DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 3, 1988
Printed in the Republic of Korea

水素結合 이합체에 關한 理論的인 硏究, 메탄올-溶媒 이성분계에 대한 水素結合 에너지의 AM1 的 硏究

金時俊† · 朴明玉
漢陽大學校 自然科學大學 化學科
(1987. 12. 14 접수)

Theoretical Studies of Hydrogen Bonded Dimers AM1 Study of Hydrogen-Bonding Energies of MeOH-solvent Binary Systems

Shi Choon Kim† and **Myoung Ok Park**
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received December 14, 1987)

요 약. Methanol, ethanol, acetone, dimethylsulfoxide, *N, N*-dimethylformamide, tetrahydrofuran, dioxane 및 acetonitrile의 8가지 분자에 대한 용매효과를 고찰 할 목적으로 메탄올을 양성자 주게로 하고, 8가지 분자를 양성자 받게로 하여, 이들 이합체를 AM1 Hamiltonian 법과 supermolecule 법에 의해 monomer 및 dimer의 optimized geometry, electron density, molecular energy 및 hydrogen-bonding energy를 계산하였다. 그 결과로 각 dimer의 hydrogen-bonding에 기여하는 stabilization energy 순서는 dimethylsulfoxide>ethanol>*N, N*-dimethyl-formamide>acetone>methanol>tetrahydrofuran>dioxane>acetonitrile임을 알았으며 이 안정성의 순서를 electron density의 변화 및 energy partition의 결과로 설명하였다.

ABSTRACT. The solvent effects of MeOH-solvent dimers were studied via AM1 Hamiltonian and supermolecule methods. Methanol, ethanol, acetone, dimethylsulfoxide, *N, N*-dimethylformamide, tetrahydrofuran, dioxane, and acetonitrile were considered as solvent moleoules. Optimized geometries, electron densities, molecular energies, and hydrogen-bonding energies of monomers and dimers were calculated. We found that the stabilization energies contributed to the hydrogen-bonding were decreased in the order of dimethylsulfoxide>ethanol>*N, N*-dimethylformamide>acetone>methanol>tatrahydrofuran>dioxane>acetonitrile, and this order was explained by using the change of electron density and energy partition functions.

서 론

용매효과에 미치는 수소결합의 영향에 대한 연구는 최근 실험적 방법(UV, IR, NMR을 사용)으로 또는 이론적으로 많은 연구가 이루어지고 있으며 가장 흥미 있는 과제 중의 하나이다.

A. Allerhand 등이 IR-spectra[1]를, R. M. Badger 등은 X-ray와 전자선회절[2]을, Taft와 Kamlet 등은 UV/VIS을 사용하여 실험한 결과 용매효과와 이들 용매 분자의 수소 결합 사이에 LFER[3~4](linear free energy relationship) 이 성립함을 밝혔으며, 이론적으로는 P. Kollman 등이 비경험적 방법으로 HF, H_2O 및 NH_3 등의 이합체에 관하여 4-31G를 사용하여 계산한 바 있고[5], Del Bene[6]이 메탄올과 우라실 화합물을, M. D. Newton 등이 물, 메탄올 및 디메틸에테

르의 이합체에 대하여 6-31G*로 계산하였으며[7], 최근에는 Tang[8]이 아세토니트릴과 메탄올에 대하여 STO-3G로 연구하였으나, 현재 이러한 방법은 계산량이 너무 많아 비교적 원자수가 적은 분자에 한정되는 단점을 가지고 있으나, 반경험적 방법은 이러한 단점을 어느 정도 보완 할 수가 있으며 용매효과 연구에 널리 사용되고 있다. Morokuma[9]는 HCOOH 이합체를 CNDO/2법으로 수소 결합 에너지를 계산하였으나 coulomb integral이 크게 나타났고, 반발에너지가 실험값과 큰 차이를 보였다. G. Kolpman과 Hopfinger[10]는 물과 아세트알데히드에 대하여 MINDO/3법으로 계산하였으나, 이때의 값이 STO-3G와는 반대의 경향을 보였다. K. Y. Burstein 등은 MNDO/H법을 사용하여 물과 NH3 및 HF 이합체에 대하여[11] 연구한 결과 이값들은 4-31G의 비경험적 계산 결과 보다 실험값에 더 잘 일치함을 밝혔다.

