

고리 형태의 $H_2(X_{n+1}O_{2n})H_2$ ($X=C$ 또는 Si) 소 중합체 ($n=1-5$)의 열역학적 안정성 및 중합에너지에 대한 순 이론 양자역학적 연구

원영재 · 김승준*
한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(2008. 10. 28 접수)

DFT Study for the Thermodynamic Stability and Energetics of Four-membered Cyclic $H_2(X_{n+1}O_{2n})H_2$ ($X=C$, or Si , $n=1-5$) Oligomers

Young-Jae Won and Seung-Joon Kim*
Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea
(Received October 28, 2008)

요 약. $H_2(X_{n+1}O_{2n})H_2$ ($X=C$ or Si , $n=1-5$)의 소중합체 화합물에 대하여 고분자로서의 가능성을 알아보기 위하여 각 중합체(oligomer)들에 대한 분자 구조, 진동 주파수 그리고 절대에너지를 바탕으로 중합에너지를 계산하였다. B3LYP/cc-pVTZ 이론 수준까지 분자구조를 최적화 하였으며, 조화 진동주파수가 모두 실수로 확인되었기에 최적화된 모든 분자가 안정한 최저 에너지(true minimum)를 갖는 구조임을 확인하였다. 분자구조의 계산결과 분자량이 매우 큰 고중합체가 되더라도 링 5개의 분자구조에서 크게 다르기 않을 것으로 예측되었다. 중합에너지는 $H_2(Si_{n+1}O_{2n})H_2$ ($n=1-5$)의 경우 -103.1 kcal/mol로 수렴하여 중합반응이 매우 큰 발열반응으로 예측되었으며, $H_2(C_{n+1}O_{2n})H_2$ ($n=1-5$)의 경우에는 상당히 큰 흡열반응으로 나타났다.

주제어: 실리콘-산소 중합체, 범 밀도 함수이론, 고리형태 소중합체

ABSTRACT. The theoretical calculations for $H_2(X_{n+1}O_{2n})H_2$ ($X=C$ or Si , $n=1-5$) have been considered at various levels of theory to compare with the experimental results. The optimized geometries, harmonic vibrational frequencies, and polymerization energies are evaluated to elucidate the possibility to become a polymer. The harmonic vibrational frequencies for the molecules considered in this study show all real numbers implying true minima. We also confirmed that the extended molecules can not affect fundamental structures. We may conclude that $H_2(Si_{n+1}O_{2n})H_2$ ($n=1-5$) can be polymerized with the addition of SiO_2 monomer from the result of large polymerization energy of -103.1 kcal/mol.

Keywords: Silicon-Oxide Oligomer, DFT, Cyclic Oligomer, $H_2(Si_{n+1}O_{2n})H_2$

서 론

우주에는 수많은 원소들이 존재하며 그들이 이루는 분자형태 및 물리적 성질은 다양하다. 이런 분자들이 반응하여 새로운 화합물들을 형성한다. 그런 화합물들이 많이 있지만 그 중에서 실험에 의해 존재 여부가 확인된 1,2-dioxetane 은 산소-산소 결합을 끊는 4원자 고리구조로 ethene결합에 활성화된 산소분자가 반응하여 4원자 고리 형태의 분자 구조를 형성되는

것으로 알려져 있다. 이와 유사한 화합물인 1,3-dioxetane은 실험적으로 그 존재 여부가 확인되진 않았지만 특수한 조건하에서 구조적으로 1,2-dioxetane 보다 더 안정하게 존재할 수 있을 것으로 보이나 지금까지 연구된 바에 의하면 ethene과 산소 분자가 결합하여 반응을 하면 1,3-dioxetane이 아닌 1,2-dioxetane이 생성된 후 열에 의하여 분해되어 두 분자의 카르보닐 화합물인 알데하이드를 생성하고, 이중에 한 분자는 들뜬 상태로 생성되므로 발광을 수반한다고 알

려져 있다.¹²

실험적으로 합성된 물질들인 수소 대신 Mes, t-Bu 등의 커다란 치환기들이 치환된 화합물은 대기압 조건에서 합성되어, XRD 등에 의해 그 분자 구조가 확인되었다.¹⁴ 그러나 그 이외의 치환기를 갖는 1,3-cyclodisiloxane의 분자구조 및 분광학적 성질에 관한 실험연구는 미약한 실정이다. 그 이유는 이들 화합물들이 대기압, 실온 조건에서 열역학적으로 매우 불안정하기 때문에 실험적으로는 규명이 힘들다. 따라서 지금까지 이들 화학종들 가운데 $R=CH_3$, OCH_3 인 화합물들에 대해서만 진공 상태에서 열분해를 통해 합성하고, 질량 분석 분광기에 의해 그 합성 여부를 관찰하였다.¹⁶

