

Cyclopropyldifluoroborane 분자의 내부회전에 대한 이론적인 연구

이정경[†] · 김경이^{*}

서울대학 식품가공과

[†]한국기초과학연구원 자기공명팀

(2006. 6. 10 접수)

Ab initio and DFT Study for the Internal Rotations of Cyclopropyldifluoroborane Molecule

Chung-Kyung Lee[†] and Kyeong-Yee Kim^{*}

Department of Food Science and Technology, Seoul College, Seoul 131-702, Korea

[†]Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea

(Received June 10, 2006)

요 약. Cyclopropyl 링과 할로젠 원소가 결합된 붕소원자 사이의 hyperconjugation 효과를 알아보기 위하여 CPDFB와 CPCFB 분자의 여러 conformation과 transition state 구조들에 대해 DFT와 ab initio 방법을 사용하여 다양한 레벨에서 구조최적화 및 NBO 분석을 수행하였다. 그 결과 주요 상호작용 형태는 화합물에 따라 단일 결합 오비탈 $\sigma(C_1-C_3, C_2-C_3) \rightarrow n^*(B_9)$ 또는 $\sigma^*(B_9-Cl_{11})$ 오비탈로 전자를 제공하는 것이었고 이때 안정화에너지는 CPDFB 분자의 경우 6.63 kcal/mol, CPCFB 분자의 경우는 conformation에 따라 6.97(E-form)/6.79(Z-form) kcal/mol 이었다. 또한, BF_2 와 $BFC1$ 기의 내부회전에 의한 회전장벽의 크기는 각각 5.3~6.7 kcal/mol과 5.7~6.5 kcal/mol로 기존에 보고된 실험값과 잘 일치함을 보였다. 마지막으로 CPCFB 분자의 conformers 중에서 Z-form이 global minimum으로 확인되었고 E-form 보다 0.2 kcal/mol 정도 안정하였다.

주제어: 시클로프로필, 하이퍼콘쥬게이션, 회전장벽, 밀도범함수이론, 순이론적계산방법

ABSTRACT. The equilibrium structures, relative energies and NBO analyses for the possible conformations and transition states which can exist on the internal rotation of CPDFB and CPCFB molecules have been investigated using DFT and ab initio methods with various basis sets. The interaction between bonding orbital ($\sigma(C_1-C_3, C_2-C_3)$) and antibonding orbital ($n^*(B_9)$ and $\sigma^*(B_9-Cl_{11})$) was the main characteristic hyperconjugation in both molecules. In addition, the stabilization energy of CPDFB was 6.63 kcal/mol and that of CPCFB was 6.97(E-form)/6.79(Z-form) kcal/mol for each conformation. The rotational barriers by internal rotation of BF_2 - and $BFC1$ - functional groups were evaluated to be 5.3~6.7 kcal/mol and 5.7~6.5 kcal/mol respectively, which showed good agreement with the experimental values reported by previous dynamic NMR study. Finally, Z-form was more stable than E-form by 0.2 kcal/mol in CPCFB molecule and therefore Z-form was confirmed as global minimum.

Keywords: Cyclopropyl, Hyperconjugation, Rotational Barrier, DFT, Ab initio

서 론

유기붕소 화합물들에 있어서 붕소는 전자부족 화학종으로서 주변의 전자가 풍부한 원소로부터 전자밀

도를 제공받거나 또는 인근 결합 오비탈로부터 전자 비편재화 효과를 얻는다. 이로 인해 유기붕소 화합물들은 흔히 알려진 다른 화합물들과는 조금 다른 특성을 나타내기 때문에 유기화학 반응에 있어서 매우 흥

