

## 메탄올과 에탄올의 $K^+$ 착물에 대한 Ab Initio 연구

황호준 · 심은모\*  
충북대학교 과학교육과  
(2006. 3. 16 접수)

### Ab Initio Study on Complexes of Potassium with Methanol and Ethanol

Ho-Jun Hwang and Eun-Mo Sung\*

Department of Science Education, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea  
(Received March 16, 2006)

**요약.**  $K^+(C_2H_5OH)_n$  ( $n=1\sim5$ ) 착물에 대한 구조와 결합에너지에 대하여 MP2/full gen 6d와 MP2/6-311G\*\*의 방법으로 계산하였다.  $n$ 이 증가함에 따라 착물의 형태는 선형, 삼각형, 정사면체, 삼각이중피라미트 형태를 갖는 것으로 나타났고  $K^+O$ 의 길이는 용매 분자수가 증가함에 따라 증가하고  $\angle K^+OC$ 도 증가하며  $\angle KOH$ 는  $n$ 이 증가함에 따라 감소함을 보였다. 결합에너지는  $n$ 이 증가함에 따라 증가하나 순차적으로 증가하는 폭은  $n$ 이 커질수록 감소함을 볼 수 있었고 이는 용매분자간의 상호작용이 많은 영향을 주고 있는 것으로 나타났다.

**주제어:**  $K^+$  착물,  $K^+$ 와 에탄올 착물,  $K^+$ 의 용매화

**ABSTRACT.** Ab initio calculations of the structure and the binding energies of  $K^+(C_2H_5OH)_n$  ( $n=1\sim5$ ) complexes were carried out with MP2/ full gen 6d and MP2/ 6-311G\*\* methods. The stable structures of the complexes with  $n=2$  to 5 were linear, trigonal, tetrahedral and trigonal bipyramid respectively. The binding energies of complexes were increased with the number of ligands, but the incremental binding energies were decreased. These results agreed well with the results of  $K^+$  complexes with other solvents.

**Keywords:**  $K^+$  Complex,  $K^+$  Complex with Ethanol, Solvation of  $K^+$

### 서론

$Na^+$ ,  $K^+$ 등과 같은 알칼리 금속 양이온이 여러 생체반응에서 중요한 역할을 하므로 이들 금속-리간드의 상호작용에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 최근 알칼리금속 양이온이 여러 용매(물, 메탄올, 디메틸에테르)에서 이루는 금속-리간드 상호작용에 대하여 이론 계산에 의한 potential energy surface가 보고된 바 있고<sup>1</sup> 또  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 와 메탄올, 에틸렌글라이콜 등 알콜과의 착물에 대한 이론 계산이 진행되었다.<sup>2</sup> Cabaleiro-Lago<sup>3</sup>등은  $M^+(CH_3OH)_5$  착물( $M=K, Rb, Cs$ )에 대해 ab initio 계산과 DFT(Density Functional Theory) 계산을 행하여 가장 안정한 형태의 착물에서 결합에

너지를 계산하였고 착물의 안정한 구조를 제시하였다.  $K^+/15$ -crown-5가 물, 메탄올, 아세토니트릴에서 용매화되는 반응에 대하여 Wilson등은<sup>4</sup> ab initio 계산으로 결합에너지를 구하였다. 이 결합에너지를 비교하여 용매에 따라 어떤 형태로 결합되는지 안정한 구조를 제시하였다. 이외에도  $K^+$ -디메틸에테르,  $K^+$ -디메톡시에테인 착물의 결합 해리에너지를 실험에 의해 구하기도 하고<sup>5</sup>  $K^+$ -디메틸에테르 착물의 결합에너지를 MP2 방법에 의해 계산하기도 하였다.<sup>6,7</sup>  $K^+$ 와 메탄올, 아세토니트릴 착물에 대한 이론 계산도 행하여 수화물과 비교한 결과도 보고하였다.<sup>8,9</sup>  $Na^+$ 나  $Li^+$ 와 알코올의 착물에 대한 이론 연구도 많이 진행되었다.<sup>10-13</sup> 본 연구에서는  $K^+$ 와 메탄올 착물에 대한

계산으로 앞의 연구와 그 결과를 비교하고  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>n</sub> (n=1~5) 착물에 대한 이론 계산으로 안정한 구조와 결합에너지를 구하고자 한다.

