

## $C_{60}(CH_2)_nOH$ ( $n=0\sim 2$ )와 $C_{60}(OH)_2$ 의 분자구조 및 분광학적 성질에 관한 이론 연구

이주영 · 김승준\*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과  
(접수 2011. 8. 12; 게재확정 2011. 10. 13)

### Theoretical Study for Structures and Spectroscopic Properties of $C_{60}(CH_2)_nOH$ ( $n=0\sim 2$ ) and $C_{60}(OH)_2$

Ju-Young Lee and Seung-Joon Kim\*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea. \*E-mail: sjkim@hnu.kr  
(Received August 12, 2011; Accepted October 13, 2011)

**요 약.**  $C_{60}(CH_2)_nOH$  ( $n=0\sim 2$ )와  $C_{60}(OH)_2$ 의 가능한 분자구조를 B3LYP/6-311G(d,f) 이론 수준에서 최적화 하였으며, 각 화합물의 가장 안정한 분자구조(global minimum)를 확인하고 결합에너지를 계산하여 구조적 특성에 따른 에너지와의 상호 연관성을 고찰하였다. 보다 정확한 상대 에너지를 계산하기 위하여 진동주파수를 계산하여 영점 진동 에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE)를 보정하였으며, IR 스펙트럼을 예측하였다.  $C_{60}(CH_2)_nOH$  ( $n=0\sim 2$ )에서 결합에너지의 경우,  $-CH_2OH$ 기 보다  $-OH$ 기가 결합되었을 때 결합에너지가 약 10 kcal/mol 정도 더 안정한 것으로 나타났다.

**주제어:** 풀러렌올, 결합에너지, 범 밀도 함수 이론

**ABSTRACT.** The possible minimum structures of  $C_{60}(CH_2)_nOH$  ( $n=0\sim 2$ ) and  $C_{60}(OH)_2$  have been optimized using density functional theory (DFT) with the 6-311G (d,f) basis set. The harmonic vibrational frequencies and IR intensities are also determined to confirm that all the optimized geometries are true minima. Also zero-point vibrational energies (ZPVE) have been considered to predict the binding energies. The predicted binding energy of  $C_{60}CH_2OH$  is about 10 kcal/mol more stable than the binding energy of  $C_{60}OH$ .

**Key words:**  $C_{60}(CH_2)_nOH$ ,  $C_{60}(OH)_2$ , DFT, Binding energy

## 서 론

풀러렌(fullerene,  $C_{60}$ )은 탄소 60개로 이루어진 축구공 모양의 방향성물질로, 1985년 처음 합성된 이후 그 독특한 물리적, 화학적 성질 때문에 많은 과학자들의 관심을 끌어들였다. 특히 매우 높은 온도와 압력을 견딜 수 있고 강하고 미끄러운 성질 등으로 신물질로서의 가능성이 높게 평가되고 있다.<sup>1</sup> 풀러렌과 그 유도체들은 고분자 물질, 촉매, 광전도체나 광전효과를 이용한 광학재료, 수소 저장,<sup>2</sup> 초전도체, 전지, 그리고 의학 분야<sup>3-5</sup> 등 매우 다양한 응용가능성 때문에 지금까지 많은 연구들이 수행되어져 왔다. 그러나 풀러렌의 소수성 즉 물에 잘 용해되지 않는 성질 때문에 응용성에 한계가 있다. 따라서 수용액 상에서 풀러렌의 용해성은 중요한 연구과제 가운데 하나가 되어 왔다.

이와 같은 풀러렌의 용해성을 증가시키기 위하여 1992

년 Chiang 연구팀은  $-OH$ 기를 첨가한 풀러렌 유도체(fullerenol, 풀러렌올)를 처음으로 합성하였다.<sup>6</sup> 그 이후 다양한 방법으로 다양한 형태의 수용성 풀러렌올을 합성하여 그 응용 가능성을 넓혀왔다.<sup>7-11</sup> 이와 같은 수용성 풀러렌올은 2000대로 들어서면서 다양한 형태로 그 응용가능성에 관한 연구가 수행되었는데, Chiang 과 그 연구진들은 자유 라디칼을 청소하는 등의 의학적 응용성에 관한 연구 결과를 발표하였으며,<sup>12</sup> 2001-2002년 Hinokuma 등은 수소 전도체(proton conductor)로서 연료전지에의 응용가능성을 발표하였다.<sup>13,14</sup> 2003년 Rincon 등은 필름 형태의 풀러렌올을 이용하여 태양에너지의 변환 및 저장 장치 등에 응용 가능성을 연구하였다.<sup>15</sup> 이외에도 2001년에 Meier와 Kiegiel은 풀러렌에  $RuO_4$ 의 가수분해 반응을 이용하여  $-OH$ 기가 인접하여 2개 붙은 풀러렌을 합성하였으며,<sup>16</sup> 2004년에는 Xing 등은 TOF-MS 측정, XPS, FT-IR 분광계를 이용하여 풀러렌에 첨가된  $-OH$ 기의 개수와 구

