

2-Fluorocyclopropanemethanol과 2-Chlorocyclopropanemethanol의 분자 내 수소결합 가능성에 대한 이론연구

권민경 · 성은모*

충북대학교 화학교육과

(접수 2010. 4. 28; 수정 2010. 5. 20; 게재확정 2010. 5. 25)

Intramolecular Hydrogen Bonding in 2-Fluorocyclopropanemethanol and 2-Chlorocyclopropanemethanol as Studied by ab Initio Calculation

Min-Kyeong Kwon and Eun-Mo Sung*

Department of Chemical Education, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received April 28, 2010; Revised May 20, 2010; Accepted May 25, 2010)

요약. 분자 내 수소결합 가능성을 가지고 있는 2-fluorocyclopropanemethanol과 2-chlorocyclopropanemethanol에 대하여 MP2/6-311++G(d,p) 방법과 B3LYP/6-311++G(d,p) 방법으로 최적화 계산을 수행하였다. 두 분자 모두 가장 안정한 conformer에서 O-H의 수소가 F나 Cl을 향하고 있어 수소결합 가능성을 보이는 하나 H...F, H...Cl 거리가 van der Waals radii보다 커서 강한 수소결합이라 보기 힘들고 두 번째 안정한 conformer의 경우가 가까운 H...F, H...Cl 거리를 보이며 더 강한 수소결합 가능성을 보였다. 그러나 에너지가 5 ~ 7 kJ 더 높게 나타났다. Methanol group과 F나 Cl이 서로 반대 방향을 향할 때 일반적으로 안정하나 앞의 가장 안정한 conformer보다는 에너지가 높다.

주제어: 2-Fluorocyclopropanemethanol, 2-Chlorocyclopropanemethanol, 분자 내 수소결합

ABSTRACT. 2-Fluorocyclopropanemethanol and 2-chlorocyclopropanemethanol have been studied with MP2 and B3LYP methods with 6-311++G(d,p) basis set. The optimized structures show several stable conformers. The most stable conformer show the possibility of intramolecular hydrogen bonding, but the distance between H...F, or H...Cl is longer than van der Waals radii and it may not be strong covalent bonding. Rather the second stable conformer has optimum structure for intramolecular hydrogen bonding but the energy of the conformer is 5 ~ 7 kJ higher than the most stable conformer. When the methanol group and the F or Cl atom have opposite direction, the conformers are less stable than the most stable conformer.

Keywords: 2-Fluorocyclopropanemethanol, 2-Chlorocyclopropanemethanol, Intramolecular hydrogen bonding

서론

작은 분자들의 분자 내 수소결합이 분자구조에 미치는 영향에 대한 연구는 오랫동안 이어져왔다.¹⁻⁷ 그 중에서 cyclopropyl ring을 포함하는 작은 분자들의 경우 이 ring의 가장자리에 있는 유사 π 전자가 수소결합에 기여할 수도 있다는 주장들이 제기되어 왔다.^{8,9}

Oki 등¹⁰에 의한 cyclopropylcarbinol에 대한 IR 연구에서 OH group과 cyclopropane ring 사이의 상호작용에 의해 안정한 구조가 결정된다고 보고하였다. Cyclopropylmethanol에 대한 진동 스펙트럼 연구에서 Badawi 등¹¹은 이 분자의 안정한 형태가 ring과 methanol을 이어주는 C-C 결합을 중심으로 CO를 회전시키는 각과 C-O 결합을 중심으로 OH를 회전시

키는 각이 각각 *gauche-gauche* 일 때 가장 안정하다고 연구 결과에서 밝히고 있으며 이것도 ring과 OH group의 상호작용을 나타내고 있다. 또한 cyclopropylethanol¹²과 trans-2-methylcyclopropanemethanol¹³의 microwave 연구에서도 이러한 사실들을 확인하였다.

Trans-2-methylcyclopropanemethanol의 경우 안정한 구조에서 methyl group과 OH group이 서로 멀리 떨어져 있으며 OH group 수소와 ring의 유사 π 전자와의 분자 내 수소결합으로 안정화되어 있다고 microwave 연구에서 밝히고 있으며, 이 사실은 6-31G** basis set을 사용한 ab initio 계산에서도 확인되었다.

그러나 그 후 Møllendal 등¹⁴의 dicyclopropylketimine에 대한 microwave 스펙트럼 연구와 B3LYP/6-31G**, MP2/

6-311++G**등을 이용한 이론 계산 연구에서 보면 가장 안정한 형태의 구조에서는 분자 내 수소결합은 존재하지 않으며 이 보다 2.8 kJ/mol 정도 에너지가 높은 약간 불안정한 형태에서 그 가능성이 있다고 보고되어 있다.