이러한 이유들로 1,3-cyclodisiloxane 화합물들에 대해서는 실험적인 연구보다 이론적인 연구가 보다 더 활발하게 진행되고 있는 실정이다. 1975년 Dewar 연구진은 반 경험적 방법에 의하여 1,2-dioxane의 분자구조와 열역학적 성질 등을 발표하였으며, 1980년에 Skancke 연구진은 3개, 4개의 원자를 포함하는 고리 분자들의 구조적 성질들에 흥미를 가지고 순 이론적 연구를 통해 계산하였다. 그 중에서 4원자 고리구조인 cyclobutane을 계산하였고, cyclobutane의 1번과 3번의 $-CH_2$ 그룹을 산소로 변환시킨 분자 구조인 1,3-dioxetane에 대해서도 계산을 하였다. 1,3-dioxetane의 구조는 기저상태에서 완벽하게 최적화되었으며, 1,3-dioxetane의 결합각과 결합 길이에 대해서도 언급하였다. 그리고 1985년 Kudo와 Negase의 논문에서는 Si=O 이중결합 화합물인 silanone에 지속적으로 결합하는 시리즈에 관하여 언급하면서 cyclodisiloxane의 유사 화합물로서 1,3-dioxetane을 계산하여 결합각과 에너지를 비교하였고, 고분자 물질의 형성 가능성에 대해서도 언급하였다.⁹ 그리고 1989년 Kumer 등은 1,2-와 1,3-dioxetane에 대하여 HF/6-31G* 수준에서 C_3 와 D_{2h} 대칭을 이용하여 계산을 하였으며, 이 분자들 사이의 에너지 값을 비교하여 볼 때 1,2- 보다는 1,3-dioxetane의 전체 에너지가 약간 더 안정하다고 보고하였다.¹⁰ 1,3-dioxetane의 평면형 사각형 고리 구조의 안정성에 대해서는 1987년 Grev와 Schaefer¹¹는 Si와 Si 사이에 σ -결합이 아닌 π 결합과 유사한 'dibridged- π -complex'로 Si-Si 결합을 설명하였으며, 1991년에는 Liang과 Allen¹²이 σ -bridged- π 결합을 가지고 설명하였다. 한편 2000년에 발표된 J. Ma 등의 연구 결과를 보면, 이

러한 현상을 "cyclic(n, d, d) interaction" 모델로 설명하고 있다.¹³

한편 사각형 고리 화합물로서 $H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$ 의 $n=2$ 이상의 소 중합체에 관한 연구는 2000년에 와서야 이루어졌다. 즉 Frapper와 Saillard 등은 $n=4$ 인 분자구조에 대하여 범 밀도 함수론(density functional theory, DFT)을 이용하여 계산한 결과를 발표하였다.¹⁴ 탄소 대신 규소가 치환된 $H_2(Si_{n-1}O_{2n})H_2$ 시리즈의 분자구조에 대해서는 $n=1-2$ 에 대하여 2005년 Kim¹⁵ 등에 의하여 이론 연구 결과가 발표되었으며, $n=3$ 이상인 중합체에 대해서는 분자구조 및 분광학적 성질에 관한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 1,3-cyclodisiloxane과 이들의 고중합체 형태인 $[H_2(Si_{n-1}O_{2n})H_2, n=1-5]$ 에 대하여 DFT 방법을 사용하여 분자구조, 에너지 그리고 조화진동수 파수를 계산하였으며, 중합 에너지를 계산하였다. 또한 1,3-cyclodisiloxane의 유사 화합물로서 규소(Si) 대신 탄소(C)로 치환된 $[H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2, n=1-5]$ 에 대해서도 분자 구조를 예측하고, 열역학적 안정성을 조사하였다. 즉, 중합체인 1,3-cyclodisiloxane, 1,3-dioxetane과 silicon dioxide, carbon dioxide들이 각각 삼중합체, 사중합체, 오중합체 등의 소중합체(oligome)를 형성할 때 그 중합 에너지를 계산하여 단량체(SiO_2 또는 CO_2) 증가에 따른 중합에너지의 상관관계를 조사하고 외삽(extrapolation)하여 고중합체의 열역학적 안정성을 예측하였다.

계산 방법

본 논문에 사용된 기본적인 계산방법은 범 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)을 사용하였다. DFT는 기준에 알려져 있던 준 실험적 방법의 장점인 큰 분자의 응용이 가능하다는 점과 순 이론적(ab initio) 계산방법의 장점인 실제 시스템과 거의 동일한 계산 값을 얻을 수 있다는 장점들을 모두 충족시킬 수 있는 방법으로서 최근에 들어 널리 사용되고 있는 방법이다. DFT 방법 가운데 일반적으로 가장 어려가 적다고 알려져 있는 B3LYP를 본 논문에서는 사용하였다. B3LYP^{16,17}는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 exchange correlation을 첨가한 함수이다. 또 basis set로는 double zeta(DZ), correlation consistent polarized valence double zeta(cc-

