Journal of the Korean Chemical Society
2005, *Vol. 49, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

$C_7H_7^+$ 양이온의 여러 이성질체들과 전이 상태들의 분자구조 및 분광학적 특성에 관한 이론적 연구

신창호† · 김승준*
한남대학교 이과대학 자연과학부 화학전공
†KT&G 중앙연구원
(2005. 4. 17 접수)

Theoretical Study for the Molecular Structures and Spectroscopic Properties of Various $C_7H_7^+$ Isomers and Transition States Between Them

Chang-Ho Shin† and Seung-Joon Kim*
Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea
†KT&G Central Research Institute, Daejeon 305-805, Korea
(Received April 17, 2005)

요 약. 본 연구에서는 높은 수준의 *ab initio* 양자역학적 방법을 사용하여 $C_7H_7^+$ 이온의 여러 이성질체들 사이에 존재할 수 있는 전이 상태와 local minima들을 조사하여 $C_7H_7^+$ 이온의 생성 메카니즘을 정확히 이해하고 rearrangement에 따른 활성화 에너지를 계산함으로 반응 경로를 확인하여 실험에 의한 관찰결과를 해석하고자 한다. 또한 재배열 경로에 존재하는 6개의 local minima와 5개의 전이 상태들에 대하여 최적화된 분자구조들의 진동주파수와 영점 진동 에너지를 계산하여 각 구조들의 안정성을 점검하였으며, 상온에서의 실험 결과와 비교될 수 있는 활성화 에너지 장벽을 예측하였다. 가장 높은 이론 수준인 DZP CCSD(T)에서 p-와 m-tolyl 사이의 활성화 에너지 장벽은 40.0 kcal/mol, 그리고 m-와 o-tolyl 사이는 40.9 kcal/mol로 계산되었다. 또한 o-tolyl 이온에서 benzyl 이온으로의 전이과정에 대한 활성화 에너지는 25.1 kcal /mol, 그리고 benzyl 이온으로부터 tropylium 이온으로 재배열되는 최대 활성화 에너지 장벽은 67.8 kcal/mol로 예측되었다.

주제어: Tolyl, Benzyl, Tropylium, A*b initio*, CCSD 계산

ABSTRACT. The equilibrium structures and relative energies for the local minima and transition states which can exist on the rearrangement pathway of $C_7H_7^+$ ions (*o*-, *m*-, and *p*-tolyl, benzyl, or tropylium cations) have been investigated using *ab initio* quantum mechanical techniques with various basis sets. The structures of all these possible intermediates have been fully optimized SCF, CCSD, and CCSD(T) levels of theory with the DZ and DZP basis sets. The SCF harmonic vibrational frequencies were also evaluated to identify the potential minimum or transition state for an optimized structure. At the highest level of theory employed in this work, the activation energy barriers are predicted to be 40.0 kcal/mol for the rearrangement going from p- to m-tolyl and 40.9 kcal/mol between m- and o-tolyl including zero-point vibrational energy corrections. Also the activation energy barriers are predicted to be 25.1 kcal/mol for the rearrangement going from o-tolyl to benzyl cation and 67.8 kcal/mol between benzyl and tropylium cation.

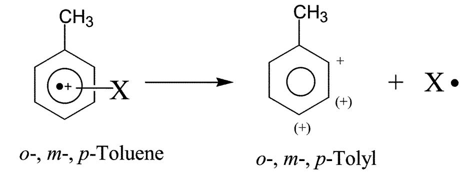
Keywords: Tolyl, Benzyl, Tropylium, A*b initio*, CCSD Calculation

서 론

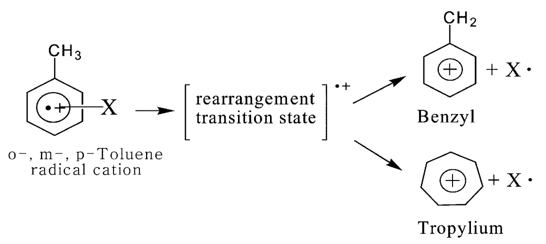
할로톨루엔 라디칼 이온으로부터 $C_7H_7^+$ 이온이 생성되는 메카니즘은 질량 분광학분야에서 가장 흥미로운 분야 가운데 하나로서 그 동안 해리과정에 대한 반응 메카니즘은 많은 논란을 불러 일으켰다. $C_7H_7^+$ 이온 가운데 트로필리움(tropylium), 벤질(benzyl), *o*-, *m*- 그리고 *p*-토릴(tolyl) 이온의 다섯 가지 이성질체 가운데 7각형 구조인 tropylium 이온이 열역학적으로 가장 안정한 것으로 알려져 있으며, 한 동안 할로톨루엔의 해리에 의하여 생성되는 $C_7H_7^+$의 구조는 tropylium과 benzyl 이온이 같이 존재 하지만 tropylium 이온이 주 생성물로 인식되어 왔다.[1,2] 하지만 최근의 Shin 등에 의한 bromo- 와 iodotoluene에 대한 time-resolved photodissociation(TRPD) 실험 결과 benzyl 이온이 주 생성물로 관찰되었다.[3,4] 이에 대하여 여러 가지 해석이 가능하겠으나 $C_7H_7X^{+\cdot}$의 구조 간 이성질체화반응의 반응경로에 대한 연구가 부족하여 실험결과의 해석에 많은 어려움이 있었다. 지금까지 연구결과로는 1977년 Dewar[5] 등에 의한 반 경험적 방법(MINDO/3)으로 계산한 m-tolyl에서 o-tolyl 이온으로의 이성질체화 반응에 대한 활성화 에너지는 39 kcal/mol로 예측되었으며, 2000년에는 Ignatyev 등이 DFT 방법에 의하여 46.7 kcal/mol로 예측하였으나[6] 이 방법들은 상대적으로 낮은 수준의 이론이기 때문에 보다 정밀한 높은 수준의 이론 연구가 필요하다고 하겠다. 또한 tolyl 이온으로부터 benzyl 구조로 재배열이 일어나는 반응에 대한 연구는 MINDO/3 계산 결과 25 kcal/mol로 예측되었으며,[5] DFT에 의해 24.8 kcal/mol로 계산되었다.[6]