### 계산 및 결과

Gaussian 98을 이용하여 Møller-Plesset 섭동론(MP2) 방법으로 계산하였다. Basis set으로는 6-31G\*\*, 6-311G\*\*등을 사용하였고  $K^+$ 의 경우 프로그램에 내장된 basis set 이외에 Wachters<sup>14</sup>의 (14s, 9p, 2d) gaussian function을 [11s, 6p, 1d]로 축소시킨 Klein<sup>15</sup>의 basis set을 이용하였다.

$K^+$ 와 메탄올 착물의 경우  $K^+$ -CH<sub>3</sub>OH에 대한 계산 결과가 Table 1에 나와 있다. 메탄올을 먼저 최적화시킨 다음 에너지 계산을 하고  $K^+$ -메탄올 착물의 에너지 계산을 하여 결합에너지를 구하였다.

$K^+$ -에탄올 착물에 대해서도 같은 방법으로 계산하였다. 먼저 에탄올 분자 구조를 최적화시킨 후  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>n</sub> (n=1~5) 착물의 안정한 구조를 MP/gen 6d (Klein basis set) 방법으로 최적화시키 구하였다. 이 구조를 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. Table 2를 보면  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>2</sub>는 선형구조를 하고 있고  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>3</sub>는 정삼각형 구조에 가까우며  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>4</sub>는 사면체 구조를  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>5</sub>는 삼각쌍뿔 구조를 하고 있음을 볼 수 있다. n = 1~4의 경우는 정다면체구조에 아주 가깝게 접근하고 있으나 n=5의 경우는 대칭구조

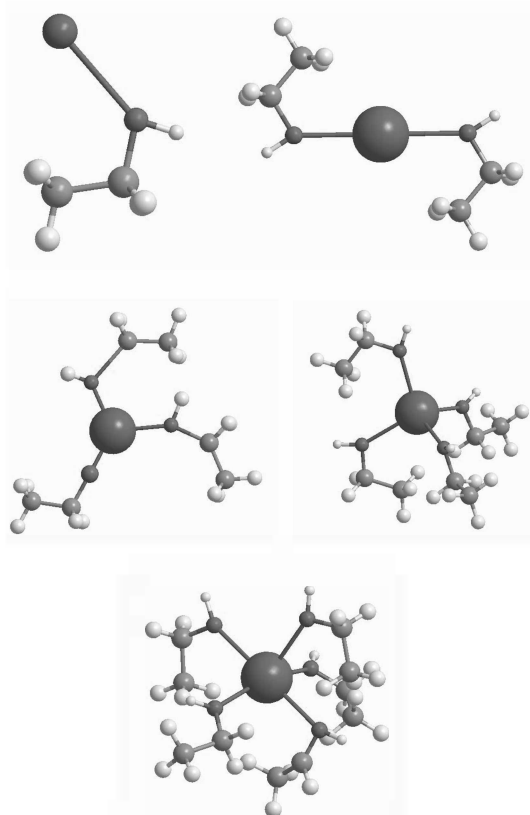


Fig. 1. Optimized geometries of  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>n</sub> (n=1~5).

에서 약간 벗어남을 볼 수 있는데 이것은 에탄올 다섯 분자가  $K^+$ 에 접근하는 과정에서 분자끼리 가까워

Table 1. Total energies<sup>a</sup> and Binding energies of  $K^+$ -CH<sub>3</sub>OH complex

	MP2/full gen 6d <sup>b</sup>	MP2/6-311G**	exp <sup>c</sup>
$K^+$	-599.1878	-599.1607	
methanol	-115.3898	-115.4357	
$K^+$ -methanol	-714.6116	-714.6307	
Binding energy	-0.03402(21.34 <sup>d</sup> )	-0.03433(21.54 <sup>d</sup> )	21.9 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Energies in au. <sup>b</sup>Full gen 6d basic set used by Klein in ref 15. <sup>c</sup>Experimental value taken from ref 16. <sup>d</sup>Values in kcal/mol.