pVDZ), augmented correlation consistent polarized valence double zeta(ang-cc-pVDZ), correlation consistent polarized valence triple zeta(cc-pVTZ)를 사용하였다. DZ는 Huzinaga¹⁸와 Dunning¹⁹의 standard basis set으로 수소에 대해서는 (4s/2s), 산소와 탄소에 대해서는 (9s5p/4s2p), 그리고 규소(Si)에 대해서는 (11s7p/6s4p)의 contracted gaussian 함수를 사용하였다. 또한 cc-pVDZ의 경우에는 탄소와 산소에 대해서는 (9s4p1d/3s2p1d), 규소에 대해서는 (12s8p1d/4s3p1d) 그리고 수소에 대해서는 (4s1p/2s1p)을 사용하였다. 이 basis set의 polarization 함수로는 탄소와 산소 그리고 규소에 대해서 *d*-함수를 사용하였고, 수소에 대해서는 *p*-함수를 사용하였으며, orbital exponents는 $\alpha_p(\text{H})=0.55$, $\alpha_d(\text{O})=1.185$, $\alpha_d(\text{Si})=0.275$, $\alpha_d(\text{S})=0.479$, 그리고 $\alpha_p(\text{H})=0.727$ 을 사용하였다. 한편 cc-pVTZ는 Dunning의 표준 basis set에 근거한 탄소와 산소의 (10s5p2d1f/4s3p2d1f), 규소는 (15s9p2d1f/5s4p2d1f), 그리고 수소는 (5s2p1d/3s2p1d)의 contracted gaussian 함수를 사용하였다. 또한 pVTZ에서 사용된 polarization 함수는 탄소, 산소, 규소에 대해서 2개의 *d*-함수와 하나의 *f*-함수를 사용하였으며, 수소에 대해서는 2개의 *p*-함수와 하나의 *d*-함수를 사용하였다. 한편 cc-pVTZ의 orbital exponents는 $\alpha_d(\text{C})=1.097$, 0.318, $\alpha_d(\text{C})=0.761$, $\alpha_d(\text{O})=2.314$, 0.645, $\alpha_d(\text{O})=1.428$, $\alpha_d(\text{Si})=0.159$, 0.481, $\alpha_d(\text{Si})=0.336$, 그리고 $\alpha_p(\text{H})=1.407$, 0.388, $\alpha_d(\text{H})=1.057$ 을 사용하였다.

$\text{H}_2(\text{X}_{n-1}\text{O}_n)\text{H}_2$ (X=C or Si, n=1~5)에 대하여 B3LYP/cc-pVTZ 수준까지 분자구조를 최적화하고 에너지를 계산하였다. 또한 진동주파수를 계산하여 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하였으며, 중합에너지를 계산하기 위하여

단량체인 H_2SiO 와 H_2CO 그리고 SiO_2 와 CO_2 에 대해서도 위에서 언급한 모든 수준에서 분자구조를 최적화 하였다. 그 결과를 실험값 및 CCSD(T) 수준의 이론 결과와 비교하여 이론 수준의 적정성을 판단하였다. 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian 03 프로그램을 사용하였으며, 계산용 컴퓨터 시스템으로는 Linux system하에서 Beowulf PC cluster들을 사용하여 계산하였다.²⁰

결과 및 고찰

분자구조

Table 1에는 단량체인 H_2SiO 와 H_2CO 에 대하여 여러 이론 수준에서 분자구조를 최적화하고 실험값과 비교하였다. 계산 결과 cc-pVTZ와 aug-cc-pVTZ basis set에서 최적화된 분자구조는 거의 차이가 없이 나타났으며, 결합길이 및 결합각에서 실험치와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 또한 Table 2에는 여러 basis set에서 B3LYP 방법으로 최적화된 $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_4$ 와 $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$ 의 분자구조에 대한 결합길이 및 결합각을 보여주고 있다. 일반적으로 결합길이는 basis set이 커질수록 감소하는 경향을 나타내며, 결합각의 경우에도 basis set이 커질수록 그 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 cc-pVTZ와 aug-cc-pVTZ basis set에서는 결합길이와 결합각이 크게 변하지 않는 것으로 보아 basis set 한계에 도달한 것으로 보이며, 기존에 계산된 CCSD 및 CCSD(T) 계산결과와 비교적 잘 일치하는 결과를 보였다. 이러한 결과를 토대로 $\text{H}_2(\text{X}_{n-1}\text{O}_n)\text{H}_2$ (X=C or Si, n=2~5)의 분자구조가 실험적으로 보고되진 않았지만 이론적인 연구 측면에서 B3LYP/cc-pVTZ 수준

Table 1. Optimized geometrical parameters of H_2SiO , H_2CO , H_2CS at various levels of theory

	DFT(B3LYP)					Exp.
	DZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	
H_2SiO						
R(Si-O)	1.597	1.551	1.555	1.526	1.527	1.517 ^a
R(Si-H)	1.492	1.497	1.494	1.484	1.483	1.475 ^a
∠ H-Si-H	113.4	112.0	112.6	111.7	112.0	112.4 ^a
H_2CO						
R(C-O)	1.241	1.204	1.207	1.199	1.200	1.203 ^b
R(C-H)	1.106	1.120	1.114	1.107	1.106	1.101 ^b
∠ H-C-H	116.2	115.1	116.3	115.7	116.1	116.5 ^b

Bond distance (r) and bond angles (θ) are in Å and degree (°).

^aRef. [21]. ^bRef. [22].

Table 2. Optimized geometrical parameters of Si₂O₂H₄ and C₂O₂H₄ at various levels of theory

	B3LYP					CCSD*	CCSD(T)*
	DZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ
Si ₂ O ₂ H ₄							
R(Si-O)	1.770	1.721	1.720	1.688	1.688	1.676	1.681
R(Si-H)	1.484	1.491	1.488	1.478	1.478	1.471	1.473
R(Si...Si)	2.598	2.451	2.444	2.394	2.397	2.375	2.377
R(O...O)	2.403	2.417	2.421	2.379	2.378	2.365	2.378
∠ H-Si-H	112.2	111.4	111.8	110.8	110.9	110.8	110.6
∠ Si-O-Si	94.5	90.8	90.5	90.3	90.5	90.2	90.0
C ₂ O ₂ H ₄							
R(C-O)	1.484	1.428	1.435	1.428	1.430	1.418	1.424
R(C-H)	1.096	1.108	1.103	1.095	1.095	1.088	1.090
R(C...C)	2.064	1.965	1.979	1.967	1.971	1.951	1.957
R(O...O)	2.133	2.073	2.078	2.072	2.072	2.058	2.070
∠ H-C-H	112.6	110.2	111.4	110.9	111.2	111.1	111.2
∠ C-O-C	88.1	87.0	87.2	87.0	87.1	86.9	86.8

Bond distance (r) and bond angles (θ) are in Å and degree (°).
*Ref. [15].