미로운 관심사가 되어 왔다. 그 후 지금까지 cyclopropyl 링과 인접한 π 전자 수용체 사이에서 일어나는 conjugation에 대한 연구가 실험적^{14,15}으로 그리고 이론적^{16,17}으로 많이 다루어졌다. 이는 cyclopropyl 링이 인접한 p 전자 수용체에 전자를 제공한다는 사실이 알려져 있고 hyperconjugation 효과가 검증되었기 때문인데 hyperconjugation는 알려진 중요성뿐만 아니라 실험적으로 입증된 cyclopropylcarbinyl halide 화합물들의 높은 반응성과 직결되며 용매에 의한 가용매 반응³과 cyclopropyl 고리에 결합된 카르보닐 기에 의한 bathochromic shift ($n \rightarrow \pi^*$) 현상¹들을 통해 그 효과가 검증되었다. 정성적으로 cyclopropyl 링에 의한 conjugation 효과는 알려진 이중결합 또는 페닐 링에 의한 conjugation과 비슷한 효과를 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁵

이러한 사실이 알려진 뒤 실제로 cyclopropyl 기의 π 전자 제공능력을 정량적으로 알아보기 위한 노력으로 IR/Raman^{14,15}, 그리고 dynamic NMR spectroscopy^{13,16} 들 이용하여 여러 가지 vinyl-, cyclopropyl- 화합물들에 대한 체계적인 연구가 이루어졌다. 그 결과 dimethylcyclopropylcarbinyl cation의 경우 bisected 구조 *c*(Fig. 1 참조)가 더 안정하고 이때의 rotational energy barrier는 13.7 kcal/mol 임이 보고되었다.¹⁷ 또한, cyclocarbonyl

fluoride에 대한 dynamic NMR 연구들 통해 rotational energy barrier가 5.5 kcal/mol 임이 보고¹³된 바가 있으며 그 이후에 밝혀내지 못했던 두 개의 서로 다른 회전장벽의 존재가 Pawar et al.에 의해 같은 방법을 통해 각각 5.03과 5.95 kcal/mol 임이 밝혀졌다.¹⁸ 현재까지 비슷한 종류의 화합물들의 회전장벽은 IR, Raman, Microwave 분광법을 사용한 cyclopropyl(difluoroborane (CPDFB, 4.23 kcal/mol)¹⁵, vinyl(difluoroborane (4.17 kcal/mol)¹⁴, 4.42 kcal/mol¹⁹), 그리고 phenyl(difluoroborane (3.18 kcal/mol)²⁰ 등이 알려져 있다.

CPDFB 분자의 경우 불소 원자에 전기음성도가 큰 할로젠 원소가 치환된 BF₂ 기를 갖고 있는데 이는 유기화학 반응에서 자주 사용되는 중요한 작용기로서 선행연구에서 내부회전 장벽의 크기가 실험적으로 보고되었다. 그러나 이와 관련하여 아직까지 이론적인 연구 결과는 보고된 바가 없다. 본 연구에서는 CPDFB와 cyclopropylchlorofluoroborane(CPCFB) 분자에 있어서 cyclopropyl 링이 나타내는 hyperconjugation 효과와 이에 따른 안정화 에너지 그리고 difluoroborane 및 chlorofluoroborane 기의 내부회전에 의한 회전장벽의 크기를 이론적인 방법을 통해 정량적으로 알아보고자 한다.