1-Ethenylcyclopropan-1-ol의 microwave spectrum 연구¹⁵에서 나타난 분자구조는 ethenyl group의 C=C와 C-O가 syn 형태를 갖고 H-O-C-C는 gauche 형태로 나타났으며 OH group의 수소 원자와 C=C group의 π 전자 사이의 수소결합이 이 분자의 안정성에 기여한다고 보고 있다. 이 구조보다 4.9 kJ/mol 높은 그 다음 안정한 상태의 구조에서도 이 분자 내 수소결합의 가능성이 있음을 확인하였다. 그러나 이 분자의 경우는 OH group과 cyclopropyl ring과의 상호작용은 확인되지 않았다. 이와 비슷한 1-amino-1-ethenylcyclopropane의 경우도 가장 안정한 분자구조는 C=C와 C-N group이 syn 형태를 갖고 amino group의 수소 원자와 C=C 이중결합의 π 전자 사이에 약한 분자 내 수소결합을 하고있다고 보고하였다.¹⁶

Cyclopropyl ring에 불소 원자가 치환된 경우 위의 화합물들과는 다른 가능성을 보여주고 있다. 분자 내 수소결합에서 cyclopropyl ring의 유사 π 전자와 불소 원자가 두 가지 가능한 acceptor로 작용할 수 있기 때문이다.

1-fluorocyclopropanemethanol¹⁷의 경우 가장 안정한 형태의 분자 구조에서 cyclopropyl ring의 유사 π 전자와의 분자 내 수소결합 가능성은 보이지 않고 불소 원자와 OH group의 수소 원자 사이에 분자 내 수소결합이 가능하다고 보고하였다. 그러나 이 경우도 F 원자와 OH group의 H 원자 사이의 거리가 2.51 Å으로 van der Waals radii 2.55 Å과 거의 비슷하고 F...H-O 가 이루는 각이 180°와는 거리가 먼 103.7°를 보인다. 이것은 이상적인 수소결합이라 보기 힘들다. H...F가 비교적 멀리 떨어져 있고 F...H-O가 이루는 각도 비선형인 점으로 보아 이 수소결합에는 공유결합성이 매우 약하다고 볼 수 있다. 이 경우 큰 극성을 가지는 C-F 결합과 O-H 결합이 거의 평형을 이루고 있고 따라서 이 두 결합의 bond dipole이 서로 반대 방향을 향하고 있어 정전기적 인력이 이 구조의 안정성에 중요한 요소로 작용하고 있다고 보고하였다. 이 구조는 두 번째 안정한 구조보다 4 kJ/mol 더 안정한 것으로 나타났다.

1-Fluorocyclopropanecarboxylic acid의 경우 microwave study와 양자계산에 의한 결과를 보면 4가지 안정한 구조를

찾을 수 있다고 보고하였다.¹⁸ 이 중 가장 낮은 에너지를 갖는 구조에서는 분자 내 수소결합을 볼 수 없었고 이보다 5.0 kJ/mol 높은 세 번째 안정한 구조에서 분자 내 수소결합의 가능성을 찾을 수 있었다. 이 경우 F...H 거리는 2.03 Å로 수소와 불소의 van der Waals 반경의 합인 2.60 Å보다 훨씬 짧게 나타났다. 따라서 이 수소결합의 경우 공유 결합력이 중요하게 나타남을 알 수 있다. 그러나 F...H-O 가 이루는 각이 118.8°로 이상적인 수소결합에서 보이는 선형 구조와는 많이 어긋남을 볼 수 있었다. C-F 결합과 O-H 결합의 bond dipole에 의한 정전기적 인력이 이 수소결합에 중요하게 작용한다고 하였으며 이 수소 결합력을 약 15 kJ/mol 정도로 보고하였다.

앞의 두 연구에서는 cyclopropyl ring의 유사 π 전자와 H원자 사이의 수소결합 가능성은 보이지 않았다. 가장 안정한 구조에서 O-H의 H원자는 cyclopropyl ring을 향하지 않고 ring에서 먼 쪽을 향하고 있었다.

본 연구에서는 2-fluorocyclopropanemethanol과 2-chlorocyclopropanemethanol에서 F 원자나 Cl 원자가 O-H의 H원자와 수소결합 가능성이 있는지 그 구조적 안정성에 대하여 양자 계산을 해 보고자 한다. Cyclopropane의 1 위치에 methanol이 치환되어 있고 2 위치에 F 원자나 Cl 원자가 치환되어 있어 구조적으로 안정된 수소결합을 이를 가능성을 볼 수 있고 cyclopropyl ring과의 상호작용에 대해서도 관찰할 수 있으리라 본다.

계산 및 결과

모든 계산은 Gaussian 03 program¹⁹을 이용하여 MP2/6-311++G(d,p) 방법과 B3LYP/6-311++G(d,p) 방법으로 계산하였다.