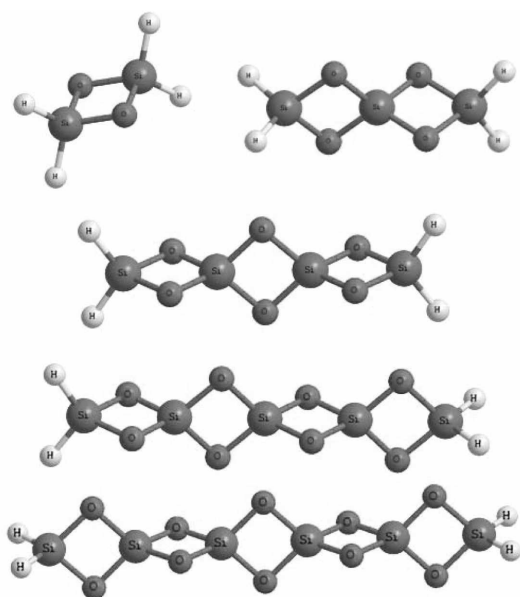


Fig. 1. Optimized structures of H₂(Si_{n-1}O_n)H₂, n=1~5 at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

에서의 데이터를 신뢰 할 수 있을 것이라 가정하고 이 수준까지 계산을 수행하였다.

H₂(Si_{n-1}O_n)H₂, n=1~5 의 기저상태 구조

Fig. 1에 H₂(Si_{n-1}O_n)H₂, n=1~5의 최적화된 분자구조를 나타내었다. Si₂O₂H₄의 구조는 바름보꼴이 평면을 이루고, SiO₂가 추가될 때 그 평면에 대해 다른 바

Table 3. Optimized geometrical parameters of H₂(Si_{n-1}O_n)H₂ (n=1~5) at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory

	H ₂ Si ₂ O ₂	H ₂ Si ₃ O ₃	H ₂ Si ₄ O ₄	H ₂ Si ₅ O ₅	H ₂ Si ₆ O ₆
R(Si-O)	1.688	1.693	1.695	1.696	1.697
R(Si-O)*		1.666	1.662	1.661	1.660
R(Si-O)**			1.671	1.673	1.675
R(Si-O)***				1.667	1.665
R(Si-O)****					1.669
R(Si-H)	1.478	1.475	1.474	1.474	1.474
R(Si...Si)	2.394	2.382	2.380	2.379	2.379
R(Si...Si)*			2.370	2.368	2.367
R(Si...Si)**					2.366
R(O...O)	2.379	2.367	2.367	2.368	2.367
R(O...O)*			2.356	2.356	2.356
R(O...O)**					2.355
∠ H-Si-H	110.8	112.0	112.2	112.4	112.5
∠ Si-O-Si	90.3	90.4	90.3	90.3	90.3
∠ Si-O-Si*			90.3	90.3	90.3
∠ Si-O-Si**					90.2

Bond distance (r) and bond angles (θ) are in Å and degree (°).

름모꼴의 면이 직각을 이루면서 링이 증가하는 구조를 나타낸다. Table 3에는 B3LYP/cc-pVTZ 수준에서 최적화된 H₂(Si_{n-1}O_n)H₂, n=1~5의 분자구조를 크기가 증가되는 순서로 나타내었다. 결합길이는 angstrom(Å), 그리고 결합각은 degree(°)이며, 스타(*)표시는 단량체들이 중합반응을 이룬 화합물에서 바깥쪽 링에서 안

쪽 링으로 하나씩 들어온 것을 의미한다. 링이 하나에서 다섯까지 늘어남에 따라 각 위치에서의 결합길이는 크게 변하지 않으나, 링이 증가할수록 Si-O 결합길이는 약간 증가하며, Si...Si와 O...O의 길이는 약간 감소하는 경향성을 나타내었다. 그러나 링이 증가함에 따라 그 결합길이의 변화는 점차 작아지며 거의 안정된 값으로 수렴되는 것으로 보아 링이 더 증가하여 고중합체가 되더라도 링 5개의 분자구조에서 크게 변하지 않을 것으로 예측된다.

계산 결과에서 Si...Si 길이(2.37-2.39Å)는 일반적인 Si-Si 단일 결합길이(2.38Å)와 크게 다르지 않게 예측되었는데, 이처럼 Si...Si가 비교적 강한 결합을 할 수 있는 이유에 대해서 Link는 산소들의 비 공유 전자쌍들의 반발에 의해 Si-O의 결합길이가 길어지고, Si-O-Si의 결합각이 작아짐에 의해서 Si...Si의 결합 길이가 짧아진다고 설명하였다.³ 그러나 1987년 Grev와 Schaefer는 Si와 Si 사이에 σ -결합이 아닌 π 결합과 유사한 'dibridged-p-complex'로 Si-Si 결합을 설명하였다.¹¹ 이는 산소의 π 오비탈과 Si-Si 사이의 π 및 π^* 전자들 사이에 σ 또는 π -like 결합이 존재할 것으로 추정된 이론이다. 또한 1991년에는 Liang과 Allen이 σ -bridged- π 결합을 가지고 설명하였다.¹² 그들은 cyclobutane 등과 같이 비 평면구조와 달리 완전 평면구조의 경우에는 비록 4원자 고리 화합물이라 하더라도 산소의 비 공유 전자쌍들과 Si-H의 σ 결합을 형성하는 전자들 사이에 약한 π 결합 효과가 나타나고 이에 따라서 결합길이가 짧아지는 것으로 해석하였다. 한편 2000년에 발표된 J. Ma 등의 연구 결과를 보면, 이러한 현상을 "cyclic (n, d, d) interaction" 모델로 설명하였다.¹³

