

## DFT-GIAO 계산에 의한 Indolenium Squaraine 염료의 형태분석

김신일 · 김동희\*

군산대학교 자연과학대학 과학기술학부 화학전공  
(2004. 7. 19 접수)

## The Conformational Analysis of an Indolenium Squaraine Dye by DFT-GIAO Calculation

Shin-il Kim and Dong Hee Kim\*

Department of Chemistry, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea  
(Received July 19, 2004)

주제어: Squaraine, DFT-GIAO, NMR 화학적 이동

Keywords: Squaraine, DFT-GIAO, NMR Chemical Shift

1980년대까지만 해도 NMR 화학적 이동의 순 이론적(*ab initio*) 계산은 단지 원리적으로만 가능한 것으로 여겨 왔으나 그 동안 이론적 기법들이 크게 개선되고<sup>1,8</sup> 컴퓨터 하드웨어(hardware)의 발전으로 큰 분자에까지 더욱더 정확한 자기적 성질을 계산할 수 있게 되었다. 현재 계산한 <sup>13</sup>C와 <sup>1</sup>H 화학적 이동 값은 실험값에서 얻은 피크(peak)를 지정(assignment)할 수 있을 만큼 큰 정확도를 가지고 있다.<sup>9-11</sup> NMR 화학적 이동은 분자의 세밀한 기하학적 구조와 전자구조에 아주 민감하게 의존하기 때문에 NMR 화학적 이동은 분자구조를 밝히는 유용한 수단이 되고 있다. 특히, 계산의 큰 장점은 이면각(dihedral angle) 등 분자구조를 자유롭게 변화시킬 수 있기 때문에 계산한 NMR 화학적 파라미터와 NMR 화학적 이동을 실험값과 비교하면 분자 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.<sup>12</sup>

Squaraine 염료는 광유도 광수용체(photoinductive photoreceptor),<sup>13</sup> 광학기록매체(optical recording media),<sup>14</sup> 기체감응장치(gas sensitive device),<sup>15</sup> 생체에 대한 형광 탐침(fluorescent probe)<sup>16</sup>에 대한 잠재적 이용가능성 때문에 많은 관심을 불러일으키고 있다. squaraine 염료는 발색단 간의 강한 분자간 상호작용으로 인한 낮은 용해도는 이들 염료에 대한 근본적이고 실질적인 연구에 제한 요인이 되었으나 Tong L. 등은 최근 용해도가 큰

indolenium squaraine 염료를 합성하고 N-알킬기의 성질과 용해도 사이의 상관관계를 보고 하였다.<sup>17,18</sup> 또한 이들은 이들 염료의 여러 형태 이성질체 중 실제로 존재 가능한 구조를 알아보기 위하여 모델화합물로서 bis(1-isopropyl-2,3,3-trimethylindolenium-2-ylidene)squaraine를 택하여 분자역학(MM+)과 반경험적(AM1) 양자화학 계산을 행하고 그 계산 결과를 확인하기 위하여 NMR 분광학적 방법을 이용하였다. 이 과정에서 이들은 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼을 해석할 때 AM1계산에서 얻은 원자 전하밀도(atomic charge density)를 이용하였다.<sup>19</sup> 그러나 NMR 화학적 이동은 많은 변수(결합길이, 결합각, 유도효과, 공명효과, 정전기장)에 의하여 영향을 받는다. 그러므로 NMR 실험 데이터를 계산 값과 비교하여 구조에 대한 세밀한 정보를 얻기 위해서는 순이론적(*ab initio*) 방법 혹은 밀도 범함수 이론(DFT) 수준의 NMR 화학적 이동의 계산이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 밀도 범함수(DFT) 계산을 통하여 이 모델 염료분자에 대한 정확한 분자 구조에 대한 정보를 얻고자 한다.

