으로 하나의 수소 원자가 전기음성도가 큰 원자와 공유결합을 이루고, 이어서 근처에 있는 전기음성도가 큰 또

다른 원자의 비공유전자쌍과 상호작용을 할 때 형성된다. Pauling은 '수소원자는 어떤 상태에서 한 원자가 아닌 두 원자에 미치는 강한 힘에 의해 끌려진다. 그것이 그들 사이의 결합처럼 행동하는 것으로 생각되어지고 이것을 수소결합이라고 부른다.'라고 하였다.<sup>1</sup> 그러나, Pimentel과 McClellan은 좀 더 광범위하게 '작용기 A-H와 원자 혹은 같은 B원자 그룹 혹은 다른 분자 사

이가 다음과 같을 때 수소 결합이 존재한다. 1) 결합 형성 증거가 있을 때(회합 혹은 킬레이트) 2) A-H와 B를 연결하는 새로운 결합이 명확하게 결합된 A에 이미 수소원자를 포함한다는 증거가 있을 때 수소결합이 형성된다고 정의하였다.<sup>3</sup> 이것은 높은 전기음성도를 갖지 않거나 탄소 같이 전기 음성적이지 않은 원자에 대해서도 수소결합의 가능성을 열어주는 보다 넓은 정의이다. 실험과 이론 모두에서 이것이 좀더 옳은 정의로 여겨진다.

수소결합은 화학적 구조와 반응성을 규명 짓는 열쇠의 하나로서 최근에는 "strong" 혹은 "low-barrier"라 불리는 수소결합의 특별한 형태에 많은 관심이 집중되고 있다.<sup>3,8</sup> 이러한 결합은 큰 수소 결합력, 짧은 수소 결합 길이, 수소전이에 있어 낮거나 거의 소멸되는 에너지 장벽, NMR 스펙트럼의 뚜렷한 특징들로 나타난다. 또한 일반적인 수소결합의 에너지가 20 kJ/mol 이하 할 지라도 강한 수소결합 에너지는 40 kJ/mol 이상이 될 수 있을 것으로 보고 되고 있다.<sup>3</sup> 강한 수소결합을 이루는 수소원자는 주개와 받개 원자의 중간지점 근처에 위치하는 배열을 지니며 양성자가 매우 가변적인 위치에 있는 낮은 에너지 장벽 potential 우물을 가진다.

수소결합은 화합물의 물리적 성질에 현저한 영향을 미친다. 니트로알칸은 R-NO<sub>2</sub>의 화학식으로 나타내며 3.5-4.0D의 높은 쌍극자모멘트를 가지므로 상대적으로 높은 끓는점을 갖게 된다. 예를 들어 니트로메탄(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)의 끓는점은 101 °C이고 니트로에탄(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)은 115 °C, 1-니트로프로판(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)은 132 °C, 2-니트로프로판((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNO<sub>2</sub>)은 120 °C, 니트로에텐(CH<sub>2</sub>=CHNO<sub>2</sub>)의 경우는 98.5 °C이다. 니트로메탄과 비슷한 분자량을 가진 에탄티올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH), 아세트산(HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), 황화메탄((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)의 끓는점이 각각 35 °C, 31.5 °C, 56.2 °C, 37.3 °C 임을 볼 때 니트로알칸 화합물들의 끓는점은 필목할 만한 값임을 알 수 있으며 상당히 강한 수소결합이 형성될 수 있음을 예측할 수 있다.

니트로메탄은 니트로알칸 중 가장 간단한 화합물로 쌍극자 모멘트가 3.46D이고 액체의 유전상수는 30 °C에서 35.87이다. 니트로메탄은 광화학적으로 중요한 고에너지 물질로 여러 해 동안 광범위하게 연구되어 왔다.<sup>9,11</sup> 정상적인 열역학 상태와 극한적인 열역학 상태 모두에서 많은 실험과 이론연구가 니트로메탄에 행해져왔다. 그러나 지금까지 대부분의 이론적인 연구는 광화학적 관점에서 취급되어 왔으며 수소결합적인 측면에서는 등

한히 되어왔다.