Si-O의 결합길이는 링의 안쪽으로 가면서 감소와 증가가 반복되는데 링이 증가하면서 그 변화폭은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉 $H_2Si_6O_6$ 의 가장 바깥쪽 Si-O 결합길이는 1.697Å에서 바로 안쪽에는 0.037Å 감소하며, 그 다음 링에서는 0.015Å 증가, 다시 그 안쪽에서 0.010Å 감소, 그리고 가장 안쪽에서는 0.04Å 증가하는 것으로 나타났다. 한편 Si...Si와 O...O의 경우에도 링이 증가 할수록 결합길이의 변화 폭은 감소하여 안정한 값으로 수렴하며 $H_2Si_6O_6$ 에서 가장 바깥쪽 링의 결합길이는 각각 2.379와 2.367Å으로 계산되었으며, 가장 안쪽 링의 결합길이는 각각 2.366과 2.355Å으로 수렴하는 것으로 나타나 고중합

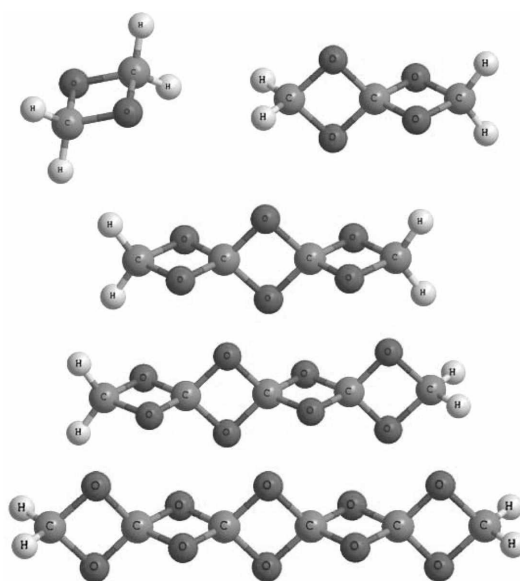


Fig. 2. Optimized structures of $H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$, $n=1\sim 5$ at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

체 형태가 되더라도 이 값은 크게 변하지 않을 것으로 예측된다. 한편 결합각은 링이 증가하거나 위치에 상관없이 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

$H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$, $n=1\sim 5$ 의 기저상태 구조

Fig. 2에 나타난 $H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$ 의 구조 또한 앞에서 언급된 $H_2(Si_{n-1}O_{2n})H_2$ 의 구조와 마찬가지로 미룸모꼴이 평면을 이루고, CO_2 가 추가될 때 그 평면에 대해 다른 미룸모꼴의 면이 직각을 이루면서 링이 증가하는 구조를 보여준다. B3LYP/cc-pVTZ 수준에서 $H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$, $n=1\sim 5$ 의 최적화된 결합구조 및 결합각에 대한 결과를 Table 4에 나타내었다. 아직까지 이 화합물 또한 실험적인 데이터는 보고된 바 없지만 이론적인 연구는 2000년 Frapper 등에 의하여 B3LYP/6-31G** 수준에서 계산된 결과를 보고되었다. 즉 $H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$, $n=4$ 에 대해서 C-O, C...C의 결합길이는 1.437Å(안쪽 링으로 가면서, 1.389, 1.414, 1.400Å) 1.945Å(안쪽 링에서 1.947Å)로 보고하고 있는데 이번 논문의 계산 결과와 잘 일치하는 것으로 확인되었다. Frapper는 실제 결합이 아닌 C...C의 상대적인 짧은 거리에 대해 1991년에 Allen¹²이 4원자 고리 화합물의 짧은 C...C의 거리를 설명하기 위해 제시한 σ -bridged- π 결합을 가지고 설명하였다.¹¹

계산결과들을 분석해 보면 $H_2(Si_{n-1}O_{2n})H_2$ 와 유사한

Table 4. Optimized geometrical parameters of H₂(C_{n-1}O_n)H₂ (n=1~5) at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory

	H ₂ C ₂ O ₂	H ₂ C ₃ O ₃	H ₂ C ₄ O ₄	H ₂ C ₅ O ₅	H ₂ C ₆ O ₆
R(C-O)	1.428	1.431	1.434	1.436	1.437
R(C-O) [†]		1.399	1.389	1.385	1.383
R(C-O) ^{††}			1.408	1.413	1.416
R(C-O) ^{†††}				1.397	1.393
R(C-O) ^{††††}					1.402
R(C-H)	1.095	1.090	1.090	1.089	1.089
R(C...C)	1.967	1.958	1.948	1.945	1.944
R(C...C) [†]			1.953	1.945	1.943
R(C...C) ^{††}					1.937
R(O...O)	2.072	2.043	2.043	2.042	2.042
R(O...O) [†]			2.028	2.028	2.027
R(O...O) ^{††}					2.027
∠ H-C-H	110.9	112.6	112.9	113.1	113.2
∠ C-O-C	87.0	87.6	87.3	87.2	87.1
∠ C-O-C [†]			87.9	87.6	87.6
∠ C-O-C ^{††}					87.4

Bond distance (r) and bond angles (θ) are in Å and degree (°).