Table 2. The optimized structures of  $K^+$ -( $C_2H_5OH$ )<sub>n</sub> (n=1~5) complexes

	$K^+$ -( $C_2H_5OH$ ) <sub>n</sub> complexes (n=1~5)				
	1	2	3	4	5
$K^+$ -O <sup>a</sup>	2.63	2.68	2.71	2.75	2.79
$\angle K^+OC^b$	128	128	130	131	134
$\angle K^+OH$	124	123	122	120	117
$\angle OK^+O$		180.0	120.0	109.0	134.0
					92.0

<sup>a</sup>Distance in Å. <sup>b</sup>Angles in degree(°).

지면서 대칭구조를 유지하지 못하는 것으로 보이며 최적화 과정에서 에탄올 분자의 구조를 충분히 자유롭게 이완시키지 못해서 생긴 문제일 가능성도 있는 것으로 보인다.

K<sup>+</sup>-O 결합길이는 리간드 수가 증가할수록 길어지며 K<sup>+</sup>OC의 결합각도 리간드수가 증가할수록 더 커지는 것을 볼 수 있다. 반대로 K<sup>+</sup>OH결합각은 조금씩 감소한 것으로 나타났다. 이 모든 구조적 변화는 에탄올 분자수의 증가에 따라 예측할 수 있는 경향성으로 보인다. 이 구조에 대한 에탄올 리간드의 결합에너지 계산을 하였다.

K<sup>+</sup>(solv)<sub>n</sub> (n=1-5) 착물들의 결합에너지(ΔE<sub>B</sub>)는 다음과 같이 계산하였다.

$$\Delta E_B(n) = E[K^+(solv)_n] - E[K^+] - nE[solv] \quad (1)$$

이렇게 계산한 결합에너지가 Table 3에 나타나 있다. 일반적으로 용매분자수의 증가에 따라 결합에너지가 수에 비례하여 증가함을 볼 수 있다. Table 4에는 용매분자가 증가함에 따라 나타나는 결합에너지 변화를 용매가 물 또는 에탄올일 때의 값과 비교하였다. 이 경우 계산 값은 볼의 경우 MP2/6-31+G\*를 사

용하여 계산하였고 메탄올의 경우 RHF/6-31G(DZP)를 사용하여 계산한 값이다. 용매가 에탄올인 경우 용매 분자수가 증가함에 따라 결합에너지 증가가 순차적으로 감소하는데 H<sub>2</sub>O의 경우 계산한 에너지가 감소하다 증가함을 볼 수 있다. 결과적으로 실험값과 잘 일치하지 않고 있다. 이에 비해 메탄올의 경우 실험치와 잘 일치하고 있다.

다음 Fig. 2에는 K<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 착물의 총 결합에너지와 용매분자수의 증가에 따른 순차적 에너지 증가를 그림으로 나타내었다.

총 결합에너지와 착물의 안정성과의 관계를 알아보기 위하여 Hashimoto와 Morokuma<sup>18,19</sup>가 적용한 방법을 이용하여 총 결합에너지에 대한 기여도를 두 가지로 나누어 고려해 보았다. 첫번째는 solvent-solvent 기여도 ΔE<sub>S</sub>(n)이고 두번째는 solute-solvent 기여도 ΔE<sub>M</sub>(n)으로 볼 수 있으며 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta E_S(n) = E[(solv)_n^*] - nE[solv] \quad (2)$$

$$\Delta E_M(n) = E[K^+(solv)_n] - E[(solv)_n^*] \quad (3)$$

여기서 E[(solv)<sub>n</sub><sup>\*</sup>]는 n개 용매 분자만으로 이루어진 물질로서 구조는 K<sup>+</sup>(solv)<sub>n</sub>와 같다고 보고 K<sup>+</sup>(solv)<sub>n</sub>