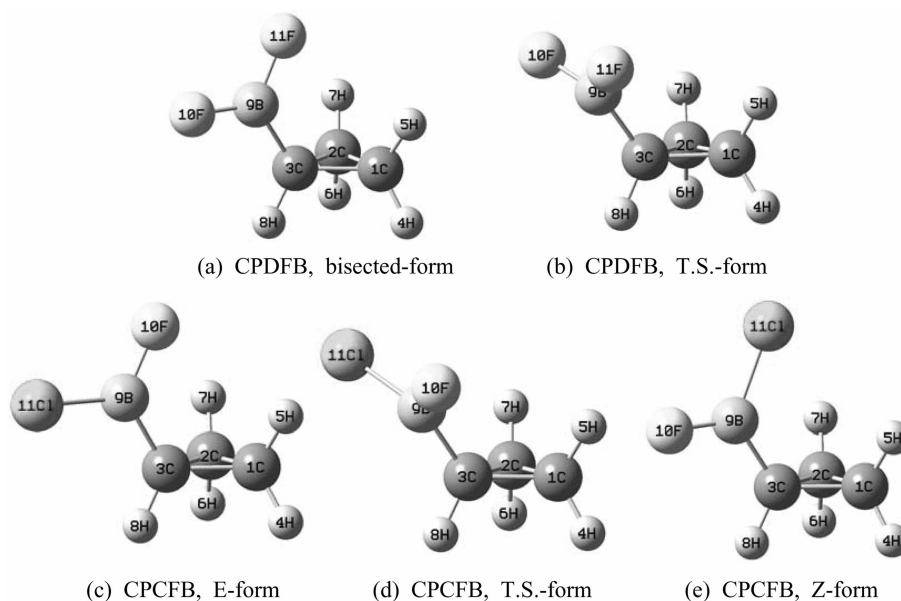


Fig. 1. Atom numberings and notations for CPDFB and CPCFB conformers. (The E, Z notation is made by considering the position of Cl atom and cyclopropyl ring plane).

계산방법

CPDFB와 CPCFB 분자의 가능한 conformer들의 분자구조에 대해 제약조건 없이 Gaussian 03 프로그램 패키지²¹를 이용하여 계산을 수행하였다. 구조 최적화는 B3LYP²²와 MP2²³ 레벨에서 6-31+G(d), 6-311+G(d) basis set을 사용하였고 lone pair를 고려하여 diffuse function을 첨가하였다. BF₂ 및 BFC1 기의 자유회전에 의한 회전장벽 에너지는 frequency 계산을 통해 얻은 Gibbs free energy 값을 사용하여 나타냈고 potential energy surface를 알아보기 위하여 relaxed potential energy surface scan을 각각의 레벨에서 수행하였다. Transition state(T.S.)의 구조는 frequency 및 IRC^{24,25} 계산을 통해 확인하였으며 각 레벨에서 최적화된 구조와 함께 conjugation 효과를 알아보기 위해 natural bond orbital(NBO)²⁶ 분석을 하였다. 마지막으로, 기체 상태

에서 얻은 계산결과와 용액 중에서의 거동 및 특성을 비교하기 위해 두 가지 용매(H₂O, CHCl₃)에 대해 SCRF 계산을 수행하였으며 계산방법으로는 IEFPCM²⁷을 사용하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에 나타낸 CPDFB 과 CPCFB 의 구조는 BF₂ 와 BFC1 기와 cyclopropyl 고리의 위치에 따라 명명한 것으로 고리평면과 같은 방향이면 Z-form 다른 방향이면 E-form으로 칭하였다.

구조 최적화 및 NBO 결과

각각의 conformer들을 최적화 한 후 얻은 주요 구조 파라미터들을 Table 1과 2에 정리하였다. 전체 구조 파라미터 중에서 중요한 의미를 갖는 것들을

Table 1. Selected geometrical parameters for the bisected- and T.S.-form of CPDFB molecule in gas phase and reaction field (distances in Å and angles in degrees)