이러한 연구결과를 바탕으로 결국 benzyl 이온과 tropylium 이온의 생성에너지는 크게 다르지 않고 따라서 $C_7H_8^+$ isomers의 광 해리 분광스펙트럼에서는 benzyl과 tropylium 이온이 동시에 안정한 이온으로 존재할 것으로 추정하였으며, 1979년 Mclafferty과 Bockhoff는 톨루엔 및 사이크로헵타트리엔(cycloheptatriene) 양이온으로부터 생성되는 $C_7H_7^+$ 이온은 benzyl 과 tropyrium 두 구조가 거의 같은 양으로 관찰되었음을 보고하였다.[7] 즉 생성된 $C_7H_7^+$ 이온의 내부에너지가 benzyl로부터 tropylium구조로의 이성질체화의 활성화 에너지보다 높기 때문에 재배열이 일어날 수 있다는 해석이다. 그러나 이러한 연구결과는 신뢰도가 낮은 이론 수준의 계산에 의존하여 예측된 결과로서, 보다 높은 수준의 *ab initio* 양자역학적 방법에 의한 정밀한 potential energy surface가 요구되는 시점이라 할 수 있다. 특히 최근에는 할로톨루엔의 광 해리에 관한 연구가 활발하게 진행되어 생성된 $C_7H_7^+$ 이온이 benzyl 일 것인가, tropylium일 것인가에 대하여 논란이 계속 되어 왔다.[8-10] 이에 대한 결정적인 실험적 연구가 1997년 Kim and Shin의 bromotoluene의 time-resolved photodissociation 실험에 의하여 보고되어졌는데 관찰된 $C_7H_7^+$ 이온의 90% 이상이 benzyl 구조인 것으로 밝혀졌다.[3] 또한 2000년에 Ignatyev와 Sundius에 의한 이론 연구에서는 $C_7H_7^+$ 이온이 생성될 때 여분(excess)의 에너지가 그리 크지 않을 것으로 예측하여 o-tolyl에서 benzyl로의 전이는 가능하지만 benzyl에서 tolyl이나 tropylium으로는 가능하지 않음을 시사하여 위 실험결과를 뒷받침하고 있다.[6] 그러나 이에 대한 자세한 반응 경로를 정량적으로 명확히 규명하기 위해서는 높은 수준의 순 이론적 양자역학적 계산이 필요하다고 주장하고 있다. 이에 따라 2002년에는 $C_7H_7^+$ 이온들의 여러 isomer들에 대한 비교적 높은 이론적 연구를 통하여 유사한 결과를 발표하였다.[11]

한편, 지금까지 halotoluene의 해리에 의한 $C_7H_7^+$ 이온의 생성 메카니즘에는 두 가지 경로가 있다고 알려져 있는데 첫째는 halotoluene에서 halogene 원자가 직접적인 단일결합 해리에 의하여 o-, m- 그리고 p-tolyl 이온이 생성된다고 하는 channel I과 전구물질(precursor)들이 가지고 있는 할로겐 원자가 해리되기 전에 재배



Direct-cleavage of halogen atom (Channel I)



Rearrangement (Channel II)

열이 먼저 일어나고 후에 할로겐 원자가 해리 되어 benzyl과 tropylium 이온 구조가 생성되는 channel II로 구분된다.[12]

본 논문에서는 높은 수준(CCSD)의 순 이론적 양자역학적 방법을 사용하여 생성된 tolyl 이온들의 재배열에 의한 benzyl 또는 tropyrium 이온으로의 이성질체화 과정에 따른 활성화 에너지를 계산함으로 channel I에 대한 반응 경로를 확인하여 실험에 의한 관찰결과와 비교, 분석하고자 한다. 즉 tolyl, benzyl 및 tropylium 이온들 사이에 존재 가능한 전이 상태(transition state) 및 local minimum 구조들을 확인하고, 이들 간의 활성화 에너지 장벽과 potential energy surface를 규명하여 생성된 $C_7H_7^+$ 이온들 간의 구조변화의 가능성을 가늠하고자 한다. 또한 최적화된 분자구조들의 진동주파수와 영점 진동 에너지를 계산하여 각 구조들의 안정성을 점검하며, 실온에서의 상대에너지를 정량적으로 보다 정확하게 예측하고자 한다.