Table 3. Total energies and binding energies of K<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> complexes.

n	RHF/gen 6d		MP2/ full gen 6d		MP2/6-311G**	
	E <sub>T</sub> <sup>a</sup>	ΔE <sub>B</sub> <sup>b</sup>	E <sub>T</sub> <sup>a</sup>	ΔE <sub>B</sub> <sup>b</sup>	E <sub>T</sub> <sup>a</sup>	ΔE <sub>B</sub> <sup>b</sup>
1	-753.13	-20.45	-753.80	-22.57	-753.83	-22.39
2	-907.25	-38.50	-908.42	-43.56	-908.50	-41.90
3	-1061.36	-53.69	-1063.03	-61.51	-1063.16	-59.45
4	-1215.48	-66.62	-1217.64	-77.71	-1217.83	-76.98
5	-1369.58	-73.97	-1372.24	-89.76	-1372.48	-88.32

<sup>a</sup>Energies in au. <sup>b</sup>Energies in kcal/mol.

Table 4. Incremental binding energies<sup>a</sup> and thermodynamic values<sup>b</sup> for the gas-phase reactions of K<sup>+</sup>(solv)<sub>n</sub> complexes.

n-1→n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			H <sub>2</sub> O		C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	
		-ΔE <sub>B-1,n</sub> <sup>b</sup>		-ΔE <sub>B-1,n</sub> <sup>c</sup>	-ΔE <sub>B-1,n</sub> <sup>d</sup>	-ΔE <sub>B-1,n</sub> <sup>e</sup>	-ΔE <sub>B-1,n</sub> <sup>e</sup>
	RHF/gen 6d	MP2/full gen 6d	MP2/6-311G**	calc <sup>c</sup>	exp <sup>d</sup>	calc <sup>c</sup>	exp <sup>c</sup>
0→1	20.45	22.57	22.39	18.9	17.9	18.04	21.9
1→2	18.05	20.99	19.51	16.9	16.1	16.02	18.0
2→3	15.19	18.00	17.55	15.1	13.2	14.58	14.5
3→4	12.93	16.20	17.53	12.8	11.8	12.43	12.5
4→5	7.35	12.05	11.34	13.2	10.7	9.07	
5→6				11.2	10.0		

<sup>a</sup>In kcal/mol. <sup>b</sup>This work. <sup>c</sup>Taken from ref 8. <sup>d</sup>Experimental values taken from ref 17. <sup>e</sup>Experimental values taken from ref 16.

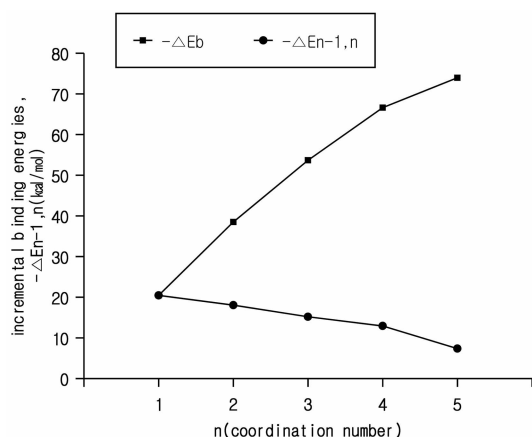


Fig. 2. Binding energies and incremental binding energies of  $K^+(C_2H_5OH)_n$  ( $n=1-5$ ).

의  $K^+$  대신 dummy atom을 넣어 에너지 계산을 하였다.  $\Delta E_s(n)$ 은 착물에서 용매분자사이의 상호작용 에너지를 나타내며 착물을 불안정하게 만드는 요인으로 작용한다.