조에 따른 풀러렌올의 열역학적 안정성을 조사한 논문을 발표하였다.<sup>17</sup>

풀러렌올에 대한 이론 연구로는 1997년 Wang 등에 의하여  $[C_{60}(OH)_n, n=6, 12]$ 의 분자구조와 열역학적 안정성에 대하여 반 경험적 방법으로 계산한 결과를 발표되었으며,<sup>18</sup> 2006년에는 Rodríguez-Zavala와 Guirado-López는  $[C_{60}(OH)_n, n=32]$ 의 구조적 안정성에 대하여 반 경험적 방법(semi-empirical method) 및 범 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)방법을 사용한 한 점 에너지(single-point energy) 계산으로 연구한 결과를 발표하였다. 이들은 방법을 정확성을 확인하기 위하여  $[C_{60}(OH)_n, n=1,2]$ 에 대하여 분자 구조와 결합 에너지를 계산하였다.<sup>19</sup> 2009년에는 Fileti와 Rivelino에 의하여  $C_{60}(OH)_{1-3}$ 의 여러 이성질체들(isomers)에 대하여 DFT 방법을 사용하여 분자구조 최적화 및 <sup>13</sup>C NMR 연구가 발표되었다.<sup>20</sup> 하지만 지금까지  $C_{60}(CH_2)_nOH$  ( $n=1-2$ )에 대한 이론 계산은 발표되지 않고 있다.

한편 최근에  $\gamma$ -방사선을 이용하여 풀러렌 표면에 -OH 등의 기를 첨가한 풀러렌 유도체를 합성하는 연구가 수행되었다.<sup>21</sup> 풀러렌올과 유사한 즉 수용액 상에서 잘 용해되는 성질을 나타내는 이 유도체는 효소의 고정(immobilization)을 위한 생물학적 센서를 보조하는 물질로서의 응용 가능성을 타진 하고자 합성하였다. 실험 결과 생성물을 확인하기 위하여 FT-IR, 라만 분광계(Raman spectroscopy), 그리고 MALDI-TOF 질량 분광계 등의 분광학 기기를 사용하여 분석하였지만, 스펙트럼을 확인하기 위한 기초 데이터의 부족으로 정확한 확인이 어려워 단지 F-풀러렌으로 명명하였다.

따라서, 본 연구에서는 신뢰할 만한 이론 수준에서  $C_{60}(CH_2)_nOH$  ( $n=0-2$ )와  $C_{60}(OH)_2$ 에 대한 분자구조를 최적화하여, 결합 성질을 이해하고 절대에너지와 결합에너지를 계산하여 구조적 특성에 따른 에너지와의 상호 연관성을 고찰하였다. 각 화합물의 가장 안정한 분자구조(global minimum)를 확인하고, 보다 정확한 상대 에너지를 계산하기 위하여 진동주파수를 계산하여 영점 진동에너지(ZPVE)를 보정하였으며,  $C_{60}(OH)_2$ 의 가능한 두 구조에 대하여 전자가 채워진 가장 에너지가 높은 분자궤도 함수(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)와 전자가 채워지지 않은 가장 에너지가 낮은 분자궤도 함수(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)의 전자분포를 통하여 분자구조의 열역학적 안정성과 MO와의 관계성을 고찰하였다. 또한 최적화된 분자구조에서 IR 스펙트럼을 예측하여 실험 결과를 해석하는데 초석이 되고자 한다.

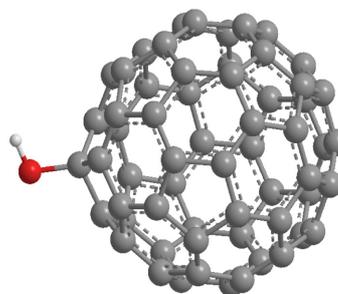
## 계산 방법

본 논문에 사용된 기본적인 계산방법은 DFT 방법 가운데 일반적으로 가장 보편적으로 사용되어지고 있는 B3LYP를 사용하였다. B3LYP<sup>22,23</sup>는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다. 또한 바탕집합(basis set)은 6-311G\*\*를 사용하였다. 풀러렌에 -OH, -(OH)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH 기가 첨가됨에 따른 구조적인 뒤틀림이나 기하학적인 변화를 관찰하고 기저에너지와 결합 에너지를 계산하여 작용기에 따른 결합에너지 변화를 관찰하였다. 또한 진동주파수를 계산하여 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하였으며, 결합에너지를 계산하기 위하여 단량체인 C<sub>60</sub>, OH, (OH)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH 등에 대해서도 위에서 언급한 모든 수준에서 분자구조를 최적화 하였다. 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian 03<sup>24</sup> 프로그램을 사용하였다.