	B3LYP/6-31+G(d)		B3LYP/6-311+G(d)		MP2/6-31+G(d)		MP2/6-311+G(d)		Expt.
	Bisected	T.S.	Bisected	T.S.	Bisected	T.S.	Bisected	T.S.	
r(C ₁ -C ₂)	1.487 (1.486) [1.486]	1.508 (1.508) [1.508]	1.484 (1.483) [1.484]	1.505 (1.506) [1.506]	1.485 (1.485) [1.484]	1.503 (1.504) [1.503]	1.488 (1.487) [1.487]	1.507 (1.507) [1.507]	1.486
r(C ₁ -C ₃)	1.537 (1.539) [1.538]	1.519 (1.520) [1.519]	1.536 (1.538) [1.538]	1.517 (1.518) [1.518]	1.530 (1.530) [1.532]	1.514 (1.515) [1.515]	1.534 (1.537) [1.536]	1.518 (1.519) [1.519]	1.514
r(B ₉ -C ₃)	1.536 (1.530) [1.532]	1.556 (1.550) [1.552]	1.529 (1.522) [1.524]	1.549 (1.542) [1.524]	1.535 (1.535) [1.530]	1.555 (1.548) [1.550]	1.533 (1.526) [1.528]	1.553 (1.547) [1.548]	1.572
r(B ₉ -F ₁₀)	1.337 (1.344) [1.342]	1.336 (1.342) [1.340]	1.334 (1.342) [1.339]	1.333 (1.339) [1.339]	1.343 (1.343) [1.348]	1.342 (1.349) [1.347]	1.332 (1.339) [1.337]	1.332 (1.338) [1.336]	1.331
r(C ₃ -H ₆)	1.087 (1.090) [1.089]	1.092 (1.096) [1.095]	1.085 (1.088) [1.087]	1.090 (1.093) [1.087]	1.086 (1.086) [1.088]	1.090 (1.094) [1.093]	1.085 (1.088) [1.087]	1.089 (1.093) [1.092]	1.079
∠C ₁ C ₂ C ₃	57.9 (57.8) [57.8]	59.5 (59.5) [59.5]	57.8 (57.7) [57.7]	59.5 (59.5) [59.5]	58.1 (58.1) [58.0]	59.5 (59.5) [59.5]	58.0 (57.9) [57.9]	59.5 (59.5) [59.5]	60.0
∠B ₉ C ₃ C ₁	119.3 (119.2) [119.3]	122.1 (122.3) [122.2]	119.4 (119.4) [119.4]	122.3 (122.5) [122.4]	118.1 (118.1) [118.1]	120.9 (121.2) [121.1]	118.1 (118.1) [118.1]	121.1 (121.3) [121.2]	114.6
∠F ₁₀ B ₉ C ₃ H ₆	0.0 (0.5) [0.2]	89.5 (88.7) [89.6]	0.0 (0.0) [0.1]	89.5 (89.7) [89.5]	0.0 (0.0) [0.1]	89.7 (89.2) [89.8]	0.0 (0.0) [0.0]	89.7 (89.5) [89.9]	0.0

(): SCRF in H₂O

[]: SCRF in CHCl₃

Table 2. Selected geometrical parameters for the E-, Z- and T.S.-form of CPCFB molecule in gas phase and reaction field (distances in Å and angles in degrees)