본 연구는 수소결합 측면에서 니트로메탄의 복합체화에 의한 안정화를 구명하고자 한다. 이를 위하여 Gaussian-98 프로그램을 사용하여 주로 6-311++G(d,p) 기지함수에 대하여 BLYP, B3LYP, MP2 계산으로 최적화된 구조와 총에너지, 원자의 전하분포, 진동스펙트럼을 구하였고, 이 결과들을 논의하였다.

## 계 산

니트로메탄과 니트로메탄 이합체에 대한 이론적 계산은 Gaussian-98 프로그램을 사용하여 수행하였다.<sup>15</sup> Fig. 1과 같은 nitromethane의 모델에 대하여 HF/6-31G(d), BLYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G level 수준으로 최적화된 구조와 원자의 전하 분포, 그리고 총에너지를 구하였다. 이 최적화된 구조를 가지고 nitromethane의 기준 진동에 대한 harmonic frequency와 IR intensity를 계산하였다.

니트로메탄 이합체의 구조는 Fig. 2에 나타나 있는 바와 같이 두 분자 사이에 두 개의 수소결합이 형성되어 고리 모양을 이루는 것과 head-and-tail의 모양을 이루며 하나의 nitromethane 분자의 산소와 또 다른 nitromethane 분자의 수소가 일렬로 배열하여 하나 또는 두 개의 수소결합을 형성하는 것을 생각할 수 있다. 그러나 두 개의 수소결합을 갖는 head-and-tail 구조는 계산 결과 불안정하여 수소결합이 제대로 형성되지 않았다. 그러나 하나의 수소결합을 지니는 구조는 최적화 과정에서 자연스럽게 고리형 구조로 변형되었다. 따라서 nitromethane

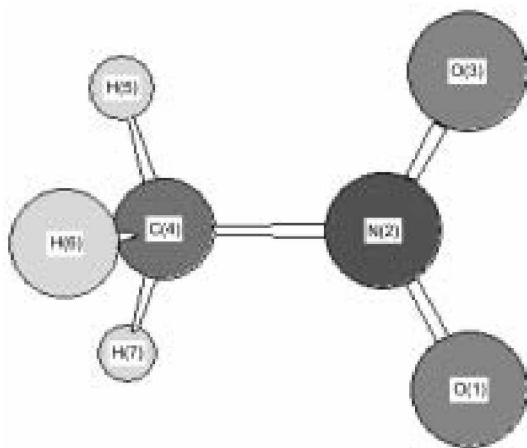


Fig. 1. Geometrical model of nitromethane.

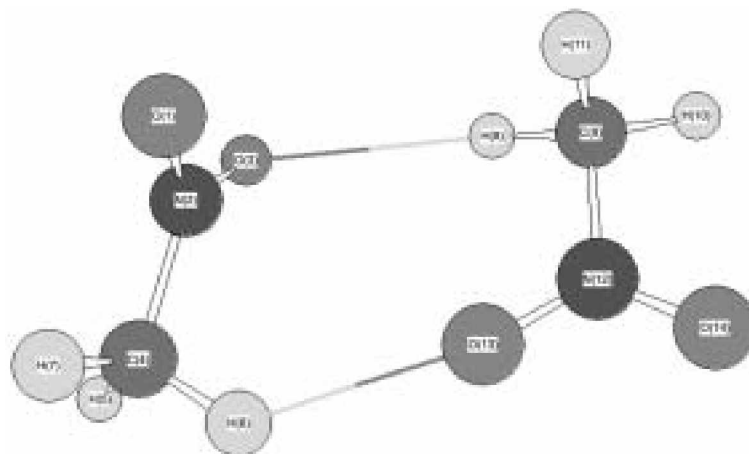


Fig. 2. Geometrical model of hydrogen-bonded nitromethane dimer.