2-Fluorocyclopropanemethanol

2-fluorocyclopropanemethanol의 구조에 대한 최적화를 시키기 위하여 우선 불소의 위치를 고정시키고 안정한 구조를 찾았다. 먼저 불소를 methanol과 같은 방향으로 향하게 하고 6-31g* basis set과 6-311++G(d,p)를 사용하여 구조의 최적화를 시킨 결과 다음 Table 1과 같이 다섯 개의 안정한 구조가 나타났다. 이들 다섯 conformer를 Fig. 1에 나타내었다. 각 원자들에 붙인 번호는 conformer I에 표시하였고 이 번호에

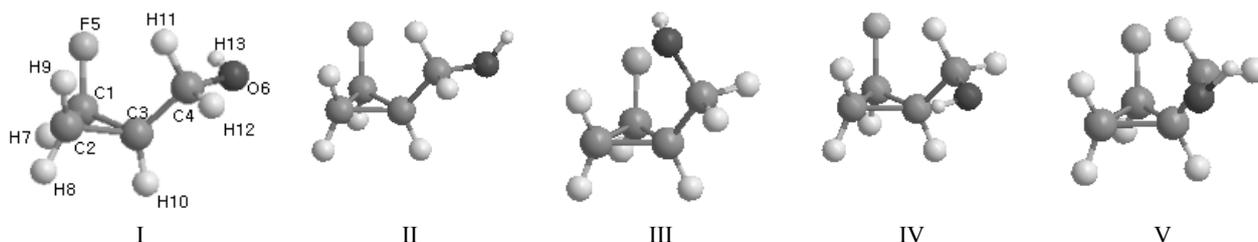


Fig. 1. The stable conformers of 2-fluorocyclopropanemethanol(I).

Table 1. The optimized structures of 2-fluorocyclopropanemethanol(I)^a in the MP2/6-311++G(d,p) calculations.

	Conformer				
	I ^b	II	III	IV	V
Bond length (Å)					
C1-C2	1.492	1.495	1.494	1.493	1.491
C1-C3	1.496	1.495	1.494	1.496	1.499
C2-C3	1.528	1.526	1.523	1.532	1.526
C3-C4	1.509	1.501	1.521	1.507	1.501
C1-F5	1.383	1.376	1.387	1.377	1.379
C4-O6	1.423	1.427	1.418	1.426	1.429
C1-H7	1.083	1.083	1.083	1.084	1.084
C2-H8	1.085	1.085	1.084	1.086	1.085
C2-H9	1.084	1.084	1.084	1.084	1.084
C3-H10	1.086	1.086	1.088	1.087	1.086
C4-H11	1.097	1.096	1.099	1.096	1.096
C4-H12	1.092	1.098	1.093	1.092	1.098
O6-H13	0.962	0.961	0.962	0.962	0.962
Bond angle (deg)					
C1-C3-C4	118.5	119.8	121.3	121.0	120.1
C2-C3-C4	118.8	119.0	120.1	118.4	118.2
C2-C1-F5	117.2	116.6	117.6	117.1	117.5
C3-C1-F5	116.8	117.6	117.4	117.9	118.0
C3-C4-O6	111.9	107.3	114.4	111.5	107.4
C2-C1-H7	121.0	121.0	121.0	120.6	120.8
C1-C2-H8	115.9	115.5	115.9	115.2	116.1
C1-C2-H9	118.6	119.1	118.4	118.9	118.9
C1-C3-H10	116.1	116.2	115.3	115.9	116.2
C3-C4-H11	109.7	109.5	108.9	109.8	107.4
C3-C4-H12	109.9	109.4	108.7	110.4	109.6
C4-O6-H13	106.2	107.4	106.9	106.4	107.2
Dihedral angle (deg) ^c					
C1-C3-C4-O6	-78.1	-88.2	47.1	151.4	146.3
C2-C3-C4-O6	-146.5	-157.4	-23.2	82.3	77.6
F5-C1-C3-C4	-0.3	-1.1	-0.7	0.7	0.9
H7-C1-C3-C4	140.7	140.9	140.3	142.4	142.1
H8-C2-C3-C4	1.7	4.0	4.2	5.8	3.3
H9-C2-C3-C4	-144.5	-142.1	-141.8	-141.0	-141.8
H10-C3-C4-O6	66.0	57.0	-169.0	-61.6	-67.4
C1-C3-C4-H11	45.5	32.4	-77.6	27.6	25.5
C1-C3-C4-H12	164.5	151.6	165.0	-91.6	-93.5
C3-C4-O6-H13	64.0	176.5	-64.3	-55.0	177.9
Energy (a.u.)					
	-330.88584	-330.88321	-330.88396	-330.88391	-330.88316
ΔE (kJ/mol)					
	0.0	6.9	4.9	5.1	7.0

^aIn this molecule the methanol group and F-atom are in same direction. ^bAtom numbering as given in Fig. 1. ^cClock-wise orientation of dihedral angle is defined to be positive.