## 결과 및 논의

### 분자구조

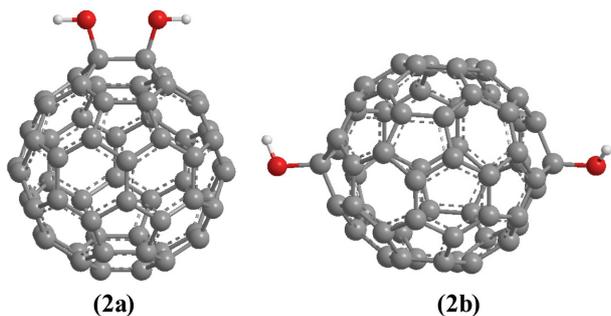
**C<sub>60</sub>OH 기저상태의 분자구조:** C<sub>60</sub>OH (1)에 대한 분자구조는 B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 최적화하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 계산된 가장 안정한 분자구조의 결합 길이와 결합 각도는 Table 1에 나열하였다. 최적화된 분자구조를 살펴보면 -OH기가 결합된 부분의 C-C 결합 길이가 6,6결합(육각형-육각형)에서는 1.519 Å, 5,6결합(오각형-육각형)에서는 1.540와 1.546 Å으로 계산되어 일반적인 풀러렌(C<sub>60</sub>)의 C-C 결합 길이 (6,6결합: 1.355 Å, 5,6결합: 1.467 Å)와 비교해 볼 때 각각 0.164 Å, 0.073-0.079 Å정도 길어지는 것으로 확인되었다. 이때 분자 구조는 -OH기가 결합된 부분에서 부분적으로 일그러진 구형의 형태를 나타내었고, 이것은 전기음성도가 큰 산소 원자의 부분음전하(partial negative charge)로 인하여 -OH



**Fig. 1.** Optimized structure of C<sub>60</sub>OH (1) calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

**Table 1.** Geometrical parameters of  $C_{60}(CH_2)_nOH$  ( $n=0\sim 2$ ) calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory

Parameter	B3LYP/6-311G(d,p)		
	$C_{60}OH$	$C_{60}CH_2OH$	$C_{60}(CH_2)_2OH$
Bond length (Å)			
C1-C2	1.519	1.520	1.523
C1-C3	1.540	1.543	1.546
C1-C4	1.546	1.543	1.544
C1-C5	-	1.548	1.559
C5-C8	-	-	1.522
C5-H6	-	1.098	1.094
C5-H7	-	1.098	1.094
C8-H9	-	-	1.098
C8-H10	-	-	1.098
C8-O11	1.432	1.417	1.425
O11-H12	0.965	0.962	0.961
Bond angle (°)			
C1-C5-C8			114.6
C5-C8-O11		107.5 (1-5-11)	106.3
C8-O11-H12	107.7	108.7 (5-11-12)	108.2

**Fig. 2.** Optimized structures of  $C_{60}(OH)_2$  calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

기와 결합된 부분에서 탄소 원자의 전자들이 끌어당겨지기 때문이라고 할 수 있다. 이외의 C-C 결합 길이는 일반적인 풀러렌의 C-C 결합 길이와 거의 일치하였다. C-O 결합 길이는 1.432 Å로 일반적인 탄소 원자와 산소 원자 사이 단일결합 길이인 1.43 Å과 거의 차이가 없는 것으로 계산되었다. O-H 결합 길이는 0.965 Å로  $H_2O$ 에서의 길이인 0.942 Å보다 약간 길어지는 것을 확인했다.