### 계산방법

이론적으로 bis(1-isopropyl-2,3,3-trimethylindolenium-2-ylidene)squaraine의 형태 이성질체는 indolenium과 squaraine

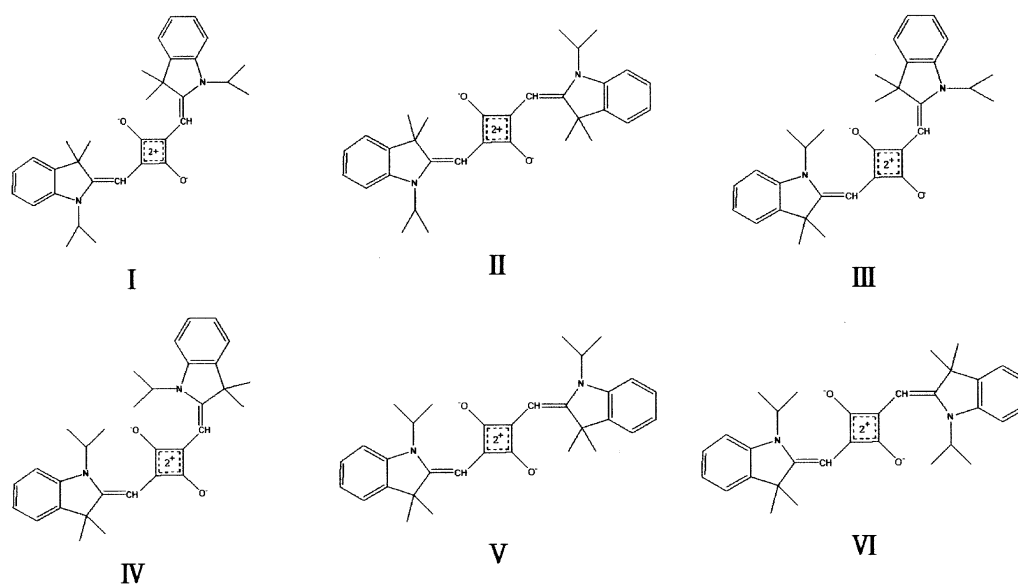


Fig. 1. The six stable conformational isomers of the squarylium dye.

부분 사이의  $\pi$ 전자들의 비편재화로 인하여 자유로운 회전은 어렵기 때문에 Fig. 1과 같이 적어도 6개의 안정한 구조를 가질 것으로 생각된다. 그러나  $^{13}\text{C}$  NMR 실험에서 카보닐 탄소에 대한 피크가 하나만 얻어졌다.<sup>19</sup> 이는 분자 내에서 두 카보닐 탄소의 환경이 정확히 일치함을 의미하며 용액에서 Fig. 1에 있는 6개 구조 중에서 구조 II로 존재할 것으로 예상할 수 있다. 이를 검증하기 위하여 여섯 가지 형태 이성질체 중 구조 II와 더불어 에너지와 구조면에서 구조 II와 비슷한 구조 I에 대해서도 계산을 병행하였다.

모든 계산은 Gaussian 98 프로그램<sup>20</sup>을 이용하여 수행하였으며 밀도 범함수(DFT) 방법 중 B3LYP 혼성 함수를 이용하여 최적화 구조를 얻었다. 이때 사용한 기저집합은 6-31G\*를 사용하였다. 이정도면 적은 비용으로 좋은 구조를 얻을 수 있다. 이 최적화 구조에 대한 NMR 가리움 텐서(shielding tensor)는 밀도 범함수 이론 중 BLYP<sup>21</sup>, B3LYP, B3PW91<sup>21, 22</sup> 수준에서 NMR 화학적 이동 계산에서 정확성을 검증 받고 있는 GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals) 방법<sup>23</sup>을 이용하여 계산하였다. 이때 기저 집합(basis set)은 6-31G\*\*를 사용하였다. 본 연구에서 제시하는 계산한 NMR 화학적 이동 값은 실험에서의와 마찬가지로 표준물질로 일반적으로 사용되는 TMS(tetramethylsilane)와의 상대적인 값이다.