따라 구조를 나타내었다. 가장 안정한 구조인 conformer I은 C1-C3에 대한 C4-O6 이면각이 -78.1° 로 cyclopropyl ring위에 C4-O6가 위치하지 않고 옆으로 비껴있다. 이 conformer I에서 O-H결합을 C4-O6결합을 중심으로 회전시켰을 때 이면각, C3-C4-O6-H13이 64.0° 로 불소를 향하고 있어 수소결합 가능성을 보이거나 실제로 O-H...F의 H...F 거리가 2.610 \AA 으로 H(1.2 \AA)와 F(1.35 \AA)의 van der Waals radii를 합친 2.55 \AA ²⁰보다 길어 가능성이 약해 보인다. 그러나 C4-O6가 C1-C3에

대하여 비슷한 이면각을 가지면서 O-H가 C3-C4와 trans 위치에 있는 conformer II의 경우 conformer I보다 훨씬 불안정한 것으로 보아 conformer I은 불소나 또는 cyclopropyl ring과 어떤 상호작용을 하는 것으로 보인다. 1-Fluorocyclopropanemethanol¹⁷의 경우도 가장 안정한 conformer에서 O-H...F의 H...F거리가 멀고 O-H...F가 이루는 각이 수소결합에 적합하지 않아 분자 내 수소결합으로 설명하기에는 무리가 있음을 보고한바 있다. 가장 분자 내 수소결합 가능성이 큰 conformer

Table 2. The optimized structures of 2-fluorocyclopropanemethanol(I) in the B3LYP/6-311++G(d,p) calculations.

	Conformer				
	I	II	III	IV	V
Bond length (Å)					
C1-C2	1.490	1.493	1.492	1.491	1.489
C1-C3	1.497	1.496	1.494	1.496	1.498
C2-C3	1.526	1.524	1.521	1.530	1.524
C3-C4	1.513	1.504	1.525	1.511	1.504
C1-F5	1.390	1.384	1.398	1.386	1.388
C4-O6	1.426	1.430	1.420	1.428	1.432
C1-H7	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083
C2-H8	1.084	1.084	1.084	1.085	1.084
C2-H9	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083
C3-H10	1.086	1.086	1.087	1.086	1.086
C4-H11	1.096	1.096	1.098	1.096	1.096
C4-H12	1.092	1.099	1.093	1.092	1.098
O6-H13	0.963	0.962	0.964	0.963	0.962
Bond angle (deg)					
C1-C3-C4	120.0	121.0	121.7	121.3	120.7
C2-C3-C4	119.5	119.9	120.8	119.7	119.6
C2-C1-F5	117.4	116.8	117.7	117.2	117.6
C3-C1-F5	117.4	117.9	117.5	118.1	118.2
C3-C4-O6	112.5	107.7	114.8	112.2	108.0
C2-C1-H7	121.4	121.5	121.6	121.2	121.4
C1-C2-H8	116.2	115.9	116.2	115.7	116.4
C1-C2-H9	118.8	119.2	118.6	119.0	119.0
C1-C3-H10	115.6	115.7	115.2	115.5	115.7
C3-C4-H11	110.2	110.0	109.0	110.3	110.1
C3-C4-H12	109.8	109.4	108.8	110.2	109.5
C4-O6-H13	108.0	108.8	108.3	108.3	108.5
Dihedral angle (deg)					
C1-C3-C4-O6	-81.8	-91.3	46.7	153.7	150.0
C2-C3-C4-O6	-150.9	-161.3	-24.0	83.9	80.5
F5-C1-C3-C4	-0.6	-1.7	-1.3	-0.6	-0.5
H7-C1-C3-C4	140.1	139.8	139.2	140.4	140.1
H8-C2-C3-C4	3.1	4.9	4.2	5.4	3.4
H9-C2-C3-C4	-142.8	-141.0	-141.5	-141.1	-141.7
H10-C3-C4-O6	62.3	53.4	-170.0	-60.7	-64.9
C1-C3-C4-H11	42.4	29.7	-78.2	29.3	29.7
C1-C3-C4-H12	160.9	148.6	164.9	-89.4	-89.8
C3-C4-O6-H13	66.5	176.1	-63.8	-59.3	177.7
Energy (a.u)					
	-331.76202	-331.75934	-331.76052	-331.76021	-331.75939
ΔE (kJ/mol)					
	0.0	7.0	3.9	4.8	6.9

III의 경우 C1-C3-C4-O6 이면각이 47.1°로 cyclopropyl ring 위에 C4-O6가 존재하며 O-H는 불소를 향하고 있다. O-H...F의 H...F 거리가 2.14 Å으로 위의 van der Waals radii 보다 훨씬 짧고 F5...H13-O6 가 이루는 각이 128.0° 정도로 이상적인 각인 180°와는 거리가 있지만 그리 나쁘지 않으나 conformer I에 비해 에너지는 4.9 kJ/mol이나 높아 수소결합이 분자의 안정화에 크게 기여하지 못하는 것 같다.

Conformer IV와 V는 C1-C3-C4-O6 이면각이 각각 151.4°, 146.3°로 C4-O6 결합이 가장 cyclopropyl ring에서 멀리 떨어져 있는 형태이다. 그러나 C3-C4-O6-H13 이면각이 거의 180°

로 trans 구조를 이루는 conformer V보다 이면각이 -55.0°인 conformer IV가 더 안정한 형태로 나타났고 이 구조 역시 O-H가 ring을 향하고 있어 cyclopropyl ring의 유사π 전자와의 상호작용이 아닌가 추측된다. B3LYP/6-311++G(d,p) 계산으로 같은 최적화 계산을 한 결과 Table 2와 같은 결과를 얻었고 이것은 앞의 MP2 계산과 별로 다르지 않으나 conformer III와 IV가 좀더 안정한 에너지를 갖는 것으로 나타났다.