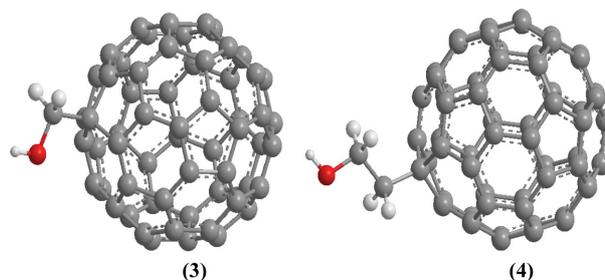
**$C_{60}(OH)_2$  기저상태의 분자구조:**  $C_{60}(OH)_2$ 에 대한 두 개의 분자구조는 B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 최적화된 결과를 Fig. 2에 나타내었고, 결합 길이와 각도는 Table 2에 나타내었다. (2a)의 구조는 두 개의 -OH기가 풀러렌 표면에서 인접한 부분에 편중되어 결합된 형태이며 (2b)의 구조는 두 개의 -OH기가 서로 반대편에 대칭적 위치의 탄소에 결합되어 있는 형태이다. (2a)의 구조를 살펴보면 -OH기가 결합된 부분의 C-C 6,6결합은 1.609 Å, 5,6결합

**Table 2.** Geometrical parameters of  $C_{60}(OH)_2$  (2a and 2b) isomers calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory

Parameter	B3LYP/6-311G(d,p)	
	2a	2b
Bond length (Å)		
C1-C7	1.543	1.543
C1-C8	1.543	1.534
C1-C4	1.609	-
C1-C9	-	1.517
C1-O2	1.423	1.433
O2-H3	0.964	0.965
O5-H6	0.964	0.965
Bond angle (°)		
C8-O1-H2	107.0	107.0

은 1.543 Å으로 일반적인 풀러렌의 C-C 결합 길이보다 각각 0.254 Å, 0.076 Å 정도 길어졌음을 확인했고, -OH기의 부분적인 음전하의 영향 때문이라고 할 수 있다. (2b)의 구조 역시 각각 0.162 Å, 0.076 Å 정도 길어진 1.517 Å, 1.543 Å으로 나타났고, 앞서 말한 이유와 같다. C-O결합 길이는 1.433 Å로 일반적인 탄소-산소 사이 단일결합 길이(1.43 Å)와 거의 일치하는 것으로 확인되었다. O-H 결합 길이의 경우 두 구조에서 모두  $H_2O$ 에서의 길이인 0.942 Å보다 좀 더 긴 0.964 Å으로 나타났다.

**$C_{60}CH_2OH$  기저상태의 분자구조:**  $C_{60}CH_2OH$  (3)에 대한 분자구조 역시 B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 최적화하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결합 길이와 각도는 Table 1에 나타내었다. 그 결과 - $CH_2OH$ 기와 결합한 부분의 C-C 결합 길이는 6,6 결합에서 1.519 Å, 그리고 5,6 결합에서는 1.543 Å으로 일반적인 풀러렌 분자에 비해 각각 0.164 Å, 0.076 Å정도 약간 길어지는 것으로 계산되었다. 역시 결합된 - $CH_2OH$ 기로 인해 구형이 일그러지는 형태를 띠며, 산소 원자의 부분 음전하에 의한 것으로 보여진다. 이외의 C-C 결합 길이는 일반적인 풀러렌의 C-C 결합 길이와 거의 일치한다. C-O의 경우는 일반적인 탄소 원자와 산소 원자 사이 단일결합 길이인 1.43 Å 보다 짧은

**Fig. 3.** Optimized structures of  $C_{60}CH_2OH$  (3) and  $C_{60}(CH_2)_2OH$  (4) calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

1.417 Å로 나타났다. 풀러렌 전체에 편재되어 있던 전자가 -CH<sub>2</sub>OH기가 결합된 탄소 쪽으로 비편재화가 일어나면서 탄소는 상대적으로 부분 음전하를 띄게 되고, 이때문에 부분 음전하를 가진 -CH<sub>2</sub>OH기와 풀러렌 사이에 반발력이 커지면서 -CH<sub>2</sub>OH기 안의 C-O 결합력도 상대적으로 커지므로 결국 결합 길이가 짧아지게 되는 것으로 해석되어질 수 있다. O-H 결합 길이는 H<sub>2</sub>O에서의 길이인 0.942 Å보다 좀 더 긴 0.962 Å로 나타났다.

**C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH 기저상태의 분자구조:** C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (4)에 대한 분자구조 또한 B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 최적화된 결과를 Fig. 3에 나타내었고, 결합 길이와 각도는 Table 1에 나열하였다. 최적화된 구조에 대한 결과 값을 보면 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH기가 결합된 탄소 주변의 C-C 결합길이는 6,6 결합에서 1.523 Å, 5,6 결합에서 1.545 Å로 계산되어 일반적인 풀러렌의 C-C 결합 길이보다 각각 0.168 Å, 0.078 Å 정도 길어졌음을 확인했고, 앞서 말한 이유와 같다. 이외의 C-C 결합 길이는 일반적인 풀러렌의 C-C 결합 길이와 거의 일치한다. -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH기에서의 C-C 결합 길이는 1.541 Å로 일반 C-C 단일결합 길이와 일치한다. C-H 결합 길이는 1.096 Å로 일반적인 C-H 결합 길이(1.093 Å)와 차이가 없었다. C-O의 경우 1.425 Å 일반적인 탄소 원자와 산소 원자 사이 단일결합 길이인 1.43 Å과 거의 일치하는 것으로 보아 전하의 영향을 거의 받지 않는 것으로 사료된다. O-H 결합 길이는 H<sub>2</sub>O에서의 길이인 0.942 Å보다 좀 더 긴 0.961 Å로 나타났다. C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH에서 n이 늘어남에 따라 O-H 결합 길이가 점점 짧아지는 경향을 보이는데, 이는 앞서 언급한 부분음전하의 영향 때문인 것으로 예측된다.