## 결과 및 고찰

### 구조

Fig. 1은 모델 염료분자의 형태 이성질체 중 구조 II를 탄소 골격만을 사용하여 나타낸 것이다. Table 1은 구조 I과 II에 대하여 B3LYP/6-31G\*를 이용하여 계산한 결합길이, 결합각 그리고 이면각들을 정리한 것을 보인 것이다. 구조 I과 II에서  $R(\text{C}_2-\text{C}_6)$ 과  $R(\text{C}_5-\text{C}_7)$ 는 각각 1.385Å과 1.401Å으로 같다.  $R(\text{C}_1-\text{C}_2)$ 는 구조 I과 II에서 1.474Å으로 같고  $R(\text{C}_1-\text{C}_3)$ 는 구조 I에서는 1.478Å이고 구조 II에서는 1.479Å으로 I과 II구조에서  $R(\text{C}_1-$

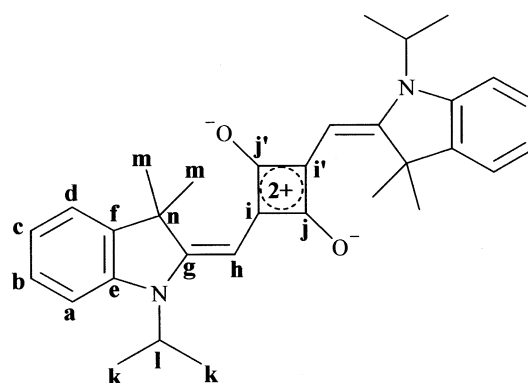


Fig. 2. Structure and atom numbering scheme of the squarylium dye.

Table 1. Geometrical parameters calculated by the B3LYP/6-31G\* method

Parameter	I	II
$B(N-C_g)$	1.380	1.380
$B(C_g-C_h)$	1.385	1.385
$B(C_h-C_i)$	1.401	1.401
$B(C_i-C_j)$	1.474	1.474
$B(C_j-O)$	1.227	1.233
$B(C_i-C_j)$	1.478	1.479
$B(C_j-O)$	1.239	1.233
$A(N-C_g-C_h)$	122.56	122.80
$A(C_g-C_h-C_i)$	133.11	132.26
$A(C_h-C_i-C_j)$	124.89	124.34
$A(C_i-C_j-O)$	145.28	145.80
$A(C_i-C_j-O)$	134.84	132.32
$A(C_i-C_j-O)$	134.99	132.32
$A(C_i-C_j-O)$	135.00	137.53
$A(C_i-C_j-O)$	134.84	137.53
$D(N-C_g-C_h-C_i)$	179.99	-179.99
$D(C_g-C_h-C_i-C_j)$	179.99	179.98
$D(C_h-C_i-C_j-O)$	0.00	0.02
$D(C_g-C_h-C_i-C_j)$	-0.02	0.00
$D(C_h-C_i-C_j-O)$	-0.01	-0.01

Distances in angstroms and angles in degrees.

$C_j$ )이  $R(C_i-C_j)$ 보다 약간씩 길게 계산되었다. 그렇지만 모두 탄소-탄소 단일 결합과 이중 결합의 중간 값임을

알 수 있다. 이러한 계산 결과는 이 모델 염료분자의  $\pi$  전자들이 비 편재화 되어 있음을 말해준다. 결합길이에 서 구조 I과 II 사이에 큰 변화가 없으나 구조 II에서는  $R(C_j-O)$ 과  $R(C_i-O)$ 가 1.233Å으로 정확히 같은 반면에 구조 I에서는  $R(C_j-O)$ 가  $R(C_i-O)$ 보다 0.012Å 길다. 결합각의 경우는 구조 II에서는  $A(C_i-C_j-O)$ 는  $A(C_i-C_j-O)$ 와  $A(C_i-C_j-O)$ 는  $A(C_i-C_j-O)$ 와 정확히 일치함으로써 이 구조가 완전  $C_2$  대칭구조임을 확인할 수 있다. 그 외의 결합각에서는 구조 I과 크게 다르지 않다. 특히, 이면각에서는 두 구조가 0.1°이내에서 일치하고 있다.

