

Methyl fluoroperoxide와 fuoromethyl fluoroperoxides의 conformers와 isomers 구조에 대한 이론연구

이경민 · 성은모*

충북대학교 화학교육과

(접수 2011. 5. 4; 수정 2011. 5. 25; 게재확정 2011. 5. 26)

Computational Investigation of Isomeric and Conformer Structures of Methyl Fluoroperoxide and Fluoromethyl Fluoroperoxides

Kyoung-Min Lee and Eun-Mo Sung*

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

(Received May 4, 2011; Revised May 25, 2011; Accepted May 26, 2011)

요 약. Methyl hydro-peroxide의 methyl group과 O-H에 F를 치환 시킨 fluoromethyl fluoroperoxide($\text{CH}_n\text{F}_{3-n}\text{OOF}$)의 안정한 conformers와 isomers에 대하여 MP2/6-311G(d,p) 방법과 B3LYP/6-311++G(d,p) 방법으로 최적화 계산을 수행하였고 vibrational frequencies를 구하였다. CH_3OOF 와 CH_2FOOF , CHF_2OOF , CF_3OOF 분자 모두 가장 안정한 형태는 skew 구조로 나타났으며 CH_3OOH 와 비교할 때 대단히 짧은 O-O 결합길이를 갖는다. Trans, cis conformers의 경우 skew 형태보다 8-12 kcal/mol 정도 높은 에너지를 갖으며 O-O 결합길이는 훨씬 길어진다. CH_2FOOF , CHF_2OOF , CF_3OOF 분자들은 methyl group의 F에 의한 induction 효과로 짧은 C-O 결합길이를 갖고 O-F 결합길이는 길어지나 치환된 F 원자의 수에 따른 구조변화는 그리 크지 않다.

주제어: fluoromethyl fluoroperoxide, methyl fluoroperoxide, isomers of methyl fluoroperoxide

ABSTRACT. The ab initio calculations for fluoromethyl fluoroperoxides have been carried out using MP2/6-311G(d,p) and B3LYP/6-311++G(d,p) method. The structural optimizations were performed for several isomers and conformers of methyl fluoroperoxide, CH_3OOF and the vibrational frequencies were calculated. The most stable conformer of CH_3OOF is skew form and has fairly short O-O bond distance. The trans and cis conformers have 8-12 kcal/mol higher energies than skew form and the other isomers are very unstable. The structures of CH_2FOOF , CHF_2OOF and CF_3OOF are also optimized and vibrational frequencies were calculated. These molecules also have skew forms as the lowest energy conformers. The O-O bond distances are longer and C-O bond distances are shorter than CH_3OOF , but the structural parameters are almost independent of the number of fluorine atoms in methyl group.

Keywords: fluoromethyl fluoroperoxide, methyl fluoroperoxide, isomers of methyl fluoroperoxide

서 론

Peroxide는 O-O 결합의 특이한 성질로 인해 생화학이나 연소화학 등 여러 분야에서 폭 넓게 연구되어 왔다. 특히 hydrogen peroxide와 halogen peroxide는 환경문제의 중요성 때문에 많은 주의를 끌고 있으며 이중 대표적인 것들이 극지방에서의 오존층 파괴, 산성비 등으로 대기 오염문제와 관련되어 다루어지고 있다.¹⁻³ Alkyl hydroperoxide는 대기압 하에서는 비교적 안정하나 대류권에서는 침전에 의해 제거 되는 것으로 알려져 있고 이들 구조에 대한 특성이나 열역학적 특성은 연소화학에서 산화되는 경로를 이해하는 데 도움이 된다.⁴ 또한 대기화학

이나 생화학 분야의 여러 산화과정에 대한 연구에서도 그 자료는 많은 도움을 준다. 따라서 간단한 alkyl hydroperoxide의 구조적 특성이나 분광학적, 열역학적 특성이 많은 실험연구와 이론연구에 의해 밝혀졌다.⁵⁻¹² 연구가 이루어진 alkyl hydroperoxide의 alkyl group으로는 methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl, isobutyl sec-butyl¹³ 등이 있으며 이들 aliphatic chain의 길이나 가지달린 구조가 결합 에너지나 열역학적 안정성에 어떤 효과를 주는 가에 초점을 맞추고 있다.