#### Vibrational frequency(진동 주파수)

C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n=0~2)의 최적화된 분자구조에 대한 진동 주파수를 B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 계산하여 Fig. 4~6에 나타내었다. 그 결과 모두 양의 값을 나타내어 안정한 최저 에너지 구조인 것을 확인하였다. Fig. 4는

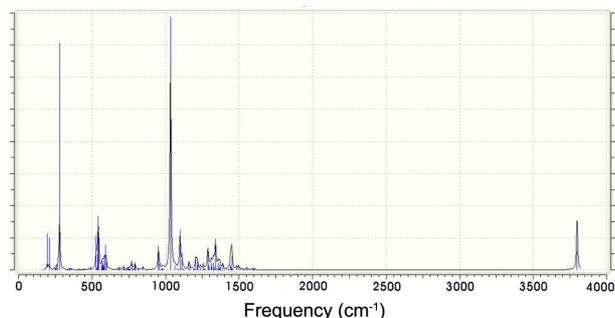


Fig. 4. Vibrational frequencies of C<sub>60</sub>OH calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

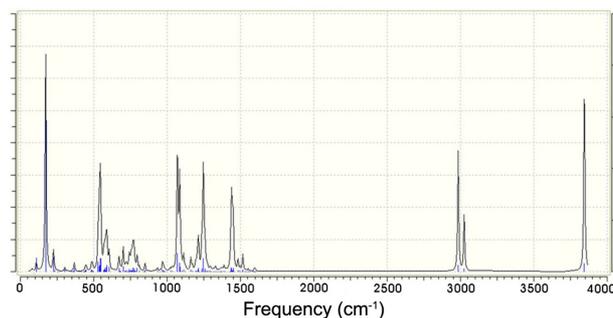


Fig. 5. Vibrational frequencies of C<sub>60</sub>CH<sub>2</sub>OH calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

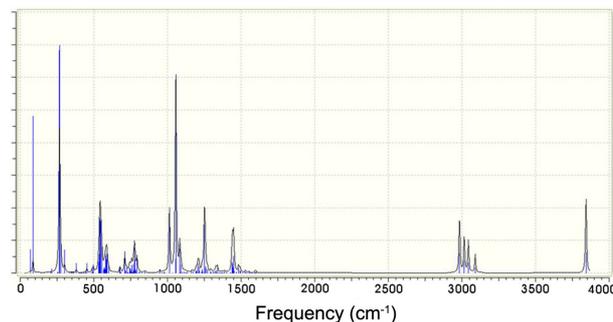
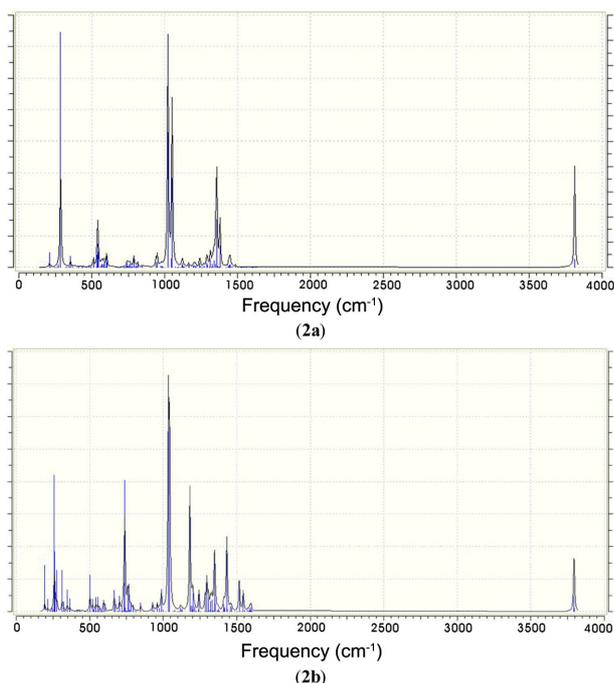