연구방법 및 이론적 고찰

연구방법은 파동함수에 대하여 Hartree-Fock(HF) 가설만을 적용한 selfconsistent-field(SCF)[13] 방법과 electron correlation effect를 고려한 configuration interaction(CI)[14] 그리고 coupled cluster(CC) 방법 등이 사용되었다. CI method는 분자 크기에 따른 컴퓨터 용량과 CPU time 등의 제한성 및 efficiency 그리고 정확도 등을 고려하여 일반적으로 single and double excitation에 대한 electron correlation 만을 포함한 CISD가 주로 사용되고 있다. 이 방법은 variation method에 기초한 것으로 항상 실제 에너지보다 높은 값을 나타내게 되며 오차의 상한선을 제공할 수 있다. 보다 더 정확한 계산을 위해서 single and double excitation coupled cluster(CCSD) 방법이 사용되었는데,[15] CISD의 최적화된 분자구조와 wave function을 초기 조건으로 하여 역시 analytic gradient method에 의해 최적화하였다. 한편 basis set으로는 Huzinaga[16]-Dunning[17]의 double zeta(DZ), DZ plus polarization(DZP) 등이 사용되어질 것이며 경우에 따라 triple zeta plus a set of polarization(TZP)이 포함된 계산도 하였다. DZ는 탄소(C)에 대해서(9s5p/4s2p), 염소(Cl)에 대해서 (12s8p/6s4p), 그리고 수소(H)에 대해서 (4s/2s)의 contracted gaussian function을 사용하였다. DZP의 polarization function으로는 탄소(C)와 염소(Cl)에 대해서 spherical 5*d* function을 그리고 수소(H)에 대해서 *p* function을 사용하였는데 각각의 orbital exponents로서 α_d(C)=0.75, α_d(Cl)=0.75 그리고 α_p(H)=0.75를 사용하였다. 한편 TZP는 여기서 TZ는 triple zeta로서 C와 H에 대해서 각각(10s6p/5s3p)와 (5s/3s) contracted gaussian function을 사용하였으며 polarization function, *p*는 DZP에서와 동일하게 사용하였다.

이상에서 기술된 *ab initio* 양자역학적 방법들을 사용하여 $C_7H_7^+$ 이온들의 여러 이성질체들에 대하여 분자 구조를 최적화 하였다. 지금까지 SCF 방법에 대해서는 모든 state들에 대하여 analytic first derivative program이 개발되어 있으며 CISD 방법에 대해서도 closed-shell 및 high spin states 경우에는 가능하다. 하지만 본 연구에서는 SCF 수준에서만 진동 주파수를 계산하였으며[18] 상대에너지를 계산할 때에는 0.91의 scaling factor를 적용하여 계산하였다.[19] 이온들의 구조적 이성질체화 반응 메카니즘을 규명하기 위하여서는 각 반응의 reaction coordinate에 따른 mode following 방법으로 전이 상태들을 찾고 활성화에너지 장벽을 계산하여 예상되는 반응들에 대한 반응경로(reaction path)를 예측하였다. Channel I의 C-X 직접 해리에 의한 tolyl 이온이 생성된 후 재배열 과정에서 6개의 local minima와 5개의 전이 상태에 대하여 분자구조를 최적화 하였다. 한편 상온에서의 활성화 에너지를 실험치와 비교하기 위하여 영점 진동 에너지(zero-point vibrational energy)를 계산하여 보정하였다. 모든 계산은 Schaefer group에서 개발된 PSI-II[20]computer 프로그램을 사용하였으며, Beowulf PC cluster(Linux system)에서 수행되었다.

결과 및 고찰

Table 1에는 다섯 개의 안정한 $C_7H_7^+$ 이성질체들에 대한 절대 에너지 값과 가장 안정한 tropylium 이온을 기준으로 한 상대 에너지 값을 나타내었으며, 실험값과 비교하기 위하여 영점 진동 에너지를 고려하였다. 영점 진동 에너지를 고려함에 있어서는 SCF 수준에서 구한 진동주파수에 scaling factor로 0.91을 곱하여 보정 하였으며 *Table* 2에 DZ 및 DZP SCF 수준에서의 영점 진동에너지를 kcal/mol 단위로 나타내었다. *Table* 1에 나타난 상대에너지에 대한 basis set에 따른

Table 1. Absolute (in hartree) and relative energies (ΔE, in kcal/mol) of $C_7H_7^+$ isomers at various levels of theory