의 최적화된 구조 파라미터들을 바탕으로 Fig. 2와 같은 고리형 이합체 모델에 대하여 counterpoise correction 계산을 적용하여 super position error를 보정하여 최적화된 구조 파라미터, 원자 전하분포, 총에너지를 구하였고, harmonic frequency와 IR intensity도 함께 구하였다. 이 결과들은 Table 1-5로 정리되었다.

**결과 및 고찰**

**수소결합**

니트로메탄은 Table 1에서 보는 바와 같이 계산 결과 O-N-O 사이에 전자가 공명을 이루고 산소와 질소는 -0.1e 정도의 음(-)전하를 띠고, 탄소들은 약 -0.3 ~ -0.7e 정도의 커다란 음(-)전하를 띠며, 수소는 0.2 ~ 0.3e 정도의 양(+전하)을 띠고 있음을 알 수 있다. Fig. 2와 같이 니트로메탄이 수소결합을 이루며 이합체를 형성하면 methyl기의 수소들 사이에 거의 균일하게 분포하듯 양

Table 2. Total atomic charges of nitromethane dimer

Atom	charges <sup>a</sup>		
	BLYP/6-311++ + G(d,p)	B3LYP 6-311 + G(d,p)	MP2/6-311 + G
O <sub>1</sub>	-0.018	-0.019	-0.105
N <sub>2</sub>	-0.210	-0.204	0.046
O <sub>3</sub>	-0.011	-0.021	-0.094
C <sub>1</sub>	-0.352	-0.378	-0.780
H <sub>5</sub>	0.192	0.190	0.292
H <sub>6</sub>	0.230	0.251	0.377
H <sub>7</sub>	0.169	0.179	0.288
H <sub>8</sub>	0.230	0.238	0.386
C <sub>9</sub>	-0.352	-0.372	-0.821
H <sub>10</sub>	0.169	0.175	0.282
H <sub>11</sub>	0.192	0.211	0.348
N <sub>12</sub>	-0.210	-0.177	-0.022
O <sub>13</sub>	-0.011	-0.027	-0.086
O <sub>14</sub>	-0.018	-0.048	-0.110

<sup>a</sup>Charges are in electron.

(+)전하가 수소결합에 참여하는 수소인 H<sub>6</sub>과 H<sub>8</sub>로 이동함을 알 수 있고, methyl기의 탄소는 음(-)전하가 보다 풍부해짐을 알 수 있다(Table 1과 2). 이러한 수소결합에 의한 파라미터의 변화는: N-O의 결합길이에서도 나타난다. Table 3에서 nitromethane 단량체의 N-O 길이는 BLYP와 B3LYP level의 계산에서 각각 1.241과 1.221 Å으로 동일한데 반해 nitromethane 이합체는 Table 4에서 보는 바와 같이 BLYP와 B3LYP에서 각각 r(N<sub>2</sub>-O<sub>1</sub>)은 1.238과 1.220 Å이고 r(O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>)은 1.245와 1.225 Å으로 수소결합에 참여하는 산소의 r(O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>)의 길이가 보다 긴 것을 알 수 있다.

Table 1. Total atomic charges of nitromethane

Atom	charges <sup>a</sup>		
	BLYP 6-311++ G(d,p)	B3LYP 6-311++ G(d,p)	MP2/6-311++ G
O <sub>1</sub>	-0.044	-0.067	-0.128
N <sub>2</sub>	-0.140	-0.098	0.022
O <sub>3</sub>	-0.044	-0.067	-0.128
C <sub>1</sub>	-0.323	-0.344	-0.674
H <sub>5</sub>	0.175	0.183	0.295
H <sub>6</sub>	0.202	0.211	0.317
H <sub>7</sub>	0.175	0.183	0.295

<sup>a</sup>Charges are in electron.