	B3LYP/6-31+G(d)			B3LYP/6-311+G(d)			MP2/6-31+G(d)			MP2/6-311+G(d)		
	E-form	Z-form	T.S.	E-form	Z-form	T.S.	E-form	Z-form	T.S.	E-form	Z-form	T.S.
$r(C_1-C_2)$	1.486 (1.484) [1.485]	1.485 (1.483) [1.484]	1.508 (1.508) [1.508]	1.483 (1.481) [1.482]	1.482 (1.481) [1.481]	1.506 (1.506) [1.506]	1.484 (1.483) [1.483]	1.483 (1.482) [1.482]	1.504 (1.504) [1.504]	1.486 (1.485) [1.485]	1.486 (1.485) [1.485]	1.507 (1.508) [1.508]
$r(C_1-C_3)$	1.539 (1.543) [1.542]	1.538 (1.541) [1.540]	1.520 (1.521) [1.521]	1.539 (1.542) [1.541]	1.537 (1.540) [1.539]	1.519 (1.520) [1.520]	1.533 (1.535) [1.535]	1.532 (1.534) [1.534]	1.515 (1.516) [1.516]	1.537 (1.540) [1.539]	1.536 (1.538) [1.538]	1.519 (1.520) [1.520]
$r(B_9-C_3)$	1.533 (1.526) [1.528]	1.535 (1.527) [1.529]	1.554 (1.547) [1.549]	1.527 (1.520) [1.522]	1.529 (1.521) [1.523]	1.548 (1.541) [1.543]	1.531 (1.524) [1.526]	1.533 (1.526) [1.528]	1.553 (1.547) [1.549]	1.530 (1.524) [1.525]	1.531 (1.525) [1.526]	1.552 (1.546) [1.547]
$r(B_{10}-F_{10})$	1.339 (1.343) [1.341]	1.335 (1.342) [1.340]	1.333 (1.338) [1.337]	1.336 (1.340) [1.339]	1.332 (1.339) [1.337]	1.330 (1.336) [1.334]	1.349 (1.354) [1.352]	1.344 (1.352) [1.350]	1.343 (1.349) [1.349]	1.337 (1.342) [1.340]	1.332 (1.339) [1.338]	1.330 (1.336) [1.335]
$r(B_9-Cl_{10})$	1.776 (1.787) [1.783]	1.782 (1.789) [1.787]	1.775 (1.785) [1.781]	1.774 (1.785) [1.782]	1.780 (1.787) [1.784]	1.774 (1.782) [1.780]	1.753 (1.761) [1.759]	1.759 (1.764) [1.762]	1.753 (1.759) [1.757]	1.756 (1.764) [1.762]	1.763 (1.767) [1.766]	1.757 (1.763) [1.761]
$r(C_3-H_6)$	1.087 (1.089) [1.088]	1.089 (1.091) [1.090]	1.093 (1.096) [1.095]	1.084 (1.087) [1.086]	1.086 (1.089) [1.088]	1.091 (1.094) [1.093]	1.086 (1.089) [1.087]	1.087 (1.090) [1.089]	1.091 (1.095) [1.094]	1.085 (1.087) [1.087]	1.084 (1.089) [1.088]	1.090 (1.094) [1.093]
$\angle C_1C_3C_2$	57.7 (57.5) [57.6]	57.7 (57.6) [57.6]	59.5 (59.5) [59.5]	57.6 (57.4) [57.5]	57.7 (57.5) [57.5]	59.5 (59.5) [59.5]	57.9 (57.8) [57.8]	57.9 (57.8) [57.8]	59.6 (59.5) [59.5]	57.8 (57.7) [57.7]	57.9 (57.7) [57.7]	59.6 (59.6) [59.6]
$\angle B_9C_3C_1$	118.8 (118.8) [118.8]	121.1 (121.0) [121.0]	122.0 (122.2) [122.1]	118.9 (118.9) [118.9]	121.1 (121.1) [121.1]	122.2 (122.4) [122.3]	117.7 (117.7) [117.7]	119.9 (119.8) [119.8]	121.0 (121.2) [121.0]	117.7 (117.7) [117.7]	119.7 (119.6) [119.6]	121.2 (121.4) [121.3]
$\angle F_{10}B_9C_3H_6$	180.0 (180.0) [180.0]	0.0 (0.1) [0.1]	89.0 (88.8) [88.6]	180.0 (180.0) [180.0]	0.0 (0.1) [0.0]	88.9 (88.7) [88.6]	180.0 (179.9) [180.0]	0.0 (0.0) [0.0]	89.3 (89.5) [89.3]	180.0 (179.9) [180.0]	0.0 (0.1) [0.0]	89.2 (88.9) [89.0]

(): SCRF in H_2O

[]: SCRF in $CHCl_3$

Table 1과 2에 나타냈고 분자의 구조적인 대칭성으로 인해 동일한 결합길이 및 각도를 갖는 파라미터들은 대표적인 파라미터만 남겨두고 생략하였다. CPCFB의 경우는 알려진 실험적 데이터가 없기 때문에 본 연구에서 계산한 결과들을 정리하여 Table 1과 비교를 위해 Table 2에 정리하였다.

전체적으로 MP2/6-311+G(d) 레벨에서 계산된 파라미터들이 실험값과 잘 일치하였으나 B_9-C_3 사이의 결합길이는 모든 계산 레벨에서 실험값과 다소 차이가 있었다. Table 1과 2에서 보는 바와 같이 전반적으로 계산레벨 또는 상태에 따라 파라미터가 크게 변하지는 않았다. 이는 선행연구(Yirong et al.¹⁶)에서 보였던 것처럼 cyclopropylborane 시스템은 다른 페닐 또는 비닐 시스템 만큼 hyperconjugation 효과가 크게 작용하