	Tropylium	ΔE	Benzyl	ΔE	*o*-tolyl	ΔE	*m*-tolyl	ΔE	*p*-tolyl	ΔE
DZ SCF	-268.818024	0	-268.806489	6.3	-268.720155	58.4	-268.715861	60.7	-268.713789	62.0
DZP SCF	-268.936008	0	-268.927981	4.2	-268.846653	53.0	-268.842266	55.3	-268.839649	57.0
DZ CISD	-269.399628	0	-269.385139	8.2	-269.304560	56.7	-269.301489	58.2	-269.298827	59.9
DZP CISD	-269.770980	0	-269.760044	6.1	-269.683748	51.6	-269.680382	53.4	-269.677417	55.2
DZ CCSD	-269.434413	0	-269.419462	8.5	-269.344766	53.3	-269.341958	54.6	-269.339119	56.4
DZP CCSD	-269.869120	0	-269.857069	6.8	-269.785539	49.3	-269.782490	50.9	-269.779424	52.8
DZ CCSD(T)	-269.459447	0	-269.444987	8.2	-269.370480	52.8	-269.368008	54.0	-269.364789	56.0
DZP CCSD(T)[a]	-269.912086	0	-269.899863	6.9	-269.829161	48.9	-269.826432	50.2	-269.823032	52.4

The relative energies with respect to the tropylium cation include zero-point vibrational energy (ZPVE) corrections.
[a]The DZP CCSD(T) energy is a single-point energy at the DZP CCSD optimized geometry.

Table 2. Zero-point vibrational energies (ZPVE, kcal/mol) for $C_7H_7^+$ isomers and transition states at DZ and DZP SCF levels of theory. The values in parentheses are scaled by 0.91

	DZ SCF		DZP SCF	
	ZPVE	Δ(ZPVE)	ZPVE	Δ(ZPVE)
Tropylium	80.5	0	79.2	0
Benzyl	79.5	1.0(0.9)	78.3	0.9(0.8)
o-tolyl	77.2	3.3(3.0)	75.8	3.4(3.1)
m-tolyl	76.8	3.7(3.4)	75.4	3.8(3.5)
p-tolyl	76.8	3.7(3.4)	75.4	3.8(3.5)
TS1-1	73.2	7.3(6.6)	72.9	6.3(5.7)
TS1-2	73.5	7.0(6.4)	73.1	6.1(5.6)
TS1-3	75.7	4.8(4.4)	74.8	4.4(4.0)
TS1-4	77.8	2.7(2.5)	76.6	2.6(2.4)
LM	77.6	2.9(2.6)	76.5	2.7(2.5)
TS1-5	75.7	4.8(4.4)	74.9	4.3(3.9)

영향을 살펴보면 tropylium과 benzyl의 에너지 차이가 SCF 수준에서 DZ로부터 DZP로 증가할수록 6.3에서 4.2 kcal/mol로 2.1 kcal/mol 감소하여 polarization 함수의 중요성이 상당히 크게 나타났고, 또한 DZP SCF와 DZP CCSD로 전자상관효과가 증가할수록 4.2 kcal/mol에서 6.8 kcal/mol로 에너지가 상당히 증가하여 전자상관효과의 영향도 상당히 중요할 것으로 예측되었다. 그러나 CCSD에서 CCSD(T)로 triple excitation을 포함한 경우에는 사용된 basis function(DZP)의 한계로 인하여 에너지는 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

계산결과 중에 가장 높은 수준인 DZP CCSD(T)에서 tropylium에 비해 benzyl이 6.9 kcal/mol 정도 높게 예측되었다. 즉 tropylium이 benzyl에 비해 6.9 kcal/mol 정도 안정한 것이고 Nicolaides등[21,22]이 DFT 등을 이용하여 계산한 결과(7 kcal/mol), Dunbar[9]가 Ion Cyclotron Resorance mass spcetrometer로 실험한 결과 (9 kcal/mol), Fackson 등[23]의 실험결과(10 kcal/mol) 그리고 Bombach 등[24]이 PEPICO spectroscopy로 실험한 결과(8.6 kcal/mol)와 비교적 잘 일치하고 있다. 그 외의 많은 연구자들도 tropylium과 benzyl에 대해 실험한 결과 전구물질, 실험방법 및 계산 방법에 따른 차이는 있지만 6.2-15.5 kcal/mol의 에너지 차이로 tropylium이 안정한 것으로 예측하고 있다. Tolyl 이성질체에 대해 본 연구에서 가장 높은 수준인 DZP CCSD(T) level에서 계산한 결과는 전자상관효과가 증가함에 따라 세 가지 구조의 에너지 값이 모두 감소하였고, 동일한 basis set인 DZP에서 SCF와 CCSD(T) level의 에너지 감소폭을 비교한 결과 o-, m- 및 p-tolyl에 대해 각각 4.1, 5.1 및 4.6 kcal/mol로 o-tolyl의 에너지 감소폭이 가장 적게 예측되었다. 또한 안정도적인 측면에서는 o-tolyl이 48.9 kcal/mol, m-tolyl이 50.2 kcal/mol, p-tolyl은 52.4 kcal/mol로 o-tolyl 이온이 가장 안전한 구조로 계산되었다. 한편 세 가지 이성질체 사이의 에

Table 3. Absolute (in hartree) and relative energies (ΔE, in kcal/mol) for transition states and a local minimum state of $C_7H_7^+$ isomers at various levels of theory