그러나 이들 alkyl group에 halogen이 치환된 halogenated alkyl hydroperoxide의 치환에 의한 유도효과를 조사한 연구는 별로 많지 않다. 이들 중에서 실험적으로 알

려진 자료를 이용한 Knyazev *et al.*¹⁴의 연구가 있고 Sun *et al.*¹⁵은 CH₃OOH의 methyl group에 단계적으로 염소를 치환시킨 치환체에 대한 이론적 연구를 했으며 El-Taher¹⁶는 fluorinated methyl hydro-peroxides에 대해 연구를 하였다.

최근에 halogenated methyl hydro-peroxide, CH_nX_{3-n}OOH와 halomethyl haloperoxide isomer들, CH_{n+1}X_{2-n}OOX (X=F, Cl, Br, I)에 대하여 density functional theory와 ab initio electronic structure를 이용한 이론 연구가 보고되었다.¹⁷ 이 연구에서 hydro-peroxide의 열역학적 안정성과 이에 따른 안정한 구조를 찾았으며 치환된 isomeric haloperoxides의 구조적 변화를 조사하였다. 불소로 치환된 hydro-peroxide의 경우 ΔH_f가 감소하는 경향을 보였으나 좀 더 무거운 halogenated compound에서는 이런 경향이 일관되게 나타나지 않았음을 보여주었다. 그러나 methylic group에 치환되는 halogen atom에 따라 상대적 안정성이나 생성열의 크기에 꽤 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 이 연구에서는 각각의 치환체의 isomeric structure에 대한 연구는 다루지 못했고 이러한 연구로는 methyl chloroperoxide의 isomeric structure와 conformeric structure에 대한 연구가 Kosmas 등^{18,19}에 의해 보고 되었다. 이 연구에서는 CH₃OOCX의 구조적 isomer들, CH₃OOCX(skew, trans, cis), CH₃OClO, CH₃ClO₂ 등에 대하여 구조적 안정성과 isomerization barriers를 밝히고 이들 각각의 conformational isomer에 대한 에너지를 비교하였다. 이와 비슷한 연구로 methyl bromoperoxide의 isomers에 대한 양자역학적 계산 연구²⁰가 있으며 methyl iodoperoxide의 isomers 연구²¹도 Kosmas등에 의해 수행되었다. 이 연구에서는 CH₃OOI의 isomers에 대한 안정성 연구뿐 아니라 ICH₂OOH와 CH₂IOOH 그리고 CH₃OOI의 에너지를 비교하여 가장 안정한 형태가 ICH₂OOH로 CH₃OOI보다 25.7 kcal/mol나 더 낮다고 밝혔다.

Methyl chloroperoxide에서도 이와 같은 구조적 안정성을 보여 주었는데 ClCH₂OOH와 CH₃OOCX의 경우 ClCH₂OOH가 훨씬 짧은 C-O 결합길이를 갖으며 CH₃OOCX보다 낮은 에너지 상태로 나타났다. 이것은 halomethyl isomer에서 halogenated methylic group과 -OOH group과의 상호작용이 치환되지 않은 methyl group과 -OOX와의 상호작용에 비해 훨씬 강하게 작용하고 있음을 의미한다고 보고하였다.¹⁸

본 연구에서는 fluoromethyl fluoroperoxide에 대하여 그 isomers의 구조와 conformational structures를 알아보고 fluorine으로 치환된 효과가 그 구조에 어떤 영향을 주는 지 fluorine에 의한 induction 효과가 peroxide O-O bond의 안정성과 torsional frequencies에 어떤 영향을 주는 지 살펴보고자 한다.

계산 및 결과

모든 계산은 Gaussian 03 program²²으로 수행하였으며 MP2/6-311g(d,p) 방법과 B3LYP/6-311++g(d,p) 방법으로 계산하였다.