$\Delta E_A(n)$ 은 이렇게 준비된  $n$ 개의 용매 분자와  $K^+$ 와의 상호작용 에너지이며  $\Delta E_s(n)$ 과  $\Delta E_A(n)$ 의 합이 총 결합에너지  $\Delta E_B(n)$ 로 나타난다.

$$\Delta E_B(n) = \Delta E_s(n) + \Delta E_A(n) \quad (4)$$

Table 5. Binding energy( $\Delta E_B$ ), solvent-solvent interaction energy( $\Delta E_s$ ) and solute-solvent contribution( $\Delta E_A$ ) in kcal/mol for  $K^+(\text{solv})_n$  complexes

n	solvent	$-\Delta E_B$	$\Delta E_s$	$-\Delta E_A$
1	$CH_3OH$	19.78	0.33	20.11
1	$C_2H_5OH$	20.45	0.43	20.88
2	$C_2H_5OH$	38.50	1.40	39.90
3	$C_2H_5OH$	53.69	3.07	56.76
4	$C_2H_5OH$	66.62	4.77	71.39
5	$C_2H_5OH$	73.97	10.19	84.16

Table 6. Calculated binding energies and experimental enthalpies of ROH in kcal/mol.

solvent	$Li^+(\text{solv})$		$Na^+(\text{solv})$		$K^+(\text{solv})$	
	$\Delta E_B$	$\Delta E_B$	$\Delta E_B$	$\Delta E_B$	$\Delta E_B$	$\Delta E_B$
	exp <sup>d</sup>	exp <sup>b</sup>	calc <sup>b</sup>	exp <sup>c</sup>	calc <sup>d</sup>	
$CH_3OH$	155.0	91.7	100.0	21.9	19.78	
$C_2H_5OH$	163.5	102.0	108.9		20.45	
1-PrOH	170.3	108.0	112.0			
n-BuOH	168.6	109.4	114.5			

<sup>a</sup>Experimental value are taken from ref 12. <sup>b</sup>Values are taken from ref 10. <sup>c</sup>Experimental values taken from ref 16. <sup>d</sup>This work.

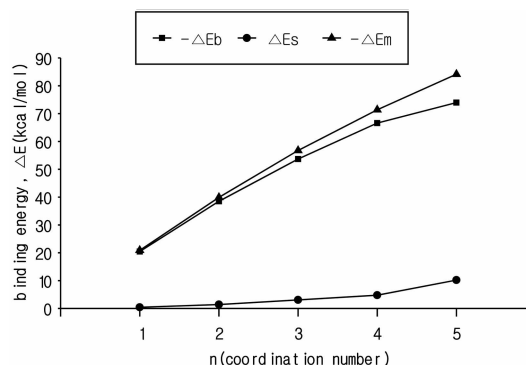


Fig. 3. Binding energies( $\Delta E_B$ ), solvent-solvent interaction energies( $\Delta E_s$ ), and solute-solvent contribution( $\Delta E_A$ ) for  $K^+(C_2H_5OH)_n$  ( $n=1-5$ ) complexes.

이  $\Delta E_s(n)$ 과  $\Delta E_A(n)$  값이 Table 5와 Fig. 3에 나와 있다.

용매 분자수의 증가에 따른 결합에너지가 순차적으로 감소하는 것은 결국 solvent-solvent interaction energy의 증가에 상당 부분 기인한다고 볼 수 있다.

다음은  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 의 알코올 착물들의 결합 에너지를 비교해 보고 Table 6에 나타내었다. 이 결과를 보면  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 의 순으로 결합에너지가 크게 감소하는 것을 볼 수 있고 이온의 크기가 커짐으로 결합력이 크게 약화하는 것을 볼 수 있다.

또한 결합하는 알코올의 경우 알코올 분자가 커질수록 결합에너지는 증가하는 것을 볼 수 있다. 메탄올보다 에탄올이 더 크고 프로판올, 부탄올의 경우 더 크게 증가함을 볼 수 있다.