경향성을 나타내는데 즉 링이 증가하면서 각 위치에 서의 결합길이는 크게 변하지 않으나, C-O 결합길이는 약간 증가하며, C...C와 O...O의 길이는 약간 감소하는 경향성을 나타내었다. 그러나 링이 증가함에 따라 그 결합길이의 변화는 점차 작아지며 거의 안정된 값으로 수렴되는 것으로 보아 링이 더 증가하여 역시 고중합체가 되더라도 링 5개의 분자구조에서 크게 변하지 않을 것으로 예측된다. H₂C₆O₆의 가장 바깥쪽 C-O 결합길이는 1.437Å에서 바로 안쪽에는 0.054Å 감소하며, 그 다음 링에서는 0.033Å 증가. 다시 그 안쪽에서 0.023Å 감소, 그리고 가장 안쪽에서는 0.09Å 증가하는 것으로 나타났다. 결국 고중합체에서 C-O결합길이는 1.400Å 정도로 예측할 수 있겠다. 한편 C...C와 O...O의 경우에도 링이 증가 할수록 결합길이의 변화폭은 감소하여 안정한 값으로 수렴하며 H₂Si₆O₆에서 가장 바깥쪽 링의 결합길이는 각각 1.944과 2.042Å으로 계산되었으며, 가장 안쪽 링의 결합길이는 각각 1.937과 2.027Å으로 수렴하는 것으로 계산되었다. 역시 결합각은 링이 증가하거나 위치에 상관없이 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

진동주파수 및 영점에너지(ZPVE)

H₂(X_{n-1}O_n)H₂ (X=C or Si, n=1~5)의 최적화된 구조에 대하여 B3LYP/cc-pVTZ 수준에서 조화진동주파수

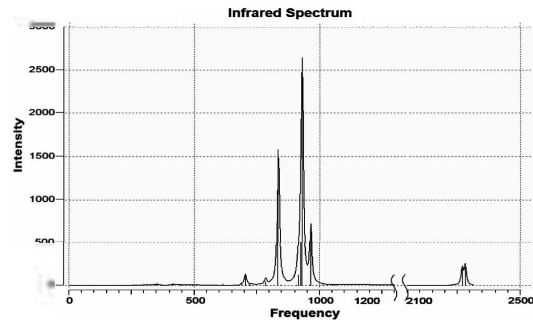


Fig. 3. Harmonic vibrational frequencies(in cm⁻¹) and infrared intensities (in km/mol) of H₂Si₆O₆ at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

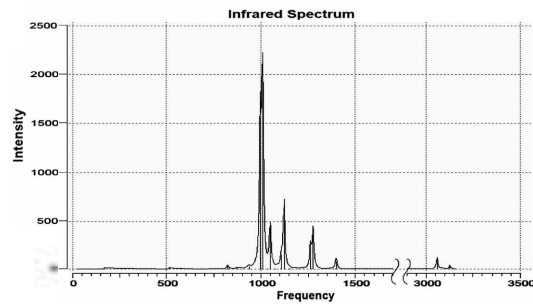


Fig. 4. Harmonic vibrational frequencies(in cm⁻¹) and infrared intensities (in km/mol) of H₂C₆O₆ at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

를 계산한 결과 모두 실수값을 나타내어 안정된 최저 에너지(true minimum) 구조인 것을 확인하였다. 계산 결과 가운데 가장 큰 소중합체인 H₂Si₆O₆과 H₂C₆O₆에 대한 조화진동수를 피크(peak)의 세기(intensity)를 고려하여 Fig. 3과 4에 나타내었다. H₂Si₆O₆의 조화진동수를 살펴보면, 2250 cm⁻¹ 근처에서 Si-H 스트레칭 모드(stretching mode)가 관측될 것으로 예측되고, 1000 cm⁻¹ 근처에서 SiH₂ 벤딩 모드(bending mode)가 강한 피크로 그리고 900 cm⁻¹ 근처에서 Si-O 스트레칭 보드가 역시 강한 피크로 관측될 것으로 예측된다. 영점 진동 에너지는 B3LYP/cc-pVTZ 수준에서 55.3 kcal/mol로 계산 되었다. H₂C₆O₆의 조화진동수를 살펴보면, 3000 cm⁻¹ 근처에서 C-H 스트레칭 모드가 관측될 것으로 예측되고, 1400 cm⁻¹ 근처에서 CH₂ 벤딩 모드, 1000 cm⁻¹과 1200 cm⁻¹에서는 C-O 스트레칭 모드가 강한 피크로 관측될 것으로 예측할 수 있다. 고리의 뒤틀림 모드(torsional mode)는 200-300 cm⁻¹에서 매우 약한 피크로 관찰이 어려울 것으로 예측된다. 영

Table 5. Absolute (in hartree) and relative energies (in kcal/mol) for $H_2(X_{n-1}O_{2n})H_2$ ($X=C$ or Si , $n=1-5$) at various levels of theory