앞의 계산에서는 분자의 methanol group과 불소 원자를 같은 방향에 두고 안정한 conformation을 찾았으나 이 두 커다란 group을 서로 반대 방향으로 향하게 했을 때 더 안정할 수

Table 3. The optimized structures of 2-fluorocyclopropanemethanol(II)^a in the MP2 and B3LYP calculations with 6-311++G(d,p) basis set.

	Conformer					
	I		II		III	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
Bond length (Å)						
C1-C2	1.493	1.491	1.493	1.491	1.495	1.494
C1-C3	1.495	1.496	1.491	1.491	1.491	1.491
C2-C3	1.526	1.525	1.532	1.530	1.525	1.524
C3-C4	1.505	1.510	1.505	1.509	1.506	1.510
C1-F5	1.375	1.383	1.374	1.383	1.379	1.388
C4-O6	1.424	1.426	1.424	1.426	1.428	1.430
Bond angle (deg)						
C1-C3-C4	119.5	120.5	120.5	120.9	120.8	121.6
C2-C3-C4	120.2	120.9	119.5	120.9	121.0	122.2
C2-C1-F5	117.4	117.7	117.3	117.7	117.3	117.6
C3-C1-F5	117.7	117.8	117.4	117.6	117.0	117.2
C3-C4-O6	112.3	112.9	112.1	112.7	107.9	108.9
Dihedral angle (deg)						
C1-C3-C4-O6	-87.5	-88.4	150.2	153.1	35.2	35.6
C2-C3-C4-O6	-156.9	-158.5	80.7	82.8	-35.4	-35.8
F5-C1-C3-C4	142.5	141.8	143.7	141.8	141.8	140.5
C3-C4-O6-H13	52.5	55.2	-51.2	-54.9	-177.7	-179.6
Energy (a.u.)						
	-330.88506	-331.76141	-330.88498	-330.76126	-330.88490	-331.76077
ΔE (kJ/mol)						
	0.0	(0.0)	0.2	(0.4)	0.4	(1.7)

^aIn this molecule the methanol group and F-atom are in opposite direction.

있을 지를 검토하였다. 불소를 methanol과 반대 방향으로 향하게 하고 구조의 최적화를 시킨 결과 Table 3과 같이 나타났다. 이들 세 conformer를 Fig. 2에 나타내었다. 불소가 반대 방향에 있으면 수소결합 가능성은 없고 O-H의 방향은 C3-C4에 대하여 trans 위치를 갖게 될 것으로 예측하였으나 나타난 구조는 그렇지 않았다. 우선 가장 안정한 conformer I에서 C1-C3-C4-O6 이면각은 앞의 계산에서처럼 C4-O6 결합이 cyclopropyl ring을 벗어나 -87.5°에 있고 C3-C4-O6-H13 이면각은 놀랍게도 trans 구조를 갖는 180.0°가 아니고 52.5°의 각을 갖는다. 이것은 O-H가 cyclopropyl ring을 향하고 있는 구조다. conformer II에서도 마찬가지로 C4-O6 결합이 반대쪽으로 ring을 벗어나 있고 O6-H13 group은 ring을 향하고 있다. C3-C4-C4-O6 이면각이 35.2°인 conformer III에서만 O6-H13 group이 C4-C4와 trans 구조인 -177.7°의 이면각을 보여준

다. 두 group이 같은 방향을 향하고 있는 앞의 conformer들에 비하면 모든 conformer들의 에너지 차이가 별로 크지 않고 비슷한 에너지로 나타났다. 이것은 어떤 특정한 방향을 선호할 만큼 강한 상호작용이 존재하지 않음을 보여준다. 더욱 놀라운 것은 두 group의 크기로 보아서 서로 반대방향이 훨씬 안정할 수도 있을 것이나 실제로 제일 안정한 Table 1의 conformer I과 서로 반대 방향을 향하고 있는 Table 3의 conformer I 사이의 에너지 차이는 2.1 kJ이나 된다.

2-Chlorocyclopropanemethanol

불소보다 큰 염소를 치환시켰을 때 conformation에 어떤 영향을 줄 것인지 알아보기 위하여 C2에 염소가 치환된 2-chlorocyclopropanemethanol에 대한 계산을 하였다. 앞에서와 마찬가지로 MP2/6-311++G(d,p) 방법으로 최적화 계산을 하였

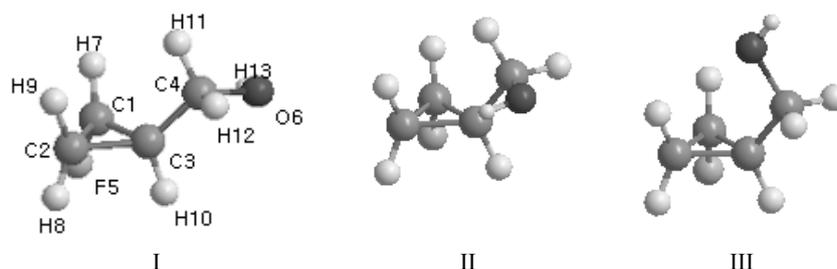
**Fig. 2.** The stable conformers of 2-fluorocyclopropanemethanol(II).