지 않기 때문이다. B_9-C_3 의 결합길이를 살펴보면 다른 결합길이와는 달리 용매효과가 고려되면 모든 레벨에서 0.01 Å 이내의 근소한 길이 감소가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 특징은 CPDFB와 CPCFB에서 공통으로 나타나며 T.S. 구조가 되면 0.02 Å 정도 증가하게 되는데 우선 용액장내에서 길이가 감소되는 요인은 주변의 결합오비탈로부터 붕소 원자의 비어있는 p-오비탈로 전자를 제공해주는데 그 효과가 용액장에서 조금 크게 나타나는 것에 기인한다. 증가된 전자밀도는 결합을 좀더 강하게 만들어 근소한 결합길이의 축소를 나타내는 것으로 해석된다. 또한, T.S. 구조에서 길어지는 결합길이는 전자밀도의 비편재화 효과가 bisected 또는 E-, Z-form일 때 보다 T.S. 구조에서 비효율적임을 시사한다. C_1-C_2 결합길이의

경우 T.S. 구조가 0.02Å 정도 큰데 이 경우도 앞서 설명한 것과 마찬가지로 해석할 수 있다. 그러나, 이와는 반대로 C₁-C3의 결합길이는 오히려 T.S. 구조가 될 때 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Yirong et al.¹² 이 보고한 바와 같이 hyperconjugation 효과로 인해 나타나는 것으로 bisected 구조가 T.S. 구조보다 더 효율적으로 상호작용할 수 있는 구조임을 알 수 있다. NBO 결과를 토대로 분석하였을 때 CPDFB의 bisected 구조는 C₁-C3의 결합오비탈에서 붕소의 비어 있는 p-오비탈로 전자밀도를 제공해 주는 반면 T.S. 구조에서는 이러한 상호작용이 나타나지 않았다. 결국 σ-결합을 통한 전자밀도의 제공은 결합오비탈의 전자밀도를 감소시키게 되어 결합길이가 증가하게 되나 T.S. 구조의 경우 이러한 효과가 차단되어 상대적으로 짧은 결합길이를 나타내게 된다. 이때 안정화 에너지는 6.63 kcal/mol로 선행연구²⁰에서 cyclopropylborane 분자에 대해 Orbital Deletion Procedure (ODP)를 통해 얻은 hyperconjugation energy 7.1 kcal/mol과 비슷한 값을 보여준다. CPCFB의 경우는 σ(C₁-C3, C₂-C3) → σ*(B₁-Cl₁₁)의 상호작용을 보이며 이때 안정화 에너지는 E-form의 경우 6.97 kcal/mol, Z-form의 경우 6.79 kcal/mol로 나타났다. 그리고 CPCFB의 T.S. 구조의 안정화 에너지는 2.96 kcal/mol로 E-, Z-form 보다 효과가 많이 줄었음을 알 수 있다.

Cyclopropyl 고리의 각도 역시 hyperconjugation 효과에 의한 영향을 받는데 그 결과 <C₁C₂C₃ - B₁C₂C₃는 CPDFB와 CPCFB에서 T.S. 구조가 될 때 2~3° 정도 증가한다. 이러한 사실 역시도 선행연구 결과와 같은 경향성을 보인다. 마지막으로 dihedral 각은 용매

효과를 고려해도 거의 변화가 없었으며 89° 근처에서 T.S. 구조가 나타났다.

회전장벽

내부 회전에 의한 potential energy의 변화를 알아보기 위하여 relaxed potential energy scan을 CPDFB와 CPCFB 분자에 대해 모든 레벨에서, 그리고 기체 및 용액장에 대해 수행하였다. 이에 수반되는 회전장벽은 아래 Table 3, 4에 계산하여 나타내었고, Fig. 2에 CPCFB 분자의 CHCl₃ 용매 하에서의 potential energy curve를 나타내었다. 내부회전에 의한 회전장벽의 크기는 용매효과를 고려할 경우 기체 상태보다 조금 낮아지는 경향을 보였으며 CPDFB 분자의 경우 용매효과가 크지는 않으나 dielectric constant가 큰 물의 경우보다 실험값과 근접하는 결과를 보여주었다. CPCFB 분자의 경우도 용액장 내에서 조금 안정화 되는 효과를 보였고 대체로 CPDFB 분자보다는 조금 높은 회전장벽을 나타내었다.