한편 생체 분자와 같은 거대 분자에 대한 계산 방법으로는 EPEN(empirical potential energy funtion based on the interaction energy of electrons and nuclei)법이 많이 사용되고 있으며[12], H. A. Scheraga[13]등은 이 분야에 많은 논문을 발표하였다.

본 연구는 이성분계 혼합 용매의 실험적인 결과에 대한 이론적 고찰을 목적으로 Austin Model 1 (AM1)을 사용하여 methanol(MeOH), ethanol (EtOH), acetone(Acet), dimethylsulfoxide(DMSO), *N*, *N*-dimethylformamide(DMF), tetrahydrofuran(THF), dioxane(Diox) 및 acetonitrile (Atn)의 8가지 용매 분자에 대한 MeOH-solvent 이합체에 대해 AM1 Hamiltoniana법과 supermolecle법에 의해 optimized geometry, electron density, molecular energy 및 hydrogen-bonding energy를 계산하였다. 이때의 모든 계산은 VAX-8700 computer를 사용하였다.

용매 분자의 바닥 상태 구조 결정

8가지 용매 분자의 바닥상태 구조 결정은 AM1 program으로 계산되어 발표된 논문[15]을 기초로 결합 길이, 결합각 및 이면각 등의 internal coordinate를 input data로 하여 모든 geometry를 optimize하였다. 그래서 heat of formation이 최소가 될 때의 optimized geometry를 결정하였다. Geometry optimization은 DAVIDON-FLETCHER-POWELL의 optimization technique을 사용하였다.

이 계산에서 얻어진 바닥상태에서의 용매 분자의 optimized geometry를 *Table* 1에 수록하였고, 예로서 MeOH와 Acet의 분자 구조를 *Fig.* 1에 나타내었고 이들 용매 분자의 heat of form tion(ΔHf)과 ionization potential(I. P) 및 dipole moment(D)를 *Table* 4에 수록하였다.

이합체의 구조 결정

AM1은 MNDO가 van der Waals 거리정도 떨어져 있을 때의 원자간의 반발에너지가 지나치게 크게 나타나는 단점을 개선하기 위하여 MNDO속의 기존의 core repulsion function(CRF)에 Gaussian term을 첨가하여 수정한 것이다.

이때 CRF는 다음과 같다.

$$\mathrm{CRF(AB)} = \mathrm{ZA\ ZB}\gamma\mathrm{AB}\ [1+\mathrm{F(A)}+\mathrm{F(B)}]$$

여기서

$$\mathrm{F(A)} = \exp(-\alpha\mathrm{A\ RAB}) + \sum_i \mathrm{KA}i\exp[\mathrm{LA}i\ (\mathrm{RAB}-\mathrm{MA}i)^2]$$
$$\mathrm{F(B)} = \exp(-\alpha\mathrm{B\ RAB}) + \sum_j \mathrm{KB}j\exp[\mathrm{LB}j\ (\mathrm{RAB}-\mathrm{MB}j)^2]$$ 이다.

AM1의 symbolism은 MNDO와 같으며 CRF와 과량의 interatomic repulsion을 감소시키기 위하여 우선 하나 또는 그 이상의 attractive Gaussian을 첨가하여 과량의 repulsion을 상쇄한 다음 근거리 핵간의 repulsion에 repulsive Gaussian을 첨가시켰다. AM1은 위의 방법으로 수정한 organic element(C, H, O, N) parameter를 사용하고 있다. 그래서 본 연구는 MINDO/3나 MNDO보다 이합체의 수소 결합 에너지 연구에 적절한 AM1을 사용하였다.

본 연구는 MeOH을 proton donor(PD)로 하고, 8가지 용매 분자를 proton acceptor(PA)로 하여 두 용매 분자가 linear하게 수소결합하는