#### $^{13}C$ NMR 화학적 이동 계산

Table 2는 구조 II에 대하여 계산한  $^{13}C$  NMR 화학적 이동을 정리하여 나타낸 것이다. 일반적으로 이중 결합이나 삼중결합과 같은  $\pi$ 전자를 포함하는 원자 또는 산소나 질소원자와 같은 전기음성도가 큰 원자와 결합한 원자의 계산한 NMR 화학적 이동은 실험값과의 편차가 크다. 이와 같은 사실은 Table 2에서 보는 바와 같이 혼성함수를 사용한 B3LYP와 B3PW91 뿐 아니라 BLYP 계산방법에서도  $C_k$ ,  $C_m$  및  $C_n$ 에 대한  $^{13}C$  NMR 화학적 이동의 계산 값이 그 밖의 다른 탄소원자들의 것 보다 실험값과 아주 잘 일치하는 것으로부터 확인할 수 있다. indolenium에 있는 벤젠고리내의 여섯 개의 탄소원자(a-f)의 계산 값은 모두 실험치보다 모두 작게 계산되었다. 그러나  $\pi$  전자를 포함하고 있음에도 불

Table 2.  $^{13}C$  NMR chemical shifts of II calculated by the DFT-GIAO/6-31G\*\* method<sup>a</sup>

	BLYP	B3LYP	B3PW91	$Q_{atc}^b$	Exp <sup>c</sup>
a	100.79	103.64	104.54	-0.1567	111.71
b	118.63	122.00	122.91	-0.1045	127.13
c	114.66	117.56	118.48	-0.1543	122.23
d	114.86	118.31	119.35	-0.0793	123.16
e	134.84	138.17	138.74	0.0551	142.75
f	136.11	138.12	138.45	-0.1238	141.02
g	155.34	162.39	162.58	0.1423	178.99
h	89.18	89.79	90.75	-0.2299	86.84
i	183.05	186.11	186.95	-0.1102	170.18
j	167.59	172.42	173.07	0.2246	182.27
k	19.37	19.06	19.14	-0.2315	19.25
l	51.29	49.81	49.67	0.0317	47.67
m	29.37	28.91	28.96	-0.2038	27.05
n	53.91	52.40	52.59	0.0223	48.97

<sup>a</sup>Relative to TMS(ppm).<sup>b</sup>The atom charge densities are based on AM1 calculations. Reference is in ref. 19.<sup>c</sup>Ref. 19

Table 3.  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of **I** calculated by the DFT-GIAO/6-31G\*\* method<sup>a</sup>

	BLYP	B3LYP	B3PW91	Exp <sup>b</sup>
a	100.42	103.91	104.60	111.71
b	118.73	122.22	122.99	127.13
c	113.65	117.14	118.27	122.23
d	114.84	118.33	119.43	123.16
e	134.75	138.24	138.62	142.75
f	133.80	137.29	138.40	141.02
g	159.78	163.28	162.86	178.99
h	86.46	89.95	90.63	86.84
i	181.91	185.40	187.21	170.18
j	171.43	174.92	175.42	182.27
(j')	166.31	(169.81)	(170.33)	
k	15.71	19.20	19.19	19.25
l	45.97	49.46	49.49	47.67
m	25.41	28.90	29.01	27.05
n	49.09	52.59	52.73	48.97

<sup>a</sup>Relative to TMS (ppm).

<sup>b</sup>Ref. 19.

구하고 대체로 모든 계산에서 실험값을 잘 표현하고 있다. 다만 BLYP 계산의 경우는 혼성함수를 사용한 B3LYP와 B3PW91의 계산 값에 비하여 2-3 ppm 정도 작게 계산되었으나 B3LYP와 B3PW91간의 계산값은 1 ppm 내에서 서로 잘 일치하고 있으며 BLYP 계산값보다 실험값에 근접함을 알 수 있다.

한편, C<sub>8</sub>, C<sub>1</sub> 및 C<sub>7</sub> 원자의 경우는 BLYP, B3LYP 및 B3PW91 계산값 모두가 실험값과 큰 차이를 보이고 있다. 특히 C<sub>8</sub> 원자의  $^{13}\text{C}$  NMR 화학적 이동은 측정값과 아주 큰 편차를 나타내고 있는데 혼성함수를 사용한 B3LYP와 B3PW91 계산에서는 각각 16.6 ppm과 16.41 ppm 만큼 실험값보다 작게 계산 되었으나 BLYP 계산값은 23.65 ppm으로 더 큰 차이를 보이고 있다.