Methyl fluoroperoxide(CH₃OOF)

가장 안정한 isomer로 알려진 CH₃OOF에 대하여 구조의 최적화를 시킨 결과 C-O와 O-F가 skew구조를 갖는 conformer가 가장 안정하게 나타났다. 이 C-O와 O-F의 이면각을 변화시키며 최적화시켜 또 다른 conformer인 trans와 cis 형태를 얻었다. 이 두 구조의 conformer는 그리 안정한 형태는 아니나 methyl chloroperoxide나 methyl iodoperoxide에서 가능한 conformer로 구조 연구를 하였던 형태이다. 역시 이 계산에서도 이 두 구조는 skew구조 보다 꽤 높은 에너지를 갖는 것으로 나타났다. CH₃OOF외에 가능한 isomer로 보는 CH₃OFO와 CH₃FO₂의 구조를 최적화시켜 Table 1과 2에 함께 나타내었다. CH₃OFO와 CH₃FO₂ 역시 가능한 isomer의 형태로 보나 에너지는 CH₃OOF보다 비교적 높다. 이들 isomer와 conformer들을 Fig. 1에 나타내었다.

먼저 CH₃OOF conformer들의 구조를 보면 O-O 결합길이의 경우 안정한 skew conformer에서 가장 짧고 이보다 불안정한 trans와 cis에서 훨씬 긴 것을 볼 수 있다. 이 skew conformer의 O-O 결합길이는 대단히 짧아 분자 O₂의 O-O 결합길이인 1.208Å에 근접하는 길이인 1.356Å으로 CH₃OOCX의 1.405Å이나 CH₃OObR의 1.437Å, CH₃OOI의 1.416Å보다 매우 짧은 것으로 나타났다. CH₃OOH에서도 O-O 결합길이는 이보다 훨씬 긴 길이로 보고되었다.¹⁷ 반면 C-O 결합길이는 CH₃OOF가 1.432Å이고 CH₃OOCX이 1.421Å CH₃OObR이 1.429Å CH₃OOI가 1.419Å으로 오히려 CH₃OOF가 제일 긴 것을 알 수 있다. O-F결합길이는 C-O결합길이와 같은 경향을 보인다. 이러한 경향은 CH₃OOCX에서도 확인된 결과이다.¹⁹ B3LYP 계산에서도 이러한 효과는 나타나고 있으며 그 차이가 더 크게 나타남을 볼 수 있다. 이들 결합길이 외에 CH₃ group의 구조에는 별로 영향을 주지 않음을 알 수 있다. CH₃OOF의 conformers와 isomers에서도 O-O 결합길이는 분자 전체의 안정화 에너지와 관련이 있는 것으로 나타났다. 안정한 conformer의 O-O 결합길이가 짧고 에너지가 높아질수록 O-O 결합길이는 길어지고 C-O 결합길이가 짧아진다. CH₃OFO isomer의 경우 에너지는 CH₃FO₂ isomer보다 낮지만 최적화 과정에서 C-O, O-F, F-O' 결합길이의 조정이 어려웠고 O-F 결합길이가 예상보다 길게 나타났다. CH₃OOF의 O-F 결합길이보다 0.05-0.10Å 정도가 길게 나타났다. 이렇게 O-F나 F-O' 길이에 민감하게 에너지가 변한다는 것은 이 isomer 자체가

Table 1. The Optimized structural parameters of isomeric and conformeric structures of CH₃OOF at MP2/6-311G(d,p) level of theory

	CH ₃ OOF	CH ₃ OOF(trans)	CH ₃ OOF(cis)	CH ₃ OFO	CH ₃ FO ₂
Bond length(Å)					
O-O	1.356	1.445	1.448		
C-O	1.432	1.418	1.418	1.400	
C-F					1.468
O-F	1.476	1.407	1.424	1.520	
F-O'				1.484	1.670
C-H	1.091	1.094	1.092	1.092	1.084
C-H'	1.090	1.090	1.091	1.098	1.083
Bond angle(deg)					
C-O-O	108.6	102.2	113.8		
O-O-F	106.2	101.9	109.7		
C-O-F				106.2	
O-F-O'				114.0	
C-F-O					106.4
O-C-H	110.2	111.2	112.2	112.0	
O-C-H'	104.4	103.7	101.7	99.8	
F-C-H					103.7
F-C-H'					104.6
Dihedral angle(deg)					
C-O-O-F	81.9	180.0	0.0		
C-O-F-O				41.1	
H-C-F-O					-63.8
H-C-F-O'					63.8

Table 2. The optimized structural parameters of isomeric and conformeric structures of CH₃OOF at B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory

	CH ₃ OOF	CH ₃ OOF(trans)	CH ₃ OOF(cis)	CH ₃ OFO	CH ₃ FO ₂
Bond length(Å)					
O-O	1.343	1.456	1.459		
C-O	1.448	1.424	1.424	1.345	
C-F					1.505
O-F	1.519	1.411	1.435	1.540	
F-O'				1.423	1.665
C-H	1.090	1.094	1.092	1.095	1.084
C-H'	1.089	1.091	1.092	1.165	1.083
Bond angle(deg)					
C-O-O	110.4	103.4	114.7		
O-O-F	107.1	102.5	110.2		
C-O-F				106.8	
O-F-O'				115.4	
C-F-O					106.6
O-C-H	109.8	111.3	112.0	112.9	
O-C-H'	104.2	103.3	101.6	102.4	
F-C-H					102.6
F-C-H'					103.7
Dihedral angle(deg)					
C-O-O-F	82.8	180.0	0.0		
C-O-F-O				0.1	
H-C-F-O					-65.5
H-C-F-O'					65.5

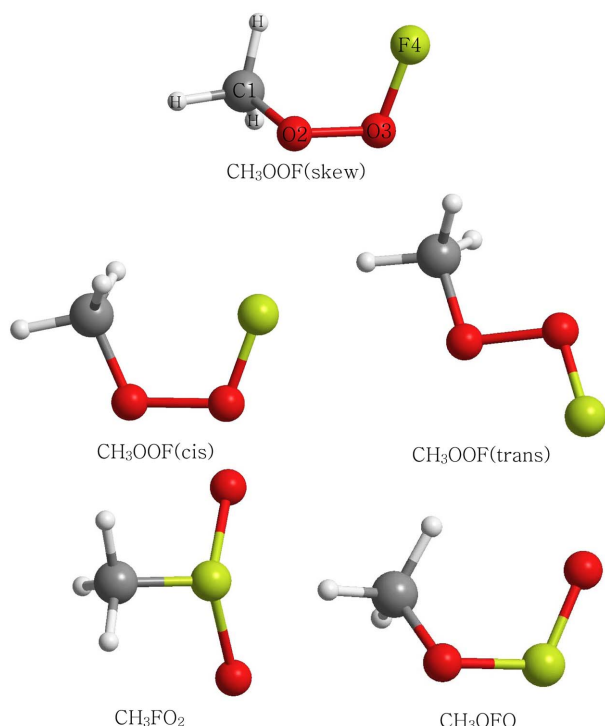


Fig. 1. The stable conformers and isomers of CH₃OOF.

별로 안정하지 못하다는 것을 보여주는 것 같다.

이들 conformers와 isomers의 vibrational frequency를 계산하여 Table 3에 나타내었다. 이 값들은 MP2/6-311g(d,p) 계산에 의한 것으로 frequency가 B3LYP/6-311++g(d,p) 계산에 의한 값보다 약간씩 더 높다. Table 4에 이들 conformers와 isomers의 에너지를 비교하였다. 이 에너지는 zero-point 에너지를 포함시킨 값으로 가장 안정한 conformer인 CH₃OOF (skew)에 대한 상대적인 ΔE 값을 나타내었다. Isomer 들의 에너지가 생각보다 많이 높아 안정한 isomer로 존재하기 힘들 것 같다. CH₃OOCi나 CH₃OObR, CH₃Ooi 분자들의 경우 isomer들과의 에너지 차이가 훨씬 작아 10-60 kcal/mol 정도로 나타났는데 CH₃OOF isomers가 이렇게 높은

Table 4. The relative energies (Kcal·mol⁻¹) including ZPE corrections for isomers and conformers of CH₃OOF

	MP2/6-311G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
	ΔE	ΔE
CH ₃ OOF	0.0	0.0
CH ₃ OOF(cis)	11.8	13.0
CH ₃ OOF(trans)	8.4	9.8
CH ₃ OFO	92.1	70.2
CH ₃ FO ₂	166.7	149.6

것은 CH₃OFO'나 CH₃FO₂가 존재하기 힘든 불안정한 상태인 것으로 보인다. CH₃OOF conformers의 에너지 차이는 다른 methyl haloperoxide 분자들과 비슷하게 나타났고 trans form이 cis form보다 낮게 나타난 것도 일치한다. F 원자가 Cl, Br, I 원자보다 작아서 cis form이 조금은 유리할 것으로 생각되나 실제로는 거의 차이가 없다.