	H_2SiO	$H_2Si_2O_2(\Delta E)^a$	SiO_2	$H_2Si_3O_4(\Delta E)^b$	$H_2Si_4O_6(\Delta E)^b$	$H_2Si_5O_8(\Delta E)^b$	$H_2Si_6O_{10}(\Delta E)^b$
B3LYP/DZ	-365.858008	-731.856815 (-88.4)	-439.877862	-1171.874656 (-87.8)	-1611.886670 (-84.2)	-2051.897460 (-83.4)	-2491.907602 (-83.0)
B3LYP/cc-pVDZ	-365.910302	-731.985069 (-103.2)	-439.946315	-1172.093044 (-101.4)	-1612.197202 (-99.0)	-2052.300896 (-98.8)	-2492.404329 (-98.6)
B3LYP/cc-pVTZ	-365.965772	-732.100999 (-106.3)	-440.033877	-1172.302939 (-105.5)	-1612.501741 (-103.5)	-2052.700122 (-103.2)	-2492.898285 (-103.1)
	H_2CO	$H_2C_2O_2(\Delta E)^a$	CO_2	$H_2C_3O_4(\Delta E)^b$	$H_2C_4O_6(\Delta E)^b$	$H_2C_5O_8(\Delta E)^b$	$H_2C_6O_{10}(\Delta E)^b$
B3LYP/DZ	-114.484124	-228.964869 (2.1)	-188.541219	-417.463363 (26.8)	-605.948795 (35.0)	-794.433106 (35.7)	-982.916403 (36.3)
B3LYP/cc-pVDZ	-114.507641	-229.013608 (1.1)	-188.598469	-417.571123 (25.7)	-606.118637 (32.0)	-794.665717 (32.2)	-983.212233 (32.6)
B3LYP/cc-pVTZ	-114.549408	-229.092783 (3.8)	-188.660568	-417.706119 (29.6)	-606.309558 (35.8)	-794.912566 (36.1)	-983.515005 (36.5)

^aDimerization energies(ΔE): $\Delta E = E(H_2Si_2O_2) - \{2 \times E(H_2SiO)\}$.

^bRelative energies(ΔE) per XO_2 ($X=Si$ or C) repeat unit of the oligomers with respect to the free XO_2 monomer (Ex.) $H_2Si_3O_4$ (ΔE) = $E(H_2Si_3O_4) - \{E(H_2Si_2O_2) + E(SiO_2)\}$

점 진동 에너지는 B3LYP/cc-pVTZ 수준에서 77.1 kcal/mol로 계산 되었다. 고리의 뒤틀림에 대한 진동주파수가 매우 작은 것은 4각형 평면구조의 열역학적 불안정성 때문으로 생각된다.

절대에너지 및 중합에너지

Table 5에는 $H_2(X_{n-1}O_{2n})H_2$ ($X=C$ 또는 Si , $n=1-5$)에 대한 절대에너지 및 단량체(XO_2 , $X=Si$ 또는 C)의 증가에 따른 중합에너지를 여러 이론 수준에서 계산하여 그 결과를 나열하였다. 이중합체($H_2X_2O_2$)의 중합에너지(E)는 이중합체가 두 단량체(monomer)로 해리될 때 이 단량체들의 에너지 합과 이중합체의 에너지 값의 차이로 구하였으며, 삼중합체 이상의 중합에너지는 XO_2 ($X=Si$ or C) 단량체의 증가에 따른 결합에너지로서 다음과 같이 계산하였다. 즉 예를 들어 $H_2Si_3O_4$ 의 경우 상대에너지는 $\Delta E = E(H_2Si_3O_4) - \{E(H_2Si_2O_2) + E(SiO_2)\}$ 로 구할 수 있다. $H_2Si_2O_2$ 의 중합에너지는 B3LYP/cc-pVTZ 수준에서 -106.3 kcal/mol로 계산되었는데 이는 CCSD(T)/cc-pVTZ 수준에서 계산된 -107.0 kcal/mol과 잘 일치하는 결과로서 이 수준에서의 상대에너지의 신뢰도를 매우 높다고 하겠다.¹⁵ 한편 삼중합체 이상에서 SiO_2 단량체의 증가에 따른 중합에너지는 $n=2$ 일 때 -105.5 kcal/mol에서 $n=5$ 일 때 -103.1 kcal/mol로 크게 변하지 않는 것으로 계산되었다. 이는 중합반응이 매우 큰 발열반응이며, 단량체에서 두 개의 $Si=O$ 이중결합 보다 고리에서 4개의 단일결합이 열역학적으로 더 안정하다는 것을 의미하

며, 결국 안정한 고중합체의 가능성을 나타낸다. 이와 같이 소중합체에서 단량체(SiO_2)의 증가에 따른 열역학적인 안정화 추세는 고분자로서의 가능성을 보여주며, 실제로 $H_2(SiO_2)_nSiH_2$ 고중합체 화합물에 대한 가능성은 오래 전에 제안된 바가 있으나 아직 실험적으로 관찰되어지지는 않고 있다.³

$H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$ 의 중합에너지는 B3LYP/cc-pVTZ 수준에서 3.8 kcal/mol로 계산되었는데 이는 약한 흡열반응으로서 결국 단량체에서 두 개의 $C=O$ 이중결합이 고리에서 4개의 단일결합보다 열역학적으로 더 안정하다는 것을 의미한다. 삼중합체 이상에서 CO_2 단량체의 증가에 따른 중합에너지는 $n=2$ 일 때 29.6 kcal/mol에서 $n=5$ 일 때 36.5 kcal/mol로 약간씩 증가하는 것으로 예측되었다. 이는 흡열반응으로서 단량체가 증가할수록 분자 구조의 열역학적 안정성이 떨어지는 것을 의미하며, 따라서 $H_2(C_{n-1}O_{2n})H_2$ 의 경우에는 고분자로서의 가능성이 매우 낮다고 하겠다.