Table 4. The stable conformation of 2-chlorocyclopropanemethanol(I)^a in MP2 and B3LYP calculations with 6-311++G(d,p) basis set.

	Conformer					
	I		II		III	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
Bond length (Å)						
C1-C2	1.501	1.496	1.501	1.497	1.501	1.497
C1-C3	1.504	1.503	1.503	1.501	1.503	1.502
C2-C3	1.519	1.519	1.516	1.515	1.523	1.523
C3-C4	1.509	1.513	1.522	1.525	1.507	1.512
C1-C15	1.762	1.794	1.765	1.799	1.758	1.790
C4-O6	1.422	1.424	1.418	1.419	1.426	1.428
O6-H13	0.963	0.964	0.962	0.964	0.962	0.963
Bond angle (deg)						
C1-C3-C4	120.3	121.8	122.4	123.6	122.5	123.1
C2-C3-C4	119.6	120.1	120.8	121.1	119.2	120.3
C2-C1-C15	119.4	119.9	120.3	120.8	119.5	120.0
C3-C1-C15	119.8	120.6	120.0	121.0	120.8	121.5
C3-C4-O6	111.8	112.4	114.8	115.2	111.2	111.8
C4-O6-H13	106.1	108.0	106.7	108.5	106.5	108.4
Dihedral angle (deg)						
C1-C3-C4-O6	-78.7	-81.9	56.7	54.5	155.6	157.4
C2-C3-C4-O6	-148.6	-152.4	-14.8	-17.5	85.1	86.3
C15-C1-C3-C4	0.4	0.9	0.7	1.1	1.8	1.0
C3-C4-O6-H13	64.1	66.9	-67.7	-71.1	-56.2	-60.5
Energy (a.u.)	-690.87089	-692.11942	-690.86804	-692.11719	-690.86806	-692.11706
ΔE (kJ/mol)	0.0	(0.0)	7.5	(5.9)	7.4	(6.2)

^aIn this molecule the methanol group and Cl-atom are in same direction.

다. 먼저 염소와 methanol group이 같은 방향으로 향하게 하고 최적화 시켰다. 그 결과 Table 4와 같은 구조가 가장 안정한 구조로 나타났다. 가장 안정한 세 conformer만 나타낸 것으로 2-fluorocyclopropanemethanol과 비슷한 구조를 보인다. 이 세 conformer를 Fig. 3에 나타내었다. 염소가 치환된 경우 부피가 큰 두 group이 안정하기 어려울 것으로 생각했으나 에너지가 상당히 낮게 나타났다. 가장 안정한 conformer I의 경우 C1-C3-C4-O6 이면각이 -78.7°로 C4-O6가 cyclopropyl ring을 벗어나 있고 O-H가 ring 쪽을 향해 상호작용이 있을 것으로 보인다. 또한 O-H...Cl에서 H...Cl 거리가 2.79Å으로 H(1.2Å)와 Cl(1.80Å)의 van der Waals radii의 합인 3.0Å보다 훨씬 짧아 수소결합 가능성도 보인다. 2-fluorocyclopropanemethanol과 달리 conformer I이 더 수소결합 가능성을 보인다.

다는 것은 염소가 수소결합 가능성이 희박하다는 종전의 실험 사실들에서 벗어나 설명하기 쉽지 않다. 그 다음 안정한 conformer II는 불소의 경우와 같이 conformer I보다 더 수소결합 가능성을 보이는 구조인데 O-H...Cl의 H...Cl 거리가 2.53Å으로 짧게 나타났다. 그러나 에너지 차이는 7.5 kJ로 불소화합물 경우의 4.9 kJ보다 더 크게 나타나 안정성이 떨어진다. Conformer III은 conformer II와 비슷한 안정성을 보인다. O-H 결합이 C3-C4와 trans 위치에 있는 경우 오히려 앞의 conformation들 보다 불안정한 구조로 나타났다. Cl 원자가 불소원자보다 크기가 많이 크므로 methanol group과 반대로 있을 때 더 안정하지 않을가 하여 다시 두 group을 반대로 놓고 구조의 최적화를 시켰다. 그 결과 Table 5와 같은 결과를 얻었다. Conformer II와 III는 두 group이 같은 방향으로 있을

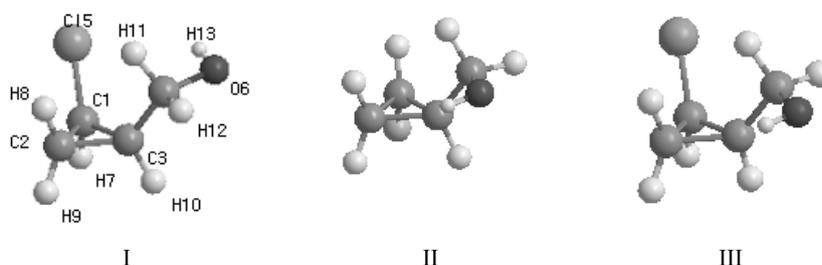
**Fig. 3.** The stable conformers of 2-chlorocyclopropanemethanol(I).