Fluoromethyl fluoroperoxide(CH₂FOOF, CHF₂OOF, CF₃OOF)

Methyl group에 불소가 치환된 분자, CH₂FOOF, CHF₂OOF, CF₃OOF의 구조에 대한 최적화 계산을 하여 MP2 계산 결과를 Table 5에 나타내었다. 전체적으로 MP2 계산과 B3LYP 계산이 비슷한 경향성을 보이며 서로 일관성 있는 결과를 나타내었다. 우선 F 원자가 치환되면서 induction effect에 의해 C-F 결합이 강하게 극성화 됨으로서 결과적으로 C-O 결합거리가 줄어든 것을 알 수 있다. 그러나 CH₃ group에 F 원자가 2개 3개로 늘어나는데 따른 변화는 크지 않다. 이 C-O 결합길이의 변화는 methyl hydroperoxide, CH₃OOH의 경우 CH₃ group에 할로겐 원소가 치환될 때 훨씬 크게 나타나는 것으로 보고되었다.^{15,16} 흥미로운 것은 O-O 결합길이의 변화로 C-O 결합길이와는 다른 경향성을 보인다. O-O 결합길이는 대단히 짧은 길이를 가진 CH₃OOF보다 일반적으로 증가한다. 그러나 다른 CH₃OOH와 같은 분자에 비하면 아직도 꽤 짧은 길이로 나타났고

Table 3. Harmonic vibrational frequencies (cm⁻¹) of isomeric and conformeric forms of CH₃OOF calculated with MP2/6-311G(d,p).^a

CH ₃ OOF	3221(7), 3200(16): CH ₃ asym. stretch, 3096(18): sym. stretch, 1530(10), 1493(8): CH ₃ asym. deformation, 1481(1): sym. deformation, 1233(2), 1198(2): CH ₃ rock, 1058(44): CO stretch, 952(14): OO stretch, 687(76): OF stretch, 531(5): COO bend, 440(15): OOF bend, 210(5): CH ₃ twist, 162(0): torsion
CH ₃ OOF(cis)	3204(7), 3187(27), 3089(19), 1544(12), 1487(6), 1482(0), 1236(7), 1189(1), 1070(38), 913(7), 798(17), 547(0), 343(7), 300(2), 277i
CH ₃ OOF(trans)	3207(6), 3161(30), 3073(26), 1546(12), 1482(7), 1478(0), 1235(6), 1200(1), 1079(41), 958(10), 888(13), 491(4), 316(2), 224(3), 103i
CH ₃ OFO'	3209(7), 3170(25), 3068(5), 1548(18), 1454(3), 1404(17), 1220(5), 1198(3), 975(12): CO stretch, 700(9): OF stretch, 470(8): COF bend, 384(8): OFO' bend, 338(11): CH ₃ twist, 87(2) torsion
CH ₃ FO ₂	3318(0), 3313(0), 3163(7), 1494(11), 1487(11), 1468(1), 1188(2), 1181(5), 868(161): FO sym. stretch, 430(179): CF stretch, 395(28): OFO' bend, 262(3): CFO asym. bend, 249(11): CFO sym. bend, 184(0), 163(3): torsion

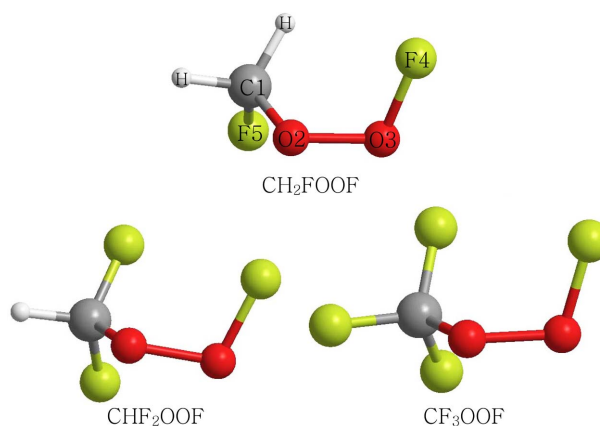
^aNumbers in parentheses are IR intensities.