Table 1. Optimized geometries of monomers

System	Bond Length(Å)		Bond Angle(deg.)		Dihedral Angle(deg.)			
MeOH	O1 −H3	0.964	H3 O1 C2	107.2	H3 O1 C2 H	61.6,	180.2,	298.9
	O1 −C2	1.410	O1 C2 H	110.9				
	C2 −H	1.119	105.1,	111.0				
EtOH	O1 −H3	0.964	H3 O1 C2	106.6	H3 O1 C2 C4	179.9		
	O1 −C2	1.420	O1 C2 C4	107.3	H3 O1 C2 H	59.6,	300.3	
	C2 −H	1.124	O1 C2 H	109.7	O1 C2 C4 H	59.8,	180.1,	300.3
	C4 −H	1.116	C2 C4 H	110.1				
Acet	O1 −C2	1.235	O1 C2 C3	122.3	O1 C2 C3 H	0.1,	120.4,	239.6
	C2 −C3	1.496	C3 C2 C7	115.4	O1 C2 C7 H	120.2,	239.5,	359.8
	C7 −H	1.117	C2 C3 H	110.2				
	C7 −H	1.117	C2 C7 H	110.1				
DMSO	O1 −S2	1.599	O1 S2 C3	102.2	O1 S2 C3 H	97.4,	217.4,	338.9
	S2 −C3	1.755	C3 S2 C7	99.9	O1 S2 C7 H	44.8,	166.6,	286.4
	C3 −H	1.074	S2 C3 H	108.9				
	C7 −H	1.111	S2 C7 H	108.9				
DMF	O1 −C2	1.242	O1 C2 N3	122.9	O1 C2 N3 C4	0.8		
	C2 −N3	1.380	C2 N3 C4	121.5	O1 C2 N3 C8	179.6		
	N3 −C4	1.434	N3 C4 H	110.0	C2 N3 C4 H	116.9,	236.6,	356.7
	C4 −H	1.123	N3 C8 H	110.4	C2 N3 C8 H	1.0,	121.3,	240.6
	C8 −H	1.123	N3 C2 H12	114.4	C4 N3 C2 H12	180.5		
THF	O1 −C	1.431	O1 C C	108.9	O1 C C C	355.7		
	C −C	1.523	C2 O1 C5	110.6	C2 C3 C4 C5	0.3		
	C −H	1.119	C C C	105.8	O1 C C H	120.8,	220.1	
			O1 C H	106.8	C O1 C H	120.6,	237.7	
					C C C H	118.8,	240.6	
Diox	O −C	1.423	O C C	111.7	O1 C C O4	50.8		
	C −C	1.523	C O C	112.9	C C O C	308.4		
	C −H	1.122	O C H	109.2	C O C H	69.3,	187.0	
				104.2	O C C H	168.8,	291.1	
			C C H	110.5				
Atn	N1 −C2	1.163	N1 C2 C3	180.0	N1 C2 C3 H	0.0,	120.0,	240.0
	C2 −C3	1.439	C2 C3 H	110.1				
	C3 −H	1.120						

MeOH-solvent 이합체에 대해 optimized geometry를 결정하였다. 이때 용매 분자의 바닥상태 구조 결정에서 얻어진 optimized geometry를 사용하여 *Fig*. 4에서 예시한 것과 같이 H, O 및 C의 3원자를 PD의 일부분으로 하고, S1, S2 및 S3의 3원자를 PA의 일부분으로 하였다. 이때 결합 길이를 2.000Å, 결합각을 180도로 하여 모든 geometry를 optimize하였다. 그 결과 얻어진 optimized geometry를 *Table* 2에 수록하였다. 그리고 PA의 S1을 직교 좌표계의 원점으로 하고 S1H 방향을 X축으로, X축에 수직인 방향을 Y축(XY면이 지면)으로 하였으며, 참고로 MeOH-MeOH와 MeOH-Acet 이합체의 분자 구조를 *Fig*. 2와 *Fig*. 3에 각각 예시하였