	TS1(p-m)	ΔE	TS2(m-o)	ΔE	TS3(o-b)	ΔE	TS4(b-L)	ΔE	LM(b-t)	ΔE	TS5(L-t)	ΔE
DZ SCF	-268.602995	128.3	-268.607377	125.8	-268.659360	95.2	-268.689738	78.0	-268.692467	76.2	-268.653415	98.9
DZP SCF	-268.746685	113.1	-268.749334	111.5	-268.795812	84.0	-268.815781	73.0	-268.821757	69.2	-268.792827	85.9
DZ CISD	-269.204131	116.1	-269.206981	114.6	-269.250234	89.3	-269.274693	75.9	-269.281530	71.5	-269.248121	90.7
DZP CISD	-269.595173	104.6	-269.597683	103.1	-269.638951	78.8	-269.649173	74.0	-269.660204	67.5	-269.634195	81.9
DZ CCSD	-269.256372	105.1	-269.258534	104.0	-269.292274	84.8	-269.319745	69.5	-269.327409	64.5	-269.295765	82.6
DZP CCSD	-269.706547	95.1	-269.710658	93.8	-269.743184	75.0	-269.754033	69.8	-269.764963	62.9	-269.740451	75.6
DZ CCSD(T)	-269.284865	103.0	-269.287160	101.7	-269.318134	84.3	-269.343522	70.2	-269.349003	66.7	-269.322028	81.8
DZP CCSD(T)[a]	-269.755582	92.4	-269.758055	91.1	-269.787711	74.0	-269.795794	70.6	-269.802119	66.5	-269.786760	74.7

The relative energies with respect to the tropylium cation include zero-point vibrational energy (ZPVE) corrections.
[a]The DZP CCSD(T) energy is a single-point energy at the DZP CCSD optimized geometry.

너지 차이는 o-와 m-tolyl은 1.3 kcal/mol, m-와 p-tolyl은 2.2 kcal/mol 그리고 o-와 p-tolyl사이의 에너지 차이는 3.5 kcal/mol 로 예측되었다. 이 결과를 다른 이론 계산과 비교해 보면 1997년 Shin이 6-31G(d,p) basis set에서 restricted Hartree-Fock(RHF)으로 계산한 결과인 o-와 m-tolyl 사이는 1.4, m-와 p-tolyl은 1.9 그리고 o-와 p- tolyl은 3.3 kcal/mol와 잘 일치하고 있다.25 또한 안정도 순서에서도 다른 이론 계산 결과들과 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

Table 3에는 Tolyl 이성질체들과 benzyl 및 tropylium 이온 사이에 존재할 수 있는 다섯 개의 전이 상태 및 benzyl 과 tropylium 이온 사이에 존재하는 또 하나의 local minimum 상태에 대하여 여러 이론 수준에서 최적화 하여 얻은 절대에너지 및 상대에너지를 나열하였다. O-, m- 그리고 p-tolyl 구조들 사이에서는 각각 하나씩의 전이 상태를 경유하여, 즉 1,2 hydrogen shift에 의해 재배열될 수 있으나 benzyl과 tropylium 사이에는 두 개의 전이 상태와 한 개의 local minimum(**LM**) 상태 생성물을 경유하는 것으로 확인되었다. 이들 기저상태, 전이 상태, 그리고 **LM**의 에너지를 tropylium을 기준으로 DZP CCSD(T) level에서 비교해 보면, 첫 번째가 p-와 m-tolyl사이의 전이 상태인 **TS1**으로 92.4 kcal/mol, 두 번째는 m-와 o-tolyl사이의 전이 상태인 **TS2**로 91.1 kcal/mol, 세 번째는 o-tolyl과 benzyl사이의 전이 상태인 **TS3**로 74.0 kcal/mol, 네 번째는 benzyl과 local minimum state의 전이 상태인 **TS4**로 70.6 kcal/mol, 다섯 번째는 **TS4**와 **TS5** 사이의 local minimum(**LM**)으로 66.5 kcal/mol이며 마지막 여섯 번째는 local minimum과 tropylium 사이의 전이 상태인 **TS5**로 74.7 kcal/mol의 에너지 차이를 나타내고 있다.

Table 4. Activation energy barrier(kcal/mol) between $C_7H_7^+$ cations

	ΔE (p-m)	ΔE (m-o)	ΔE (o-b)	ΔE (b-t)
DZ SCF	66.3	65.1	36.8	92.6
DZP SCF	56.1	56.2	31.0	81.7
DZ CISD	56.2	56.4	32.6	82.5
DZP CISD	49.4	49.7	27.2	75.8
DZ CCSD	48.7	49.4	31.5	74.1
DZP CCSD	42.3	42.9	25.7	68.8
DZ CCSD(T)	47.0	47.7	31.5	73.6
DZP CCSD(T)	40.0	40.9	25.1	67.8
Kim[a]	41.0	41.5	38.3	-
Cone[b]	38.9	38.9	25	32.7
Smith[c]	-	-	-	65
Ignatiev[d]	46.8	46.8	23.2	68.8