Table 5. Optimized structural parameters for conformers of CH₂FOOF, CH₂FOOF and CF₃OOF at MP2/6-311G(d,p) level of Theory

	CH ₂ FOOF			CH ₂ FOOF			CF ₃ OOF		
	Skew	trans	cis	Skew	trans	cis	skew	trans	cis
Bond length(Å)									
O-O	1.380	1.455	1.455	1.390	1.458	1.451	1.387	1.456	1.450
C-O	1.404	1.390	1.386	1.396	1.377	1.382	1.399	1.381	1.387
O-F	1.454	1.402	1.420	1.440	1.401	1.419	1.439	1.398	1.419
C-F	1.361	1.368	1.366	1.339	1.344	1.341	1.323	1.327	1.324
C-H	1.090	1.093	1.091	1.089	1.090	1.090			
Bond angle(deg)									
C-O-O	108.5	103.8	115.1	109.2	106.1	117.7	108.3	104.9	116.8
O-O-F	105.1	101.6	109.4	105.3	100.5	110.0	105.3	100.5	110.3
O-C-F	111.0	112.0	112.2	110.9	111.8	112.9	111.3	112.0	112.8
O-C-H	103.7	103.6	101.7	104.2	104.1	101.9	104.4		
Dihedral angle(deg)									
C-O-O-F	85.3	180.0	0.0	93.6	180.0	0.0	93.1	180.0	0.0
F-C-O-O	72.9	78.4	76.4	58.5	60.3	61.6	58.5	60.8	62.0
H-C-O-O	-169.3	-163.8	-166.9	178.0	-180.0	180.0	177.4	180.0	180.0

이 경우도 F 원자수의 증가에 따른 변화는 별로 없다. 그러나 O-F 결합거리는 CH₃ group의 F 원자 치환에 따라 줄어든 것으로 나타났으며 치환된 F 원자 수가 증가함에 따라 약간씩 더 줄어듦을 볼 수 있다.

그 외의 다른 구조는 비슷한 경향을 보이며 그 중 C-F 결합길이는 F 원자의 치환에 따라 F 원자수가 늘어날수록 결합길이가 현저히 줄어든다. C-O-O-F 이면각은 가장 안정한 skew conformer에서 CH₃OOF를 기준으로 CH₃ group에 F 원자가 한 개씩 더 치환될수록 늘어남을 볼 수 있는데 F 원자가 2개에서 3개로 늘어날 때는 별 변화가 없다. 이것은 Kosmas 등¹⁷의 계산에서 나타난 경향성과 일치한다. 일반적으로 MP2 계산에 의한 것보다 B3LYP 계산에 의한 값들이 더 변화의 폭이 커 보이나 C-O-O-F 이면각의 경우 두 계산 결과가 거의 일치한다. 이 계산 결과로 나타난 세 분자들의 구조 중에서 가장 안정한 skew conformers를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있

**Fig. 2.** The stable conformers of fluoromethyl fluoroperoxide.

는 것처럼 안정한 conformation에서 O-O의 O 원자가 CH₃ group의 치환된 F 원자와 gauche 형태를 갖는 것을 볼 수 있다. 이것은 이면각 F-C-O-O에서도 볼 수 있는데 이

Table 6. Harmonic vibrational frequencies (cm⁻¹) of CH₂FOOF, CHF₂OOF and CF₃OOF at MP2/6-311G(d,p) level of theory

CH ₂ FOOF	3228(12), 3142(20), 1528(2), 1481(29), 1337(1), 1198(19), 1132(172), 1058(89), 934(6), 753(67), 622(19), 544(3), 339(5), 184(7), 100(3) : torsion
CH ₂ FOOF(cis)	3225, 3142, 1518, 1476, 1338, 1190, 1111, 1083, 912, 783, 626, 447, 366, 157, 213i
CH ₂ FOOF(trans)	3208, 3119, 1513, 1477, 1343, 1193, 1118, 1096, 964, 856, 613, 424, 315, 165, 98i
CHF ₂ OOF	3212(19), 1437(65), 1418(54), 1194(187), 1189(222), 1065(166), 918(3), 815(6), 790(58), 594(10), 551(7), 406(5), 291(1), 155(0), 88(1): torsion
CHF ₂ OOF(cis)	3192, 1436, 1405, 1192, 1178, 1083, 935, 837, 762, 561, 484, 388, 223, 163, 222i
CHF ₂ OOF(trans)	3204, 1435, 1401, 1183, 1165, 1117, 977, 878, 754, 563, 520, 395, 214, 135, 111i
CF ₃ OOF	1346(337), 1299(391), 1234(437), 982(29), 894(1), 803(54), 709(6), 646(12), 599(8), 533(6), 448(2), 350(1), 283(1), 153(0), 76(0): torsion
CF ₃ OOF(cis)	1327, 1281, 1230, 988, 906, 816, 737, 606, 574, 502, 421, 336, 216, 140, 240i
CF ₃ OOF(trans)	1336, 1270, 1263, 978, 948, 896, 702, 617, 607, 449, 437, 331, 194, 116, 114i