Table 3. Structural parameters, rotational constants, dipole moments and total energies for nitromethane<sup>a</sup>

Parameter <sup>b</sup>	PM3	IIF 6-31G(d)	BLYP 6-311++G(d,p)	B3LYP 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G
$r(\text{N}_2\text{-O}_1)$	1.214	1.192	1.241	1.221	1.285
$r(\text{O}_2\text{-N}_2)$	1.214	1.192	1.241	1.221	1.285
$r(\text{C}_4\text{-N}_2)$	1.513	1.478	1.524	1.503	1.498
$r(\text{H}_5\text{-C}_4)$	1.101	1.076	1.093	1.086	1.088
$r(\text{H}_6\text{-C}_4)$	1.101	1.080	1.096	1.090	1.091
$r(\text{H}_7\text{-C}_4)$	1.101	1.076	1.093	1.086	1.088
$\angle(\text{O}_2\text{-N}_2\text{-O}_1)$	122.3	125.8	125.7	125.6	124.2
$\angle(\text{C}_4\text{-N}_2\text{-O}_1)$	118.8	117.1	117.2	117.2	117.9
$\angle(\text{H}_5\text{-C}_4\text{-N}_2)$	112.2	108.0	107.9	108.0	107.2
$\angle(\text{H}_6\text{-C}_4\text{-N}_2)$	110.5	106.6	106.4	106.5	108.0
$\angle(\text{H}_7\text{-C}_4\text{-N}_2)$	112.2	108.0	107.9	108.0	107.2
$(\text{C}_4\text{-N}_2\text{-O}_1\text{-O}_2)$	-179.7	-178.0	-178.1	-178.2	-177.8
$(\text{H}_5\text{-C}_4\text{-N}_2\text{-O}_1)$	-151.1	-152.7	-152.1	-152.1	-151.5
$(\text{H}_6\text{-C}_4\text{-N}_2\text{-O}_1)$	89.5	88.4	89.1	89.0	88.9
$(\text{H}_7\text{-C}_4\text{-N}_2\text{-O}_1)$	-29.8	-30.4	-29.7	-29.7	-30.6
A	12846.52	12897.75	11957.02	12330.36	11361.09
B	9965.67	10870.24	10190.37	10473.30	10131.59
C	5815.35	6123.81	5702.87	5873.66	5545.49
$\mu$		4.02	3.69	3.80	4.84
E	0.02551	243.66199	245.05649	245.09165	244.14191

<sup>a</sup>Bond length in Å, bond angles in degrees, rotational constants (A, B, C) in MHz, dipole moment ( $\mu$ ) in Debyes and energy (E) in Hartrees.

<sup>b</sup>For the definition of atom numbers, see Fig. 1.

따라서 nitromethane 분자의 NO<sub>2</sub> 기의 산소와 methyl 기의 수소는 또 다른 nitromethane 분자가 접근하면 methyl기의 수소 중 하나는 양(+)전하가 증가하며 수소 결합을 이룬다. 이 때 생성된 수소결합 길이( $r(\text{O}_1\text{-H}_6)$ ),  $r(\text{O}_1\text{-H}_6)$ )는 약 2.47Å으로 OH 사이의 van der Waals 반지름의 합 1.930Å 보다 약간 길다. 또한 Table 3에서 보는 바와 같이 니트로메탄 단량체의 총에너지는 BLYP, B3LYP 그리고 MP2 level에서 각각 -245.05649, -245.09165, -244.14191 Hartree이다. 따라서 수소결합이 생성되지 않는 경우 니트로메탄 두 분자의 총에너지는 각각 -490.11298, -490.18330, -488.28382 Hartree가 될 것이다. 그러나 Table 4에서 보듯이 니트로메탄이 수소결합을 이루어 이합체가 되면 총 에너지는 각각 -490.11877, -490.19068, -488.29623 Hartree로 낮아져 수소결합을 이루므로 BLYP, B3LYP, MP2 level의 계산에서 각각 15.2, 19.4, 32.6 kJ/mol 만큼 안정화되는 것을 알 수 있다. 또한 이 에너지 안정화는 니트로메탄 이합체 사이에 생기는 두개의 수소결합으로 인한 것이므로 하나의 수소결합은 약 8.16 kJ/mol 만큼 안정화에 기여한다고 볼 수 있다.