a: ref. 3, b: ref. 5, c: ref. 27, d: ref. 6

Table 4에는 *Table* 1과 *Table* 3의 상대에너지를 이용하여 여러 이론 수준에서 $C_7H_7^+$ 이성질체들 간의 활성화 에너지 장벽을 나열하였으며, 가장 높은 수준의 결과를 이용하여 *Fig*. 1에 potential energy surface를 나타내었다. 이 결과들을 살펴보면 DZP CCSD(T)의 이론 수준에서 p-와 m-tolyl 사이의 활성화 에너지 장벽은 40.0 kcal/mol 이고, m-와 o-tolyl 사이의 활성화 에너지 장벽은 40.9 kcal/mol 그리고 o-tolyl 과 benzyl 사이는 25.1 kcal/mol로 예측되었다. 한편 benzyl에서 tropylium으로 재배열하는 경로에 대해서는 두 개의 전이 상태와 한 개의 local minimum state를 경유하며, 이때의 최대 활성화 에너지 장벽은 67.8 kcal/mol로 예측되었다. 이러한 결과를 이전의 이론 결과와 비교하면, Cone 등이[5] MINDO/3로 계산하여 발표한 tolyl 이성질체 사이의 전이 상태 중에 m-와 o-tolyl 사이의

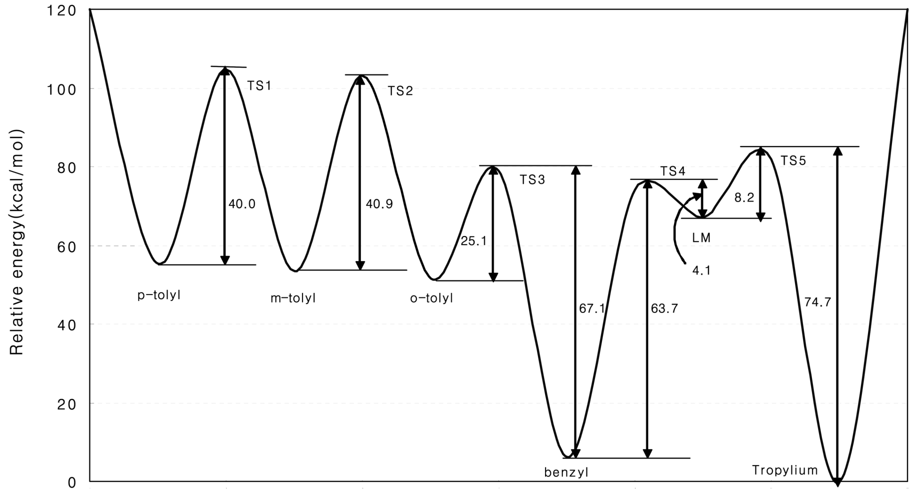


Fig. 1. The potential energy surface of the local minima and the transition states of $C_7H_7^+$ cations at DZP CCSD(T) level of theory.

활성화 에너지 장벽은 38.9 kcal/mol 이고, o-tolyl 과 benzyl 사이는 25.0 kcal/mol로 예측하여 비교적 본 연구결과와 잘 일치하였다. 그러나 benzyl에서 tropylium으로 재배열하는 경로에 대해서는 세 개의 전이 상태와 두 개의 local minimum state를 경유하며, 이때의 최대 활성화 에너지 장벽은 32.7 kcal/mol로 예측하여 많은 차이를 보여주고 있다.

또한 Smith등은 G2 level의 계산으로 benzyl에서 tropylium을 재배열하는 경로에 대해 두 개의 local minimum state와 세 개의 전이 상태를 경유하는 경로와 한 개의 local minimum state와 두개의 전이 상태를 경유하는 경로를 제시하였으며 이중에 local minimum state인 1-cycloheptatrieneyl 양이온을 경유하는 두 번째 경로가 타당할 것으로 판단하였고, 이때의 최대 활성화 에너지 장벽은 65 kcal/mol로 예측하여, benzyl에서 tropylium을 재배열되는 경로에 대한 활성화 에너지 장벽은 본 연구결과와 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.[26] Ignatyev 등도 tolyl 사이에는 한 개의 전이 상태를 거쳐 재배열되며 m-와 p-tolyl 그리고 m-와 o-tolyl 사이의 활성화 에너지 장벽의 높이는 46.8 kcal/mol 이었고, o-tolyl과 benzyl은 23.2 kcal/mol로 보고하였다.[6] 또한 benzyl에서 tropylium으로 재배열되는 과정은 한 개가 local minimum state과 두 개의 전이상태를 경유한다고 하였으며 이때의 최대 활성화 에너지 장벽은 68.8 kcal/mol로 예측하여 본 연구결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