Table 2. Optimized geometries of MeOH-solvent dimers

System	Bond Length(Å)	Bond Angle(deg.)	Dihedral Angle(deg.)
	O1 −H3 0.965	H3 O1 C2 107.9	H3 O1 C2 H 61.6, 180.7, 299.2
	O1 −C2 1.414	O1 C2 H 111.6	H7 O1 C2 H5 285.3
	C2 −H 1.119	105.2, 110.6	O8 H7 O1 C2 270.5
MeOH-MeOH	O1 −H7 2.130	H7 O1 C2 91.6	C9 O8 H7 O1 230.7
	O8 −H7 0.967	O8 H7 O1 140.0	H7 O8 C9 H 59.0, 178.1, 296.9
	O8 −C9 1.409	C9 O8 H7 107.2	
	C9 −H 1.119	O8 C9 H 110.9	
		105.3, 110.9	
	O1 −H3 0.964	H3 O1 C2 107.3	H3 O1 C2 C4 299.5
	O1 −C2 1.418	O1 C2 C4 112.2	H3 O1 C2 H 62.5, 179.0
	C2 −C4 1.511	O1 C2 H 109.8	O1 C2 C4 H 59.8, 179.9, 300.3
	C2 −H 1.124	104.2	H10 O C2 C4 171.3
MeOH-EtOH	C4 −H 1.116	C2 C4 H 110.2	C11 H10 O1 C2 95.2
	O1 −H10 2.124	H10 O1 C2 98.0	C12 O11 H10 O1 107.2
	H10 −O11 0.967	O11 H10 O1 167.3	H10 O11 C12 H 59.4, 178.5, 297.5
	O11 −C12 1.409	O11 C12 H 111.0	
	C12 −H 1.119	105.4, 110.9	
	O1 −C2 1.239	O1 C2 C3 121.9	O1 C2 C3 H 80.3, 200.7, 322.4
	C2 −C3 1.494	C3 C2 C7 116.2	O1 C2 C7 H 1.0, 121.5, 240.8
	C3 −H 1.118	C2 C3 H 110.7	H11 O1 C2 C3 16.8
MeOH-Acet	C7 −H 1.118	C2 C7 H 110.7	O12 H11 O1 C2 35.6
	O1 −H11 2.169	H11 O1 C2 112.3	H11 O12 C13 H 60.8, 179.8, 298.9
	H11 −O12 0.967	O12 H11 O1 149.1	
	O12 −C13 1.409	H11 O12 C13 107.2	
	C13 −H 1.119	O12 C13 H 111.0	
		105.4, 110.8	
	O1 −S2 1.605	O1 S2 C3 102.2	O1 S2 C3 H 96.4, 216.3 337.9
	S2 −C 1.753	C3 S2 C7 100.3	O1 S2 C7 H 54.3, 174.1, 292.3
	C3 −H 1.111	S2 C3 H 108.9	H11 O1 S2 C3 88.7
MeOH-DMSO	C7 −H 1.112	S2 C7 H 109.0	O12 H11 O1 S2 328.6
	O1 −H11 2.067	H11 O1 S2 118.9	C13 O12 H11 O1 229.3
	H11 −O12 0.971	O12 H11 O1 147.4	H11 O12 C13 H 63.6, 182.5, 301.7
	O12 −C13 1.408	H11 O12 C13 107.3	
	C13 −H 1.119	O12 C13 H 110.9	
		105.6, 111.1	
	O1 −C2 1.245	O1 C2 N3 123.2	O1 C2 N3 C4 359.8
	C2 −N3 1.376	C2 N3 C4 122.1	O1 C2 N3 C8 181.0
	N3 −C4 1.435	N3 C4 H 110.0	C2 N3 C4 H 0.8, 121.1, 240.7
	C4 −H 1.124	N3 C8 H 110.3	C2 N3 C8 H 117.6, 236.9, 357.2
MeOH-DMF	C8 −H 1.123	N3 C2 H12 114.6	C4 N3 C2 H12 180.1
	C2 −H12 1.116	H13 O1 C2 137.8	H13 O1 C2 N3 28.9
	O1 −H13 2.169	O14 H13 O1 130.0	O14 H13 O1 C2 280.2
	H13 −O14 0.967	H13 O14 C15 106.9	C15 O14 H13 O1 305.2
	O14 −C15 1.410	O14 C15 H 110.5	H13 O14 C15 H 60.1, 179.3, 298.5
	C15 −H 1.119	105.4, 110.9	