## 결 론

K<sup>+</sup>이온과 에탄올 분자들로 이루어진 착물 형성에 서 안정한 구조를 알아보고 결합 에너지를 계산해 본 결과 다른 용매분자들과의 착물 형성과 유사한 경향성을 보여주었다. K<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 착물에서 n이 증가할수록 K<sup>+</sup>-O 길이는 증가하고 n=2일 때는 선형을 이루고 n=3일 때 삼각구조, n=4일 때는 정사면체 그리고 n=5일 때 삼각이중피라미트에 가까운 구조를 보여주었다. 그리고 n이 증가할수록 ∠K<sup>+</sup>OC는 증가하고 ∠K<sup>+</sup>OH는 감소하였다. 이 모든 구조적 변화는 다른 용매 분자와의 착물 형성에서도 나타났던 결과와 잘 일치하고 있다. 물론 예외적인 경우 K<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub> 착물에서 K<sup>+</sup>-O 길이가 n의 증가에 따라 증가하나 감소하는 경우도 발견되었지만<sup>8</sup> 에탄올의 경우 이런 현상은 나타나지 않았다.

결합에너지의 경우 불이나 메탄올 분자들과의 착물형성에서 보다 크게 나타났으며 에탄올 분자수의 증가에 따라 비례하여 커짐을 볼 수 있었다.

그러나 결합하는 용매 분자수가 많아질수록 용매 분자간의 상호 작용으로 에너지 증가는 순차적으로 폭이 줄어들었고 이러한 결과도 K<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>이나 K<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>의 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 용매 분자간 상호 작용 에너지는 용매 분자수에 따라 양의 값으로 증가하고 이 값을 고려한 결합에너지는 거의 일정함을 볼 수 있다.

K<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> (n=1~5) 착물에서의 결과는 다른 용매분자들과의 착물의 결과와 유사함을 볼 수 있었고 실험적 결과가 나와 있지 않아 비교가 어렵지만 RHF 계산 결과보다 MP2 계산 결과가 더 큰 결합에너지를 예측하고 있다.

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 인 용 문 헌

1. Cezard, C.; Bouvier, B.; Brenner, V.; Defranceschi, M.; Millie, Ph.; Soudan, J. M.; Dognon, J. P. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 1497-1506.
2. Abirami, S.; Ma, N. L.; Goh, N. K. *Chemical Physics Letters*, **2002**, *359*, 500-506.
3. Cabaleiro-Lago, E. M.; Rodriguez-Otero, J. *J. phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7195-7203.
4. Islam, M. S.; Pethrick, R. A.; Pugh, D.; Wilson, M. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94(1)*, 39-46.
5. More, M. B.; Ray, D.; Armentrout, P. B.; *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 4254-4262.
6. Feller, D.; Edoardo, A.; Nichols, J. A.; Bernholdt, D. E. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105(5)*, 1940-1950.
7. Hill, S. E.; Glendening, E. D.; Feller, D. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 6125-6131.
8. Islam, M. S.; Pethrick, R. A.; Pugh, D. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 2201-2208.
9. Hsu, C. L.; Yeh, T. S.; Su, T. M. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 8876-8885.
10. Rodgers, M. T.; Armentrout, P. B.; *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 4955-4963.
11. Yeh, T. S.; Su, T. M. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 3115-3122.
12. Rodgers, M. T.; Armentrout, P. B.; *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 2614-2625.
13. More, M. B.; Glendening, E. D.; Ray, D.; Feller, D.; Armentrout, P. B.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1605.
14. Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52(3)*, 1033.
15. Klein, M. L.; Goddard, J. D.; Bounds, D. G. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 3909.
16. Evans, D. H.; Keezee, R. G.; Casleman, A. W. Jr. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3558.
17. Dzidic, I.; Kebarle, P. *J. Phys. Chem.*, **1970**, *74*, 1466.
18. Hashimoto, K.; He, S.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *206*, 297.
19. Hashimoto, K.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11436.