한편 McLafferty 등과[7] Olesik1 등은 o-, m-, p-tolyl 이온이 생성된 후 benzyl 구조를 거쳐 tropylium이 생성되는 것으로 보고한 바 있고, 많은 실험결과에서도 여러 가지 halotoluene 에서 생성된 $C_7H_7^+$ 이온 중 90% 이상이 benzyl이나 tropylium 구조를 갖는 것으로 보고된 바 있다. 이는 tolyl 구조가 생성된 후 활성화 에너지 장벽(약 40 kcal/mol) 이상의 에너지를 받는다면 o-tolyl을 거쳐 에너지가 낮은 benzyl 구조로 재배열할 수 있을 것이나, 이는 이온화되는 과정에 대한 여분의 에너지로는 매우 큰 값이므로 실제로 가능성이 매우 낮다고 하겠다. 그러나 o-tolyl 의 경우는 이보다 낮은 25.1 kcal/mol 이상의 에너지를 받으면 bezyl 구조로 재배열할 수 있을 것으로 판단되며 이는 어느 정도 여분의 에너지가 주어지면 쉽게 benzyl 이온으로 재배열이 가능할 것으로 판단된다. Ignatiev는6 phenyl과 o-tolyl 이온의 deformation energy(또는 excess energy, 여분의 에너지)를 계산한 결과 각각 30.1과 31.5 kcal/mol로서 m-와 p-tolyl은 benzyl로 재배열되기 어렵지만 o-tolyl은 이 에너지에 의해 benzyl 구조로 재배열이 가능할 것이라고 주장하였다. 이를 확인하기 위하여 본 연구에서는 halotoluene과 toluene에 대한 여분의 에너지를 DZ와 DZP SCF level에서 계산하여 그 결과를 *Table* 5에 정리하여 놓았다. 여기서 여분의 에너지는 halotoluene 이나 toluene의 최적화된 분자구조에서 할로겐 또는 수소 원자가 떨어져 나온 직 후 생성된 $C_7H_7^+$ 이온의 에너지와 최적화된 o-, m-, *Table* 5. Deformation energy (excess energy, kcal/mol) at various levels of theory

	DZ SCF		DZP SCF	
	E	ΔE	E	ΔE
o-chlorotulene	-268.667364	33.1	-268.786832	37.5
m-chlorotulene	-268.664103	32.5	-268.785881	35.4
p-chlorotulene	-268.666580	29.6	-268.784971	34.3
o-flourotulene	-268.675679	27.9	-268.794854	32.5
m-flourotulene	-268.670504	28.5	-268.791739	31.7
p-flourotulene	-268.673634	25.2	-268.792577	29.5
toluene(o-)	-268.672179	30.1	-268.792991	33.7
toluene(m-)	-268.669437	29.1	-268.790029	32.8
toluene(p-)	-268.668318	28.5	-268.788631	32.0

p-tolyl 구조의 에너지 차이로 계산하였다. 그 결과 ortho 위치의 fluorotoluene, chlorotoluene 및 toluene의 경우는 DZP SCF level에서 32.5, 37.5와 33.7 kcal/mol의 에너지가 발생하므로 같은 이론 수준인 DZP SCF level에서 계산한 활성화 에너지 장벽 31.0 kcal/mol 보다 높으므로 benzyl 구조로 재배열이 가능할 것으로 예상되지만 meta와 para 위치에 수소나 할로겐 원소가 결합된 chlorotoluene과 fluorotoluene 및 toluene은 para-meta 또는 mea-ortho 위치로의 활성화 에너지 장벽이 약 56 kcal/mol이 되기 때문에 재배열이 어렵고 따라서 다른 메카니즘 즉 할로겐이 떨어지기 전에 재배열이 일어남(channel II)으로서 benzyl 이나 tropylium 양이온이 생성되는 반응 메카니즘이 더 타당할 것으로 예측할 수 있다.

4. 결 론

Toluene이나 cycloheptatriene을 포함한 여러 halotoluene (C_7H_7X, X=F, Cl, Br, I 등) 화합물들이 수소나 할로겐 원소(X)의 해리에 의하여 생성되는 $C_7H_7^+$ 이온들의 구조 간 이성질체화 반응 메카니즘을 규명하기 위하여 $C_7H_7^+$(tolyl, benzyl 및 tropylium) 이온들과 이들 사이의 전이과정에 관련된 전이 상태 및 local minimum 구조들을 최적화하고, 이 구조들 간의 활성화 에너지를 예측하였다. 결과로 o-, m- 그리고 p-tolyl 이온의 구조들은 1,2 hydrogen shift에 의해 재배열되어 각각 하나씩의 전이 상태를 경유하지만, benzyl과 tropylium 이온들 사이에는 두 개의 전이 상태와 한 개의 local minimum(**LM**) 상태의 중간 생성물을 경유하는 것으로 확인되었다. 이 구조들에 대한 진동 주파수를 계산한 결과 local minimum은 36개 mode가 모두 실수로 계산되었고, 전이 상태들은 하나의 허수를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 $C_7H_7^+$ 이성질체 사이의 재배열에 관한 활성화 에너지 장벽을 DZP CCSD(T) 이론 수준에서 예측한 결과 p-와 m-tolyl 사이의 활성화 에너지 장벽은 40.0 kcal/mol 이었고, m-와 o-tolyl 사이는 40.9 kcal/mol로 두 장벽 간에는 큰 차이가 없었다. 또한 o-tolyl 이온에서 benzyl 이온으로의 전이 과정에 대한 활성화 에너지는 25.1 kcal /mol로 예측되었으며, benzyl 이온으로부터 tropylium 이온으로 재배열되는 최대 활성화 에너지 장벽은 67.8 kcal/mol로 예측되었으며 이 결과는 Cone등이 예측한 32.7 kcal/mol 보다 43.1 kcal/mol 정도 높게 예측되었다.[5] 결론적으로 $C_7H_7^+$ 이온의 재배열 과정은 o-tolyl에서 benzyl 이온으로 재배열할 경우는 약 25 kcal/mol, m- 또는 p-tolyl 이온에서 benzyl 이온으로 재배열되기 위해서는 40.9 kcal/mol 정도의 에너지가 필요하며 또한 benzyl 이온에서 tropylium 이온으로 재배열되기 위해서는 67.8 kcal/mol의 에너지를 필요로 하는 것을 알 수 있다.