CPDFB 분자의 potential energy curve는 대칭인 분자의 특성상 특이점이 발견되지 않았고 CPCFB 분자의 경우는 기체 및 용액장 내에서의 곡선 모양이 최대값을 제외하고는 동일하였다. 한 가지 흥미로운 현상은 아래 Fig. 2에서 보는 바와 같이 MP2/6-311+G(d) 레벨을 제외하고는 나머지 레벨에서 E-form의 에너지가 Z-form 보다 근소한 차이로 안정하였다. B3LYP 레벨의 경우는 0.1 kcal/mol, MP2/6-31+G(d)의 경우는 0.02 kcal/mol 정도 E-form이 안정한 것으로 나타났다. 그러나 MP2/6-311+G(d) 레벨에서는 0.36 kcal/mol 정도 Z-form이 더 안정한 결과를 보여주었다. MP2 레

Table 3. Calculated rotational energy barriers (ΔG^\ddagger , kcal/mol) of CPDFB molecule at various levels.

	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	MP2/6-31+G(d)	MP2/6-311+G(d)	Exp. ^a
Gas	5.84	5.84	6.27	6.32	4.85
Water	5.33	5.38	5.59	5.71	4.85
CHCl ₃	5.56	5.59	5.86	5.97	4.85

^aFrom dynamic NMR spectroscopy using the mixed solvent (2:1 CHCl₃:CHCl₂F)

Table 4. Calculated rotational energy barriers (ΔG^\ddagger , kcal/mol) of CPCFB molecule at various levels.

	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	MP2/6-31+G(d)	MP2/6-311+G(d)
Gas	6.13	6.07	6.51	6.49
Water	5.75	5.71	6.08	6.05
CHCl ₃	5.92	5.88	6.26	6.24

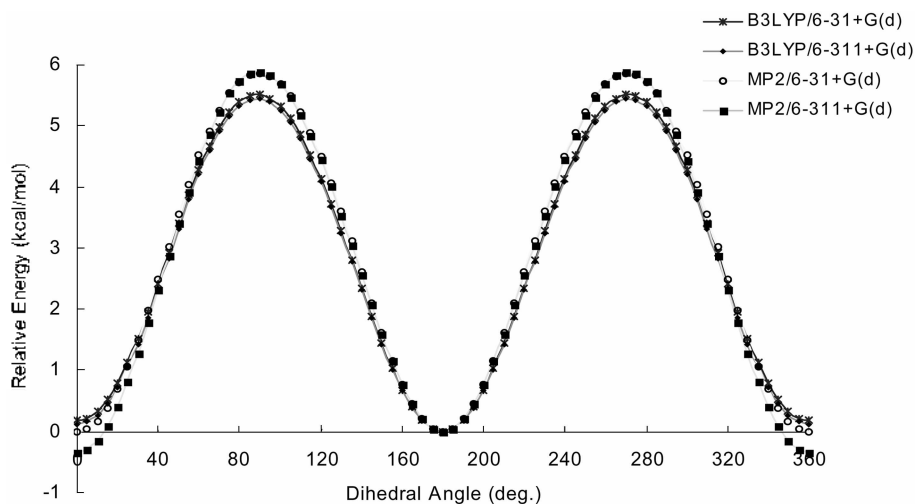


Fig. 2. Internal rotation potential energy curve of CPCFB in CHCl_3 . (Z-form : 0° , E-form : 180°)

벨에서는 basis set에 따라 minimum energy가 다르게 나타나므로 보다 정확한 검증을 위해 coupled cluster 방법을 사용하여 CCSD(T)/6-311+G(d) 레벨에서 Z-form 과 E-form의 single point energy를 계산하였다. 그 결과 MP2/6-311+G(d)에서 보였던 결과와 같이 Z-form 이 E-form 보다 0.2 kcal/mol 정도 더 안정한 것으로 밝혀졌다.