Fig. 6. Vibrational frequencies of C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

C<sub>60</sub>OH의 가장 안정한 분자구조에 대해 예측된 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. -OH기에 존재하는 O-H 신축방식(stretching mode)에 대한 피크(peak)는 3798 cm<sup>-1</sup>에서 관측되었고, 매우 강한 C-O 신축방식은 1033 cm<sup>-1</sup>에서 발견되었다. Fig. 5는 C<sub>60</sub>CH<sub>2</sub>OH의 가장 안정한 분자구조에 대해 예측된 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 3845 cm<sup>-1</sup>에서 O-H 신축방식이 강하게 나타났고, -CH<sub>2</sub>OH기에 대한 C-H 신축방식이 2984, 3025 cm<sup>-1</sup>에서 예측되었으며, C-O 신축방식은 1070~1087 cm<sup>-1</sup>로 계산되었다. Fig. 6에는 C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH의 가장 안정한 분자구조에 대해 예측된 IR 스펙트럼을 나타내었다. O-H의 신축방식에 대한 값은 3843 cm<sup>-1</sup>로 계산되었고, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH기에 대한 C-H 신축방식이 2984, 3016, 3044, 3090 cm<sup>-1</sup>에서 약간 복잡한 피크로 나타날 것으로 예측되었으며 1056 cm<sup>-1</sup>에서 C-O 신축방식이 강하게 나타날 것으로 예측되었다. O-H 신축방식에 대한 진동주파수는 n이 늘어남에 따라 청색이동(blue shift)되는 경향을 나타냈으며 O-H 결합이 점차 강해진다는 것을 의미한다고 해석할 수 있겠다.

Fig. 7은 최적화된 두 개의 C<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub> 이성질체에 대한 진동 주파수를 B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 계산하여 예측된 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. O-H 신축방식에 대한 피크가 (2a)와 (2b) 구조에 대하여 각각 3812 cm<sup>-1</sup>, 3794



**Fig. 7.** Vibrational frequencies of two C<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub> (**2a** and **2b**) isomers calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

cm<sup>-1</sup>에서 관측되었고, (2a)가 (2b)보다 청색이동된 것으로 보아 (2a)에서의 O-H 결합이 (2b)에서 보다 더 강하며 (2a)의 구조가 더 안정적일 것으로 짐작할 수 있다. C-O 결합의 경우 (2a)와 (2b) 구조에 대하여 각각 1051 cm<sup>-1</sup>, 1043 cm<sup>-1</sup>에서 관측되었다.

#### 절대 에너지 및 결합 에너지

C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n=0-2)에 대한 B3LYP 수준에서 최적화된 분자구조에서의 절대에너지(hartree) 및 풀러렌과 라디칼(radical) 사이의 결합에너지(kcal/mol)를 Table 3에 정리하였다.

결합에너지는  $\Delta E(C_{60}(CH_2)_nOH)=[E(C_{60})+E((CH_2)_nOH\cdot)]-E(C_{60}(CH_2)_nOH)$ , (n=0-2)에 의하여 계산하였으며 영점 진동에너지는 같은 바탕집합에서 B3LYP의 계산결과를 사용하여 보정하였다. C<sub>60</sub>OH의 결합에너지( $\Delta E$ )는 35.4 kcal/mol, 그리고 영점 진동 에너지를 보정한 결합에너지( $\Delta E_0$ )는 32.2 kcal/mol로 계산되었다. C<sub>60</sub>CH<sub>2</sub>OH의  $\Delta E$ 는 25.5 kcal/mol,  $\Delta E_0$ 은 22.3 kcal/mol로 계산되었으며 이 값은 C<sub>60</sub>OH보다 각각 9.9 kcal/mol 정도 낮게 나타났다. 반면에 C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH의 결합에너지( $\Delta E$ )는 27.9 kcal/mol, 영점 진동 에너지를 보정한 결합에너지( $\Delta E_0$ )는 24.2 kcal/mol로 계산되어 C<sub>60</sub>CH<sub>2</sub>OH보다 각각 2.4 kcal/mol, 1.9 kcal/mol 높게 나타났다. 이러한  $\Delta E$ ,  $\Delta E_0$ 의 경향성을 보았을 때 풀러렌올의 경우 -CH<sub>2</sub>기가 추가됨에 따라 풀러렌과 알코올(alcohol)기 사이 결합이 약해지는 것을 알 수 있었고, -CH<sub>2</sub>기의 개수에는 결합력에 큰 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다.