Table 5. The stable conformers of 2-chlorocyclopropanemethanol(II)^a in MP2 and B3LYP calculations with 6-311++G(d,p) basis set.

	Conformer					
	I		II		III	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
Bond length (Å)						
C1-C2	1.501	1.497	1.503	1.499	1.501	1.497
C1-C3	1.503	1.502	1.497	1.469	1.498	1.497
C2-C3	1.517	1.517	1.517	1.517	1.523	1.523
C3-C4	1.505	1.510	1.507	1.511	1.506	1.511
C1-Cl5	1.754	1.785	1.758	1.789	1.754	1.785
C4-O6	1.423	1.425	1.427	1.429	1.424	1.426
O6-H13	0.962	0.963	0.961	0.961	0.963	0.963
Bond angle (deg)						
C1-C3-C4	118.8	119.7	120.1	120.8	119.8	120.1
C2-C3-C4	120.3	120.9	121.0	122.2	119.4	120.9
C2-C1-Cl5	119.1	119.9	119.0	119.9	119.0	119.9
C3-C1-Cl5	119.3	120.0	118.8	119.5	119.1	119.9
C3-C4-O6	112.3	112.9	108.1	109.1	111.9	112.5
C4-O6-H13	106.8	108.6	107.5	109.0	106.5	108.4
Dihedral angle (deg)						
C1-C3-C4-O6	-86.0	-88.0	35.9	36.9	151.9	154.3
C2-C3-C4-O6	-115.6	-158.1	-34.9	-34.5	82.2	84.1
Cl5-C1-C3-C4	141.0	139.9	140.3	138.4	142.3	139.9
C3-C4-O6-H13	52.5	56.0	-179.2	-178.6	-52.6	-56.1
Energy (a.u.)						
	-690.86993	-692.11891	-690.86975	-692.11843	-690.86964	-692.11867
ΔE (kJ/mol)						
	0.0	(0.0)	0.47	(1.26)	0.76	(0.63)

^aIn this molecule the methanol group and Cl-atom are in opposite direction.

때보다 4.5 kJ 이상 차이를 보이며 더 안정한 것으로 나타났고 conformer I도 두 group이 같은 방향으로 있는 conformer II나 III보다 훨씬 안정하나 두 group이 같은 방향으로 있는 conformer I 보다는 에너지가 2.5 kJ 정도 높은 것으로 나타났다. 이것은 두 group이 같은 방향으로 있는 conformer I에서 염소 원자와 같이 큰 group의 입체 장애에 의한 에너지를 이길 수 있을 만큼 큰 안정화 에너지가 작용하고 있다는 것을 보여준다. 그러나 두 group이 반대로 있는 경우 대체로 에너지가 낮고 conformer들 사이의 에너지 차이가 크지 않음을 알 수 있다.

Table 6에는 가장 안정한 형태인 2-fluorocyclopropanemethanol(I)의 conformer I과 2-chlorocyclopropanemethanol(I)의 conformer I에 대한 rotational constants, dipole moments와 vibrational frequencies를 나타내었다. 이것은 B3LYP/6-311++G(d,p)로 계산한 결과이다.

결론

2-Fluorocyclopropanemethanol(FCPM)과 2-Chlorocyclopropanemethanol(CICPM)에 대한 안정한 구조를 알아본 결과 큰 group들 사이의 입체 장애나 group 사이의 반발력 등이 구조결정에 그리 큰 영향을 주지 못한다는 사실이 밝혀졌다. 두 분자 모두 가장 안정한 구조가 methanol group과 F 또는 Cl

이 같은 방향으로 향하고 methanol의 O-H결합과 F 또는 Cl이 서로 상호작용하는 그런 구조로 나타났다. FCPM의 경우 Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 가장 안정한 구조에서 안정화시키는 요인이 수소결합인지 아니면 cyclopropyl ring의 유사 π 전자와의 상호작용인지 확실치 않다. 1-Fluorocyclopropanemethanol¹⁷ 분자의 구조 연구에서도 가장 안정한 conformer의 경우 분자 내 수소결합으로 설명하기에는 석연치 않음을 설명하면서 C-F와 O-H결합이 거의 평형을 이루고 bond dipole이 거의 반대 방향을 향하고 있어 정전기적 인력이 우세할 수 있음을 예측하였다. 그러나 2-FCPM의 경우는 안정한 conformer에서 두 C-O와 O-H결합이 평형하지도 않고 그리 가깝게 존재하지 않으므로 이러한 bond dipole에 의한 인력으로 설명하기에는 무리가 있다.