결 론

CPDFB와 CPCFB 분자에서 cyclopropyl 링과 BF_2 , BFCl 기 사이의 hyperconjugation 효과를 알아보기 위해 DFT 와 ab initio 방법을 이용하여 다양한 레벨에서 구조 최적화와 NBO 분석을 하였다. 실제 화학반응은 기체 상태가 아닌 용액 중에서 일어나기 때문에 용매효과를 고려하기 위해 SCRF/IEFPCM 방법을 이용하여 두 가지 용매 조건(물, CHCl_3) 하에서 구조 최적화 및 NBO 분석을 하고 결과를 기체 상태와 비교하였다. 결과적으로 단순히 전체적인 구조 파라미터에 있어서는 큰 변화를 보이지 않았으나 두 화합물 모두에서 $\text{C}_1\text{-C}_3$, $\text{C}_2\text{-C}_3$ 단일결합이 BF_2 , BFCl 기와 hyperconjugation을 하고 있었고 CPDFB의 경우 $\sigma(\text{C}_1\text{-C}_3, \text{C}_2\text{-C}_3) \rightarrow n^*(\text{B}_\alpha)$, CPCFB의 경우는 $\sigma(\text{C}_1\text{-C}_3, \text{C}_2\text{-C}_3) \rightarrow \sigma^*(\text{B}_\alpha\text{-Cl}_\alpha)$ 의 형태로 상호작용이 존재하였다. 이때 안정화 에너지는 CPDFB 분자의 경우 6.63 kcal/mol, CPCFB 분자의 경우 E-form은 6.97 kcal/mol, Z-form

은 6.79 kcal/mol 그리고 T.S.는 2.96 kcal/mol을 나타내어 선행연구에서 얻은 결과와 비슷한 크기를 보였다. BF_2 와 BFCl 기의 내부회전에 의한 회전장벽의 크기는 CPDFB 분자의 경우 5.3-6.7 kcal/mol, CPCFB 분자에서는 5.7-6.5 kcal/mol로 나타났고 그 중에서 CPDFB 분자의 B3LYP/6-31+G(d) 레벨에서 용매효과를 고려한 계산결과는 실험값과 잘 일치함을 보였다. 그리고 CPCFB 분자에서 global minima는 MP2/6-311+G(d) 레벨에서만 가장 에너지가 낮았던 Z-form 이 CCSD(T) 계산결과 0.2 kcal/mol 정도 E-form 보다 안정한 것으로 확인됨으로써 Z-form이 global minima 인 것으로 판단된다.

본 연구는 2005 학년도 서일대학 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. de Meijere, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809.
2. Haywood-Farmer, *J. Chem. Rev.*, **1974**, *74*, 315.
3. Roberts, J. D.; Mazur, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 2509.
4. Eastman, R. H.; Freeman, S. K., *Ibid.* **1955**, *77*, 6642.
5. Pittman, C. U.; Olah, G. A., *Ibid.* **1965**, *87*, 5123.
6. Walsh, A. D., *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *49*, 179.
7. Hoffman, R., *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2480.
8. Hoffmann, R., *Tetrahedron Lett.* **1965**, *43*, 3819.

9. Bernett, W. A., *J. Chem. Educ.* **1967**, *44*, 17
10. Clark, T.; Spitznagel, G. W.; Klose, R.; Schleyer, P. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412
11. Cremer, D.; Kraka, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3811.
12. Yirong, M.; Schleyer, P. R.; Jiao, H.; Lin, Z., *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 439.
13. Eric, A. N.; Rose, M. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6218-6220.
14. Durig, J. R.; Carter, R. O.; Odom, J. D., *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 701.
15. Odom, J. D.; Szafran, Z.; Johnston, S. A.; Li, Y. S.; Durig, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7173.
16. Pawar, D. M.; Parks, R.; Price, M.; Reese, D.; Noe, E. A.; *J. Mol. Struct.* **2000**, *525*, 209.
17. Kabakoff, D. S.; Namanworth, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3234.
18. Pawar, D. M.; Noe, E. A., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2850.
19. Durig, J. R.; Hall, L. W.; Carter, R. O.; Wurrey, C. J.; kalasinsky, V. F.; Odom, J. D., *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1188.
20. Christen, D.; Lister, D.; Sheridan, J., *J. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6218.
21. Gaussian 03. Revision C.02. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
22. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648
23. Gordon, M. H.; Pople, J. A.; Frisch, M. J., *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
24. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
25. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
26. Foster J. P.; Weinhold F., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
27. Cancès, M. T.; Mennucci, B.; Tomasi, J., *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.