Tong L. 등은 이 모델 염료의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼을 해석할 때 AMI계산에서 얻은(Table 2) 원자전하밀도 (atomic charge density)를 이용하였다.<sup>19</sup> 즉 이들은 원자 전하밀도의 순서가 C<sub>7</sub><C<sub>8</sub><C<sub>1</sub>이기 때문에 NMR 화학적 이동은 그 역의 순서일 것으로 해석하였다. 그러나 NMR 화학적 이동은 많은 변수 즉, 결합길이, 결합각, 유도효과, 공명효과, 정전기장에 의하여 영향을 받기 때문에 이는 단순히 원자 전하밀도만으로 NMR 스펙트럼을 해석한 오류일 가능성이 높다. 이와 같은 계산값과 측정값의 큰 차이를 계산 방법론(methodology)의 부정확성의 탓으로 돌릴 수도 있으나 이 연구에서 벤젠고리에

포함된 탄소원자들의 계산한 NMR 화학적 이동이 실험값을 충분히 설명할 수 있음에서도 그 이유를 찾을 수 있다. 더불어 Pulay 등은 본 연구에서 사용한 수준에서 계산한 NMR 화학적 이동값이 D<sub>2</sub>O와 같은 극성 용매 하에서 측정된 여러 극성분자에 대한 NMR 화학적 이동값을 잘 설명할 수 있음을 보고하였다.<sup>9,10</sup> 따라서 계산 오차에 의하여 C<sub>7</sub>와 C<sub>8</sub>값의 순서가 바뀔 가능성이 있다는 치더라도 본 계산대로라면 C<sub>7</sub>에 해당하는 실험값은 182.27 ppm으로 C<sub>7</sub>와 C<sub>8</sub>에 대한 값은 각각 178.99 ppm과 170.18 ppm으로 수정되어야 옳을 것 같다.

계산한 NMR 화학적 이동을 실험값과 비교함으로써 분자 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 만일 구조 II 대신 다른 형태 이성질체가 용액 중에 존재한다면  $^{13}\text{C}$  NMR 실험에서 과연 카보닐 탄소에 대한 피크 두개가 구분할 수 있을 만큼 뚜렷한 차이를 보일까? 이를 알아 보기 위하여 구조 II와 이면각들이 아주 유사한 구조 I에 대하여 기저집합 6-31G\*\*를 이용하여 NMR 화학적 이동을 계산하여 Table 3에 실었다. Table 3으로부터 거의 모든 값들은 구조 II와 1 ppm 이내에서 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 오로지 카보닐 탄소만이 B3PW91 계산 결과에서 C<sub>7</sub>는 175.42 ppm, C<sub>8</sub>는 170.33 ppm으로 C<sub>7</sub>에 대한 피크가 5.09 ppm 크게 계산 되었다. 다른 두 계산, B3LYP와 BLYP에서도 이와 유사한 경향

을 나타내고 있다. 그러므로 만일 이 모델 염료가 여러 형태 이성질체 중 구조 I로 존재 한다면  $^{13}\text{C}$  NMR 실험에서 2개의 피크,  $\text{C}_6$ 와  $\text{C}_7$ 가 약 5 ppm 간격으로 분리되어 나타날 것으로 예상할 수 있다. 그러나  $^{13}\text{C}$  NMR 실험에서 카보닐 피크가 하나만 관찰되었기 때문에<sup>19</sup> 이 모델 염료분자는 용액 상에서 유일하게 구조 II(Table 1에서 제시한 구조 파라미터와 유사한 구조)로 존재함에 틀림없다.