### 진동 Spectra

진동 spectra는 이론적인 계산으로부터 얻어진 진동 frequency와 실험적으로 얻어진<sup>16,17</sup> 진동 frequency를 비교 검토하였다. 이를 위하여 BLYP와 B3LYP level에서 얻어진 최적화 파라미터에 대하여 nitromethane 단량체와 이합체에 대한 vibrational frequency 계산을 수행하였고 그 결과를 Table 5에 정리하였다. Table 5에서 보는 바와 같이 liquid Raman 스펙트럼에서 1311과 1125 cm<sup>-1</sup>의 CH<sub>3</sub> rock mode는 doublet 현상을 보이고 있으며, 이러한 doublet 현상은 mesophase에서는 NO<sub>2</sub> antisymmetric stretch(1577, 1565 cm<sup>-1</sup>), NO<sub>2</sub> symmetric stretch(1540, 1440 cm<sup>-1</sup>), CN stretch(921, 918 cm<sup>-1</sup>)에서 그리고 crystal에서는 NO<sub>2</sub> antisymmetric stretch(1575, 1566 cm<sup>-1</sup>) mode에서 나타나고 있다.

이 mode들에 대하여 liquid Raman의 CH<sub>3</sub> rock mode는 6 cm<sup>-1</sup> 만큼 frequency가 분리되어 있어 이합체에 대한 이론적 계산 값에 의한 분리 1.2 cm<sup>-1</sup> 보다 크게 나타나고 있다. 또한 NO<sub>2</sub> antisymmetric stretch doublet의 frequency 분리 역시 mesophase와 crystal에서 각각 12와 9 cm<sup>-1</sup>로 이론적인 값 3 cm<sup>-1</sup> 보다 크며, mesophase

Table 4. Structural parameters, rotational constants, dipole moments and total energies for nitromethane dimer<sup>a</sup>