결론

본 연구는 $[H_2(X_{n-1}O_{2n})H_2]$, ($X=Si$ or C , $n=1-5$)의 분자 구조, 진동주파수 그리고 에너지를 계산하여 열역학적 안정성과 분자 분광학적 성질 또 중합에너지를 계산하여 고분자로서의 가능성을 조사하였다. 이를 위해 범 밀도 함수론(DFT)적은 방법을 이용하여 분자 구조를 최적화 하였으며, 에너지 및 조화진동수를

계산하였다. 그 결과 조화진동수에서 모두 양의 값을 나타내었기 때문에 연구에 사용된 모든 화합물들이 열역학적으로 안정한 최소에너지(true minimum) 구조임을 확인할 수 있었고, 분자 구조를 보면 모두 고리 형태의 평면구조를 가지며, 하나의 평면 구조에 다른 하나의 평면 구조가 90°의 회전각을 가지고 결합된, 즉 선형 결합(Si...Si...Si의 각이 180°)을 갖는 구조로 확인되었다. H₂(Si_{n-1}O_{2n})H₂와 H₂(C_{n-1}O_{2n})H₂의 결과를 종합적으로 정리해 보면 링이 하나씩 증가할 때마다 결합길이의 변화량은 점점 작아지며 결합각은 거의 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향성으로 보아 분자량이 매우 큰 고중합체가 되더라도 링 5개의 분자구조에서 크게 다르지 않을 것으로 예상된다.

한편 이상적인 기체 상태 하(0 K)에서의 증합 에너지를 보았을 때, H₂(C_{n-1}O_{2n})H₂의 경우 증합반응이 흡열반응으로서 단량체가 하나씩 증가할 때 마다 점점 더 불안정한 상태의 구조인 것으로 확인되었으나, H₂(Si_{n-1}O_{2n})H₂의 경우에는 매우 큰 발열반응으로서 단량체에서 두 개의 Si=O 이중결합 보다 고리에서 4개의 단일결합이 열역학적으로 더 안정하게 됨으로서 고분자로서의 가능성이 크다는 것이 확인되었다. 일반적으로 고체 SiO₂의 격자 구조는 널리 알려져 있으며 반도체나 광학 응용물질로 많이 활용되고 있다. 하지만 CO₂의 격자 구조에 대해서는 1999년 이론 계산에 의하여 높은 압력 하에서의 존재 가능성을 제시하였다.²³ 이와 같이 여러 조건하에서 다양한 형태의 구조가 예측되며, 새로운 형태의 Silicon oxide 고분자 물질이 실험적으로 합성될 수 있다면 이는 반도체 및 광학분야의 응용 면에서 매우 유용할 것으로 기대된다.

본 연구는 2005년도 정부(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사를 드립니다(KRF-2005-041-C00212).

인용문헌

- Zharinova, E. V.; Voloshin, A. I.; Kazakov, V. P., *J. Mol. Liquids*, **2001**, *91*, 237.
- Adam, W.; Baader, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 410.
- Fink, M. J.; Haller, K. J.; West, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 822.
- Michalczyk, M. J.; Fink, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J., *Organometallics*, **1986**, *5*, 531.
- Tamas, J.; Gomory, A.; Besenyi, I.; Nefedov, O. M.; Khabashesku, V. N.; Kerzina, Z. A.; Maltsev, A. K., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *349*, 37.
- Tamas, J.; Gomory, A.; Besenyi, I.; Khabashesku, V. N.; Kerzina, Z. A.; Kagramanov, N. D.; Bragilevsky, I. O., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *387*, 147.
- Dewar, M. J. S.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *102*, 439.
- Skoncke, P. N.; Fogarasi G.; Boggs, F. E., *J. Mol. Struct.*, **1980**, *62*, 259.
- Kudo, T.; Nagase, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2589.
- Kumar, P. N. V. P.; Wang, D.-X.; Lan, B.; Albright, T. A.; Jemmis, E. D., *J. Mol. Struct.*, **1989**, *194*, 183.
- Grev, R. S.; Schaefer, H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6577.
- Liang, C.; Allen, L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1878.
- Ma, J.; Inagaki, S., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 8989.
- Frappier, G.; Saillard, J. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5367.
- Choi, K.-S.; Kim, H.-Y.; Kim, S.-J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26*, 119.
- Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- Huzinaga, S., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1293.
- Dunning, Jr., T. H., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007.
Woon, D. E.; Dunning, Jr. T. H., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1358.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. 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-Laham, 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 03, Revision A; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**.
- Bogey, M.; Delcroix, B.; Walters, A.; Guillemin, J.-C., *J. Molecular Spectroscopy*, **1996**, *175*, 421.
- Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M., *Introduction to Organic Chemistry*; Macmillan Pub., New York, U.S.A., **1992**.
- Serra, S.; Cavazzoni, C.; Chiarotti, G. L.; Scandolo, S.; Tosatti, E., *Science*, **1999**, *284*, 788.