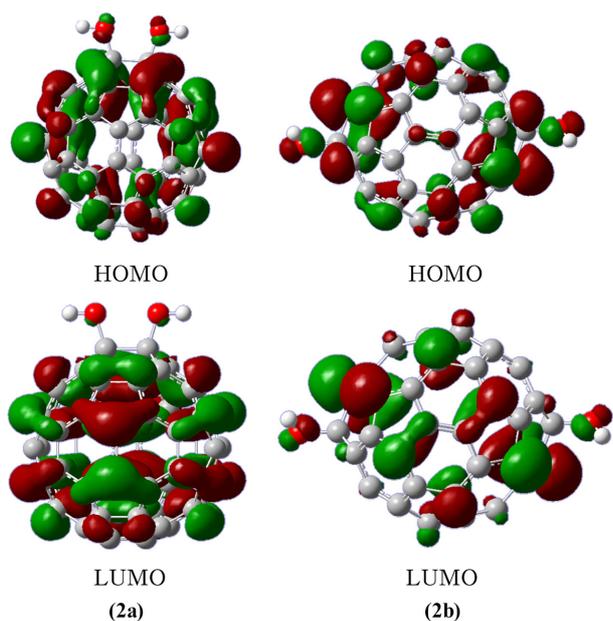
B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 최적화된 C<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub>의 분자구조에서 절대에너지(hartree) 및 풀러렌과 라디칼사이의 결합에너지(kcal/mol) 역시 Table 3에 정리하였다. 결합에너지는  $\Delta E(C_{60}(OH)_2)=[E(C_{60})+E(2OH\cdot)]-E(C_{60}(OH)_2)$ 에 의하여 계산하였으며 영점 진동에너지는 같은 바탕집합에서 B3LYP의 계산결과를 사용하여 보정하였다. C<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub>의 결합에너지( $\Delta E$ )가 (**2a**)와 (**2b**) 구조에 대하여 각각 99.6 kcal/mol, 62.5 kcal/mol로 계산되었고, 영점 진동 에너지를 보정한 결합에너지( $\Delta E_0$ )는 각각 91.5 kcal/mol, 56.0 kcal/mol로 계산되었다.  $\Delta E$ ,  $\Delta E_0$ 의 값을 비교했을 때 (**2a**)의 값이 (**2b**)보다 큰 것으로 보아 (**2b**)보다 (**2a**)의 구조가 더 안정하다는 것을 알 수 있었다. 이는 하나의 -OH기에 대하여 각각 45.8 kcal/mol 그리고 28 kcal/mol 로서 -OH기가 인접하여 결합(**2a**)되어 있을 때 더 강하게 결합됨을 알 수 있으며, 서로 멀리 떨어져서 결합(**2b**)되어 있을 때는 하나

**Table 3.** Absolute energies (E, in hartree), zero-point vibrational energies (ZPVE, in kcal/mol), relative energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) for hydroxyl group on fullerene-C<sub>60</sub> at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

Parameter	B3LYP/6-311G(d,f)			
	E	ZPVE	$\Delta E^a$ ( $\Delta E_0^b$ )	HOMO-LUMO gap
C <sub>60</sub>	-2286.590384	234.8	-	
OH·	-75.754527	5.3	-	
CH <sub>2</sub> OH·	-115.095602	23.4	-	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH·	-154.415299	40.8	-	
C <sub>60</sub> OH	-2362.401348	243.3	35.4 (32.2)	2.8
C <sub>60</sub> CH <sub>2</sub> OH	-2401.726546	261.4	25.5 (22.3)	2.8
C <sub>60</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-2441.050210	279.3	27.9 (24.2)	2.7
C <sub>60</sub> (OH) <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	-2438.258089	253.5	99.6 (91.5)	2.7
C <sub>60</sub> (OH) <sub>2</sub> ( <b>2b</b> )	-2438.199060	251.9	62.5 (56.0)	1.7

<sup>a</sup>Relative energies ( $\Delta E$ ) that is,  $\Delta E \{C_{60}(CH_2)_2OH\} = [E(C_{60}) + E\{(CH_2)_2OH\cdot\}] - E\{C_{60}(CH_2)_2OH\}$

<sup>b</sup>Relative energies after zero-point vibrational correction ( $\Delta E_0$ )



**Fig. 8.** HOMO and LUMO of  $C_{60}(OH)_2$  isomers calculated at the B3LYP/6-311G(d,f) level of theory.

의 -OH기가 결합되어 있을 때와 유사한 결합력을 가짐을 알 수 있다.