Table 7. The relative energies(Kcal·mol⁻¹) including ZPE corrections for isomers of CH_nF_{3-n}OOF.

	MP2/6-311G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
	ΔE	ΔE
CH ₂ FOOF	0.0	0.0
CH ₂ FOOF(cis)	10.3	10.6
CH ₂ FOOF(trans)	7.5	7.9
CHF ₂ OOF	0.0	0.0
CHF ₂ OOF(cis)	11.1	11.4
CHF ₂ OOF(trans)	7.4	7.4
CF ₃ OOF	0.0	0.0
CF ₃ OOF(cis)	12.0	12.4
CF ₃ OOF(trans)	7.9	8.1

conformation에서 산소와 F 원자의 비결합 전자쌍 사이의 반발력은 최소화되고 분자 내 상호작용이 가능하게 되는 것으로 보인다.

Table 6에는 이 세 분자들의 vibrational frequencies를 MP2 방법에 의해 계산하여 나타내었다. 그리고 Table 7에는 이 세 분자들의 conformers에 대하여 안정한 skew 형태에 대한 상대적인 에너지를 나타내었다. Trans 형태가 cis 형태보다 안정한 것은 CH₃OOF의 경우와 같고 methyl group에 치환된 F 원자의 수가 증가할수록 상대적 에너지는 조금씩 더 높아지는 것으로 나타났다. Methyl haloperoxide의 에너지를 isomeric hydro-peroxide의 에너지와 비교해 보면 할로젠 원소 중에서 fluoroperoxide가 가장 불안정한 것으로 나타난다. Methyl group에 F 원자가 치환된 CH₂FOOH의 경우 이 F 원자에 의해 이 분자는 대단히 안정화 되는 것을 볼 수 있으나 이 F 원자가 O-H의 H원자에 치환된 CH₃OOF는 매우 불안정하게 되는 것을 볼 수 있다. 이 두 isomer의 에너지 차이는 69.7 kcal/mol이나 된다.¹⁷ 이것은 불안정한 O-F 결합에서 기인하는 것으로 보인다.

결 론

Fluoromethyl fluoroperoxide의 안정한 구조에 대한 계산 결과 methyl group에 F 원자가 치환되거나 hydro-peroxide, O-O-H의 H 대신 F가 치환되었을 때 전체 분자구조에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. CH₃OOF의 isomer와 conformers에 대한 계산에서 skew 형태의 conformer가 가장 안정한 것으로 나타났고 trans, cis conformer는 이보다 높은 에너지를 갖는 것으로 나타났다. 가장 안정한 skew conformer와 trans, cis conformer를 비교했을 때 가장 차이가 나는 것은 O-O 결합길이와 C-O 결합길이로 그 중에서도 O-O 결합 길이는 거의 0.1Å 정도나 skew conformer가 짧다. Skew form의 CH₃OOF는 다른 methyl haloperoxide나 halomethyl

haloperoxide중에서도 가장 짧은 O-O 결합길이를 갖는다. 이 결합길이는 분자의 안정화에 기여하게 되고 따라서 trans나 cis conformer에서는 이 O-O 결합길이가 크게 늘어남을 볼 수 있다. 반면에 O-F 결합은 F 원자의 큰 전기 음성도에 의해 약해지고 결합길이가 조금 길어진다. CH₃OOF의 isomer CH₃OFO나 CH₃FO₂는 이에 비해 대단히 불안정하고 에너지차이가 크다. Methyl chloroperoxide나 methyl iodoperoxide의 경우는 그 isomer들과의 에너지 차이가 그리 크지 않아 10-50 kcal/mol 정도의 차이를 보이며, 안정한 skew 구조에서도 O-O 결합길이가 CH₃OOF의 O-O 결합길이보다 훨씬 길어짐을 볼 수 있다.^{19,21}