## 결 론

계산한 NMR 화학적 파라미터와 NMR 화학적 이동을 실험값과 비교하면 분자 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서 계산한 모델화합물, bis(1-isopropyl-2,3,3-trimethylindolenium-2-ylidene)squaraine의 형태 이성질체 중 구조 II는 B3LYP/6-31G\* 수준에서 최적화 구조를 구한 결과 정확히  $\text{C}_2$  대칭구조임을 알 수 있었다. 또한, 구조 I과 II에 대하여 DFT-GIAO/6-31G\*\* 방법으로  $^{13}\text{C}$  NMR 화학적 이동을 계산하였다. BLYP/6-31G\*\* 계산값은 혼성함수를 사용한 B3LYP/6-31G\*\*와 B3PW91/6-31G\*\*의 계산값 보다 2-3 ppm 정도 작게 계산되었으나 B3LYP/6-31G\*\*와 B3PW91/6-31G\*\*간의 계산값의 차이는 약 1 ppm 정도로 서로 비슷하였으며 BLYP/6-31G\*\* 계산값 보다 더 실험값에 근접하지만 위 세 가지 방법 모두 실험값을 해석하기에 충분하다. 다만  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_i$  및  $\text{C}_j$  원자의 경우만 계산값과 실험값의 차이가 큰데 이는  $^{13}\text{C}$  NMR 실험 결과를 분자구조와 관련지어 해석할 때 원자전하밀도에만 의존하여 해석한 오류일 가능성을 배제할 수 없다.  $\text{C}_2$  대칭구조를 가진 구조 II에 대하여 계산한  $^{13}\text{C}$  NMR 화학적 이동에서 두 카보닐 탄소에 대한 NMR 화학적 이동값이 정확히 같다는 것은  $^{13}\text{C}$  NMR 실험에서 카보닐 탄소에 대한 피크가 단 하나만 관찰된 사실과 잘 부합한다. 이와 같은 계산 결과는 이 모델 염료분자가 6개의 안정한 구조 중 오직 II의 형태로 존재하고 있음을 말해준다.

이 논문은 2002년도 군산대학교 교수장기해외연수경비의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. Ribas Prado, F.; Giessner-Prettre, C.; Daudey, J.P.; Pull-

- man, A.; Young, F.; Hinton, J.F.; Harpool, D. *J. Magn. Res.* **1980**, *37*, 43.
- Fukui, H.; Miura, K.; Yamazaki, H.; Nosaka, T. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1410.
- Hansen, A.E.; Bouman, T.D. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5035.
- Vauthier, E.; Comeau, M.; Odiot, S.; Fliszar, S. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1781.
- Wolinski, K.; Hinton, J.F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- Jiao, D.; Barfield, M.; Hruby, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10883.
- de Dios, A. C.; Oldfield, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5307.
- Pearson, J. G.; Wang, J. F.; Markley, J. L.; Le, H. B.; Oldfield, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8823.
- Wang, B.; Fleischer, U.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1887.
- Wang, B.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 429.
- (a) Kim, D. H.; Eun, H. M.; Choi, H. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 148. (b) Kim, D. H.; Pang, S. K.; Lee, S. H.; Yu, S. C.; Choi, H. S.; Han, O. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 1289.
- Tait, K. M.; Parkinson, J. A.; Jones, A. C.; Ebenezer, W. J.; Bates, S. P. *Chem Phys. Lett.* **2003**, *374*, 372.
- Law, K. Y.; Facci, J. S.; Balley, F. C.; Yanus, J. F. *J. Imaging Sci.* **1990**, *34*, 31.
- Jipson, V. B.; Jones, C. R.; *J. Vac Sci Technol.* **1981**, *18*, 105.
- Furki, M.; Pu, L. S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *227*, 325.
- Terpetsching E.; Szmecinski H.; Ozinskas A. *Analytical Biochem.* **1994**, *217*, 197.
- Lin T.; Peng, B. X. *Dyes and Pigments* **1997**, *35*, 331.
- Lin T.; Peng, B. X. *Dyes and Pigments* **1998**, *39*, 201.
- Lin T.; Peng, B. X.; Bai, F. *Dyes and Pigments* **1999**, *43*, 67.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, G. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Lagam, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 98, Revision A.7. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.