B3LYP/6-311G(d,f) 수준에서 최적화된 분자구조들의 HOMO와 LUMO를 Fig. 8에 나타내었고, HOMO-LUMO 에너지 차이를 Table 3에 정리하였다.  $C_{60}(OH)_2$  이성질체들에 대한 각각의 HOMO와 LUMO를 비교해 볼 때, (2b) 구조는 전하가 -OH기에 국부적으로 치우쳐져 있는 반면에 (2a)는 전하가 풀러렌 전체에 고르게 편재되어 있다. 이로 보아 전하 분포로 인해 (2a)의 구조가 더 안정하다는 것을 알 수 있었다.

## 결론

$C_{60}(CH_2)_nOH$ , ( $n=0-2$ )와  $C_{60}(OH)_2$ 의 가능한 분자구조를 B3LYP/6-311G(d,f) 수준까지 최적화 하였으며, 모든 최적화된 구조에서의 진동주파수가 실수로 계산되어 안정한 최저 에너지 구조(true minimum)로 확인되었다. 특히  $C_{60}(OH)_2$ 는 이성질체들에 대한 각 구조들의 기저상태(local minimum)를 찾아서 기하학적 구조에 대한 파라미터(geometrical parameters)를 구하였고, 그들의 가장 안정한 에너지의 구조를 결정하였다. B3LYP/6-311G(d,f)에서 계산된 상대에너지는  $C_{60}(OH)_2$ -2a 구조와  $C_{60}(OH)_2$ -2b 구조 간에 37.1 kcal/mol 차이가 났으며 이로써 2a의 구조가 더 안정하다는 것을 확인하였다. 이는 HOMO와 LUMO를 보았을 때 전하의 분포가 2b 구조는 국부적으로 치우

쳐져 있는 반면 2a 구조는 풀러렌 표면 전체에 고르게 퍼져 있기 때문인 것으로 사료된다.  $C_{60}(CH_2)_nOH$  ( $n=0-2$ )에서 결합에너지의 경우, - $CH_2OH$ 기 보다 -OH기가 결합되었을 때의 결합에너지가 약 10 kcal/mol 정도 더 안정한 것으로 나타났다. 또한 최적화된 구조들의 IR 스펙트럼을 예측할 결과  $n$ 이 늘어남에 따라 O-H 스트레칭 모드가 청색이동(blue shift)되는 경향을 나타내었다. 이 분자들의 구조적 안정성은 전기음성도가 큰 산소 원자에 따른 기능기(functional group)의 전하가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보여 진다.

**Acknowledgement.** 본 연구는 2011년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318(6042), 162.
- Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7152.
- Friedman, S. H.; Ganapathi, P. S.; Rubin, Y.; Kenyon, G. L. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 2442.
- Chen, H. C.; Yu, C.; Veng, T. H.; Chen, S.; Huang, K. J.; Chiang, L. Y. *Toxicol. Pathol.* **1998**, 26, 143.
- Miyata, N.; Yamakoshi, Y. In *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Kadish, K. M., Ruoff, R. S., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, 1995; Vol. 5, p 345.
- Chiang, L. Y.; Upasani, R. B.; Swirczewsky, J. W.; Soled, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10154.
- Chiang, L. Y.; Swirczewsky, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1791.
- Chiang, L. Y.; Upasani, R. B.; Swirczewsky, J. W.; Soled, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5453.
- Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3960.
- Chiang, L. Y.; Bhonsle, J. B.; Wang, L. Y.; Shu, S. F.; Chang, T. M.; Hwu, J. R. *Tetrahedron* **1996**, 52, 4963.
- Chen, B. H.; Huang, J. P.; Wang, L. Y.; Shiea, J.; Chen, T. L.; Chiang, L. Y. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, 1, 1171.
- Lai, H. S.; Chen, W. J.; Chiang, L. Y. *World J. Surg.* **2000**, 24, 450.
- Hinokuma, K.; Ata, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341, 442.
- Li, Y. M.; Hinokuma, K. *Solid State Ionics* **2002**, 150, 309.
- Rincon, M. E.; Hu, H.; Campos, J.; Ruiz-Garcia, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4111.
- Meier, M. S.; Kiegiel, J. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1717.

17. Xing, G.; Zhang, J.; Zhao, Y.; Tang, J.; Zhang, B.; Gao, X.; Yuan, H.; Qu, L.; Cao, W.; Chai, Z.; Ibrahim, K.; Su, R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11473.
  18. Wang, B.-C.; Cheng, C.-Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *391*, 179.
  19. Rodríguez-Zavala, J. G.; Guirado-López, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *30*, 9459.
  20. Fileti, E. E.; Rivelino, R. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *467*, 339.
  21. Jung, D.-J.; Kim, K.-I.; Seong, M.-K.; Choi, S.-H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 1785.
  22. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
  23. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
  24. Frisch, M. J.; *et al.* *GAUSSIAN 03*, revision A; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
-