Fluoromethyl fluoroperoxides의 경우 methyl group에 치환된 F의 induction 효과로 O-O 결합길이는 조금 길어지고 C-O와 O-F 결합길이는 짧아지는 것으로 나타났으며 가장 안정한 conformer는 C-O-O-F 이면각이 CH₃OOF와 비슷한 skew 형태를 갖는 것으로 나타났다. 흥미로운 것은 methyl group에 치환된 F 원자의 수가 증가함에 따라 C-F 결합 길이가 조금씩 짧아지고 C-O-O-F 이면각이 약간 증가할 뿐 구조의 변화가 크지 않다는 것이다. 다른 cis, trans conformer들과의 상대적 에너지 차이도 거의 보이지 않았다.

그러나 중요한 것은 구조의 변화에서 이들 결합길이가 길어지고 짧아지는 것이 그대로 분자의 안정화 에너지에 연결되지 않는다는 것이다. 분자 내에서의 각 원자들의 상호 작용은 여러 결합길이의 변화라든지 구조의 변화에 그대로 직접적으로 비례해서 변화하기보다는 좀 더 복잡한 방식으로 분자들의 특성에 영향을 준다는 것이다. 예를 들면 CH₂FOOH에서 F 원자를 O-H의 H 위치로 보내면, CH₃OOF 분자의 O-O 결합길이는 대단히 짧아지는데 ΔH⁰는 CH₂FOOH가 CH₃OOF보다 훨씬 큰 음의 값을 갖는다고 보고되었다.^{15,17}

이 논문에서는 ΔH⁰와 같은 직접적으로 비교할 수 있는 값이 없어 직접적인 비교는 어렵고 methyl group에 F가 치환되었을 때 분명히 더 안정화 되리라 예측할 수 있으나 구조에서 나타난 변화, O-O 결합길이나 C-O 결합길이의 변화를 분자의 안정화 에너지와 연관 지어 설명하기 어렵다.

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Lee, M.; Heikes, B. G.; O' Sullivan, D. W. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 3475.
- Vogel, B.; Feng, W.; Streibel, M.; Müller, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3099.

3. Messer, B.; Stielstra, D. E.; Cappa, C. D.; Scholtens, K. W.; Elrod, M. J. *J. Mass. Spectrom.* **2000**, *197*, 219.
4. Tyndall, G. S.; Cox, R. A.; Granier, C.; Lesclaux, R.; Moortgat, G. K.; Pilling, M. J.; Ravishankara, A. P.; Wallington, T. J. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 12157.
5. Schneider, W. F.; Wallington, T. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12783.
6. Catoire, V.; Lesclaux, R.; Schneider, W. F.; Wallington, T. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14356.
7. Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Schneider, W. F. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 164.
8. Jungkamp, T. P. W.; Seinfeld, J. H. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 15.
9. Lay, T. H.; Krasnoperov, L. N.; Venanzi, C. A.; Bozzelli, J. W. *J. Phys. Chem. A*, **1996**, *100*, 8240.
10. Lay, T. H.; Bozzelli, J. W. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 9505.
11. Sumathi, R.; Green Jr., W. H.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3402.
12. Matthews, J.; Sinha, A.; Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 221101.
13. Simmie, J. M.; Black, G.; Curran, H. J.; Hinde, J. P. *Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 5010.
14. Knyazev, V. D.; Slagle, I. R. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1770.
15. Sun, H.; Chen, C.-J.; Bozzelli, J. W., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 8270.
16. El-Taher, S. *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127*, 54.
17. Kosmas, A. M.; Mpellos, C.; Salta, Z.; Drougas, E. *Chem. Phys.* **2010**, *371*, 36.
18. Drougas, E.; Kosmas, A. M. *Chem. Phys. letters*, **2003**, *369*, 269.
19. Drougas, E.; Kosmas, A. M. *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *98*, 335.
20. Papayannis, D. K.; Melissas, V. S.; Kosmas, A. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2976.
21. Drougas, E.; Kosmas, A. M. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 9.
22. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Motgomery, 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.