그러나 많은 실험결과에서 나타났듯이 tolyl 구조보다는 benzyl이나 tropylium이 생성되는 경우가 많으므로 대부분의 halotoluene 가운데 halogen 원자가 먼저 해리 되어 tolyl 이온을 생성한 후 benzyl이나 tropylium 구조로 재배열되기 보다는 해리되기 전에 hydrogen이나 halogen 원자의 재배열을 통해 benzyl이나 tropylium이 생성되는 것이 더욱 타당한 할 것으로 판단되며 이에 대한 재배열 메카니즘도 제시되고 있다. 따라서 앞으로 channel II 즉 할로겐이나 수소가 떨어지기 전의 재배열 반응 메카니즘에 의한 benzyl과 tropylium의 생성에 관하여 더욱 심도있는 고찰이 있어야 하겠다.

본 연구는 2002년도 한국과학재단 목적기초연구(R05-2002-000489-0) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Olesik, S.; Baer, T.; Morrow, J. C.; Ridal, J. J.; Buschek, J.; Holmes, J. L. *Org. Mass Spectrom.* **1989**, *24*, 1008.
2. Lifshitz, C. *Acc. Chem. Soc*. **1994**, *27*, 138.
3. Kim, B. J.; Shin, S. K. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1411.
4. Kim, B. J.; Shin, S. K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9918.
5. Cone, C.; Dewar, J. S.; Landman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 372.
6. Ignatyev, I. S.; Sundius, T. *Chem. Phys. Lett*. **2000**, *326*, 101.
7. McLafferty, F. W.; Bockhoff, F. M. *Org. Mass Spectrom.* **1979**, *14*, 181.
8. Cho, Y. S.; Kim, M. S.; Choe, J. C. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **1995**, *145*, 187.
9. Dunbar, R. C.; Lifshitz, C. *J Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3542.
10. Shin, S. K.; Kim, B. J.; Jarek, R. L.; Han, S. J. *Bull Korean Chem. Soc.* **2002,** *23*, 267.
11. Shin, C. H.; Park, K. C.; Kim, B. J.; Kim, S. J. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2002**, *23*, 337.
12. Lin, C. Y.; Dunbar, R. C. *J. Phys. Chem*. **1994**, *98*, 1369.
13. Yamaguchi, Y.; Osamura, Y.; Goddard, J. D.; Schaefer, H. F. *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab initio Molecular Electronic structure Theory;* Oxford University Press: New York, 1994.
14. Brooks, B. R.; Laidig, W. D.; Sate, P.; Goddard, J. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4652.
15. Scheiner, A.C.; Scuseria, G. E.; Rice, J. E.; Lee, T. J.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys*. **1987**, *87*, 5361.
16. Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
17. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
18. Saxe, P.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5647.
19. Grev, R. S.; Janssen, C. L.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5128.
20. PSI **2.0.8**; C. L. Janssen, E. T. Seidl, G. E. Scuseria, T. P. Hamilton, Y. Yamaguchi, R. B. Remington, Y. Xie, G. Vacek, C. D. Sherrill, T. D. Crawford, J. T. Fermann, W. D. Allen, B. R. Brocks, G. B. Fitzgerald, D. J. Fox, J. F. Gaw, N. C. Handy, W. D. Laidig, T. J. Lee, R. M. Pitzer, J. E. Rice, P. Saxe, A. C. Scheiner, and H. F. Schaefer, PSITECH Inc. Watkinssvills, GA. U.S.A., 1994.
21. Nicolaides, A.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9769.
22. Nicolaides, A.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10561.
23. Jackson, J.-A.; Lias, S. G.; Ausloos, P. *J. Am. Chem. Soc*. **1977**, *99*, 7515.
24. Bombach, R.; Dannacher, J.; Stadelmann, J. P. *J. Am. Chem. Soc.,* **1983**, *105*, 4205.
25. Shin, S. K. *Chem, Phys. Lett.* **1997**, *280*, 260.
26. Smith, B. J.; Hall, N. E. *Chem. Phys. Lett.,* **1997**, *279*, 165.