Parameter <sup>b</sup>	PM3	HF 6-31G(d)	BLYP 6-311++G(d,p)	B3LYP 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G
r(N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	1.212	1.191	1.238	1.220	1.285
r(O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> )	1.219	1.195	1.245	1.225	1.285
r(C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> )	1.507	1.477	1.521	1.499	1.494
r(H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> )	1.101	1.077	1.094	1.087	1.088
r(H <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> )	1.103	1.079	1.096	1.090	1.090
r(H <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> )	1.101	1.076	1.092	1.086	1.088
r(H <sub>8</sub> -O <sub>3</sub> )	2.669	2.527	2.465	2.436	2.500
r(C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> )	1.103	1.079	1.096	1.090	1.090
r(H <sub>10</sub> -C <sub>6</sub> )	1.101	1.075	1.092	1.085	1.088
r(H <sub>11</sub> -C <sub>6</sub> )	1.101	1.077	1.094	1.088	1.089
r(N <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> )	1.507	1.479	1.521	1.501	1.497
r(O <sub>13</sub> -N <sub>12</sub> )	1.219	1.198	1.245	1.226	1.284
r(O <sub>14</sub> -N <sub>12</sub> )	1.213	1.188	1.238	1.219	1.285
r(O <sub>15</sub> -H <sub>8</sub> )	2.670	2.602	2.465	2.485	2.463
∠(O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	121.4	125.1	125.1	124.9	123.6
∠(C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	119.5	117.8	118.1	117.9	118.4
∠(H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> )	111.7	107.6	107.4	107.8	107.3
∠(H <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> )	110.6	105.9	106.2	105.8	107.3
∠(H <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> )	112.4	108.0	108.1	108.1	107.1
∠(H <sub>8</sub> -O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> )	134.6	94.6	124.4	105.6	96.9
∠(C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> -O <sub>3</sub> )	125.8	136.8	139.4	149.2	131.5
∠(H <sub>10</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> )	107.3	112.1	111.9	112.2	111.7
∠(H <sub>11</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> )	106.8	109.9	110.2	109.5	110.4
∠(N <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> )	110.6	106.6	106.2	106.7	107.7
∠(O <sub>13</sub> -N <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> )	119.1	116.8	116.7	116.8	117.8
∠(O <sub>14</sub> -N <sub>12</sub> -O <sub>15</sub> )	121.4	125.1	125.1	125.0	123.7
(C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> )	-179.7	178.0	178.5	177.8	177.0
(H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	134.3	145.1	135.0	144.1	146.9
(H <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	-106.9	-96.5	-107.1	-97.6	-93.6
(H <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	13.0	22.9	13.1	21.7	26.1
(H <sub>8</sub> -O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> )	76.0	43.8	77.4	56.5	44.4
(C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> -O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> )	52.7	62.7	58.4	36.5	54.5
(H <sub>10</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> -O <sub>3</sub> )	145.4	143.7	131.3	163.7	152.2
(H <sub>11</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> -H <sub>10</sub> )	115.3	126.2	126.3	125.8	125.9
(H <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> -H <sub>10</sub> )	-122.9	-117.9	-117.7	-118.2	-117.0
(O <sub>13</sub> -N <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub> )	-73.5	-70.9	-71.5	-66.4	-75.9
(O <sub>14</sub> -N <sub>12</sub> -O <sub>15</sub> -C <sub>6</sub> )	179.7	-179.2	-178.5	-179.2	-178.4
A	3728.48	3746.56	3545.63	3733.94	3469.51
B	907.01	1067.41	924.55	985.50	1059.87
C	817.12	988.10	847.88	902.02	974.53
μ		2.20	0.00	1.59	2.61
E	0.05784	487.33339	490.11877	490.19068	488.29623

<sup>a</sup>Bond length in Å, bond angles in degrees, rotational constants (A, B, C) in MHz, dipole moment (μ) in Debyes and energy (E) in Hartrees. <sup>b</sup>For the definition of atom numbers, see Fig. 2.

의 NO<sub>2</sub> symmetric stretch와 CN stretch는 각각 10과 3 cm<sup>-1</sup> 분리되어 있어 이론적인 값들과 일관성이 유지되고 있다. 이를로부터 nitromethane은 액체상에서

본 연구에서 제시한 이합체 구조로 존재할 것으로 예측되며 결정화에 따라 이합체 구조에 큰 변화는 일어나지 않는 것으로 여겨진다.

Table 5. Calculated and observed vibrational frequencies for nitromethane monomer and dimer<sup>a</sup>