분자 내 수소결합이 구조의 안정화에서 가장 중요한 요인이라면 conformer I보다는 III이 더 안정한 구조일 것으로 예측하였으나 계산결과는 큰 에너지 차이로 conformer I이 우세하였다. 1-Fluorocyclopropanecarboxylic acid¹⁸의 연구에서도 분자 내 수소결합 가능성을 보이는 conformer가 가장 안정한 conformer보다 5.1 kJ이나 더 높게 나타났다.

무엇보다 놀라운 것은 Cl과 같이 큰 원자의 경우도 methanol group과 Cl이 서로 반대 방향으로 향하는 것보다 같은 방향으로 향하는 conformer I이 더 안정하다는 것이다. 이 conformer

Table 6. Rotational constants, dipole moments and vibrational frequencies of the most stable conformers of 2-fluorocyclopropanemethanol (FCPM-I) and 2-chlorocyclopropanemethanol (CICPM-I).

	FCPM (I)	CICPM (I)
Rotational constants (GHz)		
A	5.61566	3.81338
B	2.79178	2.26293
C	2.15441	1.59579
Dipole moment components (Debye)		
μ_a	-1.8308	-0.8333
μ_b	-1.3150	2.1181
μ_c	-0.3924	0.1236
Vibrational frequencies (cm^{-1}) and intensities		
	3824[32], 3175[13], 3087[24]	3818[30], 3085[26]
	3022[37], 1481[14], 1426[44]	3021[33], 1427[44]
	1402[17], 1380[14], 1237[12]	1398[13], 1313[32]
	1218[22], 1134[38], 1066[42]	1238[11], 1154[17]
	1051[100], 1033[40], 990[17]	1065[18], 1053[106]
	942[14], 819[23], 756[17]	1022[23], 830[12]
	394[51], 358[79]	644[25], 430[20]
		374[91]

가 두 group이 서로 반대인 conformer보다 2.5 kJ/mol 더 낮다. 이 가장 안정한 conformer를 제외하고는 나머지는 모두 두 group이 서로 반대인 conformer들보다 에너지가 높다.

FCPM이나 CICPM 모두 methanol group과 F나 Cl 원자가 서로 반대 방향으로 향하는 conformer들 사이의 에너지 차이가 근소하게 나타남을 볼 수 있다. FCPM의 경우 에너지 차이는 0.2, 0.4 kJ 밖에 되지 않으며 CICPM의 경우도 0.5, 0.8 kJ로 낮게 나타났다. 이럴 경우 O-H와 F나 Cl, 두 group사이의 상호 작용이 없으므로 C-O결합이나 O-H결합의 상대적인 위치가 분자의 안정성에 그리 크게 작용하지 않는 것으로 보인다.

이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Wilson, E. B.; Smith, Z. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 257.
- Marstokk, K.-M.; Møllendahl, H. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 202.
- Marstokk, K.-M.; de Meijere, A.; Møllendahl, H.; Wagner-Gillen, K. *J. Mol. Struct.* **1999**, *509*, 1.
- Bakri, B.; Demaison, J.; Morgules, L.; Møllendahl, H. *J. Mol. Spectrosc.* **2001**, *208*, 92.
- Demaison, J.; Guillemin, J.-C.; Møllendahl, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3719.
- Møllendahl, H.; Demaison, J.; Gillemmin, J.-C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11481.
- Kozhushkov, S. I.; de Meijere, A.; Møllendahl, H. *Asian Chem. Lett.* **2003**, *7*, 61.
- Joris, L.; Schleyer, P. v. R.; Gleiter, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 327.
- Brooks, W. V. F.; Sastri, C. K. *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 530.
- Oki, M.; Iwamura, H.; Murayama, T.; Oka, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 1986.
- Badawi, H. M.; Abu-Zeid, M. E.; Yousef, Y. A. *J. Mol. Struct.* **1990**, *240*, 225.
- Marstokk, K.-M.; Møllendahl, H. *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1985**, *39*, 429.
- Marstokk, K.-M.; Møllendahl, H. *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 861.
- Songe, P.; Marstokk, K.-M.; Møllendahl, H.; Kolsaker, P. *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 291.
- Leonov, A.; Marstokk, K.-M.; de Meijere, A.; Møllendahl, H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4421.
- Wagner-Gillen, K.; Marstokk, K.-M.; de Meijere, A.; Møllendahl, H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2897.
- Møllendahl, H.; Leonov, A.; de Meijere, A. *J. Mol. Struct.* **2004**, *695-696*, 163.
- Møllendahl, H.; Leonov, A.; de Meijere, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6344.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, C.; Millam, J. M.; Lyengar, 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakzewski, A. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, 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. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian 03, revision B.03; Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 2003.
- Pauling, L. *The Nature of Chemical Bond*; Connell University Press: New York, 1960.