Monomer Dimer				Observed <sup>b</sup>			Description
BLYP	B3LYP	BLYP	B3LYP	Liquid	Mesophase	Crystal	
		3119	3199	3065 m		3074 w	CH <sub>3</sub> antisymmetric stretch
3119	3199	3119	3198	(3050)			
		3086	3170				CH <sub>3</sub> symmetric stretch
3089	3167	3086	3161	3047 m	3044 w	3041 w	
		2998	3077				CH <sub>3</sub> symmetric stretch
3001	3076	2998	3072	2965 vs	2965 m	2965 s	
		1497	1618				NO <sub>2</sub> antisymmetric stretch
1498	1623	1494	1615	1563 s	1577 vs	1575 w, sh	
		1437	1475				NO <sub>2</sub> symmetric stretch
1437	1475	1435	1474		1540 w	1538 vw	
		1426	1470				CH <sub>3</sub> antisymmetric bend
1421	1464	1425	1468	1416 m	1410 m	1410 m	
		1376	1438				CH <sub>3</sub> symmetric bend
1371	1429	1371	1429	1401 vs	1402 s	1402 s	
		1306	1404				CH <sub>3</sub> symmetric bend
1299	1400	1304	1401	1378 s	1377 ms	1377 m	
		1099	1140				CH <sub>3</sub> rock
1091	1134	1098	1138	1311 m	1316 vw	1313 vw	
		1076	1119				CH <sub>3</sub> twist
1069	1111	1075	1116	(1125)			
		867	930				CN stretch
863	926	865	926	918 vs	921 vs	920 vs	
		617	664				NO <sub>2</sub> scissoring
618	662	617	657	918 vs	918 s, sh		
		588	620				NO <sub>2</sub> out-of-plane bend
579	612	586	615	657 vs	656 s	655 ms	
		461	438				NO <sub>2</sub> in-plane bend
460	482	460	482	607 w	606 w	606 w	
		109	113				CH <sub>3</sub> torsion
		103	95	482 s	482 m	482 ms	
		93	93				CH <sub>3</sub> torsion
		91	88		93 s		
		81	80				CH <sub>3</sub> torsion
		34	48		71 s	88 s	
		29	29		60 s	63 s	CH <sub>3</sub> torsion
32	27	8	9		53 s, sh	47 m, sh	

<sup>a</sup>Frequencies are in cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>Most of values taken from reference 16 and values in parentheses from reference 17. Abbreviations used: s, strong; m, medium; w, weak; sh, shoulder; v, very; bd, broad.

## 결론

본 연구에서는 BLYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G level에서 이론적인 계산을 수행하여 nitromethane의 분자 간 수소결합과 그 구조 및 spectra를 구하였고 그 결과는 다음과 같다.

(1) nitromethane은 분자 간에 두 개의 수소결합이 관여하는 고리형 이합체를 형성하는 것이 보다 유리하다.

(2) nitromethane이 특별히 높은 끓는점을 갖는 것은 분자 간에 강한 수소결합이 형성되기 때문이 아니라 두 개의 일반적인 수소결합이 형성되어 하나의 강한 수소결합과 같은 효과를 내기 때문으로 여겨진다.

(3) 위와 같은 수소결합 이합체를 형성함으로써 얻어지는 안정화 에너지는 BLYP, B3LYP, MP2 계산에서 각각 약 15.2, 19.4, 32.6 kJ mol이다.

본 연구는 창원대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

- Pauling, L. In *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, New York, U. S. A., 1960; p 449-504.
- Pimental, G. C.; McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond*; W. H. Freeman and Co.: San Francisco, U. S. A., 1960.
- Pimental, G. C.; McClellan, A. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1971**, *22*, 347.
- Frey, P. A.; Whitt, S. A.; Tobin, J. B. *Science*, **1994**, *264*, 1927.
- Perrin, C. L. *Science*, **1994**, *266*, 1665.
- Kollman, P. A.; Allen, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6101.
- Emsley, J. *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91.
- Perrin, C. L.; Nielson, J. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 54.
- Napier, I. M.; Norrish, R. G. W. *Proc. R. Soc. A* **1966**, *299*, 317.
- Spears, K. G.; Brugge, S. P. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *54*, 373.
- Wodtke, A. M.; Hints, E. J.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1044.
- Simeonsson, J. B.; Lemire, G. W.; Sausa, R. C. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2272.
- Seminaro, J. M.; Concha, M. C.; Politzer, P. J. *Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8281.
- Tuckerman, M. E.; Klein, M. I. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 147.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, Cossi, V. M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, U. S. A., 1998.
- Grošev, V. M.; Stelzer, F.; Jochem, D. *J. Mol. Struct.* **1999**, *476*, 181.
- Miller, P. J.; Block, S.; Piermarini, G. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 462.