MeOH-THF	O1	−C	1.432	O1	C	C	108.9	O1	C	C	C	0.5
	C	−C	1.525	C2	O1	C5	110.6	C2	C3	C4	C5	0.1
	C	−H	1.119	C	C	C	105.8	O1	C	C	H	120.2, 239.5
	O1	−H14	2.147	C	C	H	110.9	C	O1	C	H	121.5, 238.7
	H14	−O15	0.967	O1	C	H	106.7	H14	O1	C5	C4	117.1
	O15	−C16	1.409	H14	O1	C2	111.2	O15	H14	O1	C5	354.5
	C16	−H	1.119	H14	O1	C5	97.6	C16	O15	H14	O1	136.1
				O15	H14	O1	168.9	H14	O15	C16	H	59.9, 178.9, 297.9
				O15	C16	H	111.2					
					105.3,		110.9					
MeOH-Diox	O	−C	1.423	O	C	C	111.9	O1	C	C	O4	52.9
	C	−C	1.522	C	O	C	112.9	C	C	O	C	308.0
	C	−H	1.122	O	C	H	109.1	C	O	C	H	69.3, 186.9
	O1	−H15	2.226				104.2	O	C	C	H	168.8, 291.1
	H15	−O16	0.967	C	C	H	110.7	H15	O1	C2	C3	110.1
	O16	−C17	1.410	H15	O1	C2	96.1	O16	H15	O1	C2	13.6
	C17	−H	1.119	O16	H15	O1	141.6	H15	O16	C17	H	61.0, 180.0, 299.0
				H15	O16	C17	107.3					
				O16	C17	H	110.3					
					105.3,		111,0					
MeOH-Atn	N1	−C2	1.163	N1	C2	C3	179.9	N1	C2	C3	H	48.1, 168.1, 288.1
	C2	−C3	1.439	C2	C3	H	110.1	H7	N1	C2	C3	354.5
	C3	−H	1.120	H7	N1	C2	164.8	O8	H7	N1	C2	180.1
	N1	−H7	2.742	O8	H7	N1	164.4	C9	O8	H7	N1	357.3
	H7	−O8	0.965	H7	O8	C9	107.1	H7	O8	C9	H	59.0, 178.1, 297.0
	O8	−C9	1.409	O8	C9	H	111.0					
	C9	−H	1.119		105.2,		110.9					

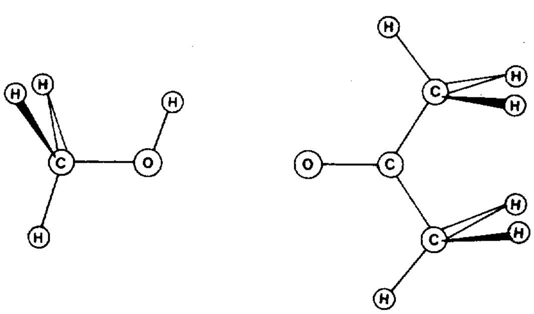
(a) (b)

Fig. 1. Scheme of geometries in MeOH(a) 3nd Acet (3).

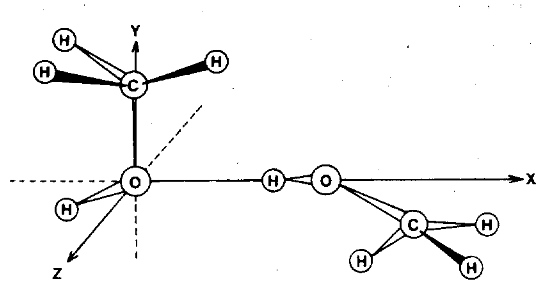

Fig. 2. Scheme of geometry in methanol-methanol dimer.

다.

또한 수소 결합에 직접 관여하는 5개 원자의 배치를 *Fig.* 4에 예시하였다. *Fig.* 4에서 S1과 H간의 결합 길이를 d, 결합각 S2S1H를 θ_1, S1HO를 θ_2로 하고, 이면각 S3S2S1H를 ϕ_1, S2S1HO를 ϕ_2, 그리고 S1HOC를 ϕ_3로 설정하여 optimize된 이들 6개 변수와 PD의 O원자와 PA의 S1 원자간의 결합 길이(O…S1)를 *Table* 3에, 그리고 이들 이합체의 ΔHf, I.P 및 D를

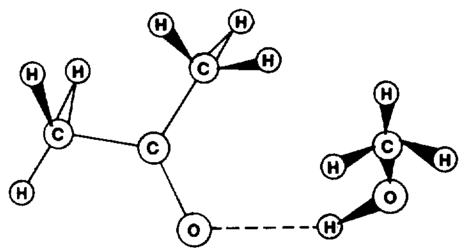

Fig. 3. Scheme of geometry in methanol-acetone dimer.

Table 4에 수록하였다.

에너지 분할

바닥상태에서의 용매 분자와 MeOH-solvent 이합체에 대한 에너지는 AM1 program 내의 'ENPART' subroutine program을 사용하여 분할하였다.

Energy 단위는 eV이며, total energy(Etot)는 one-centric contribution과 two-centric contribution으로 분할된다. one-centric contribution은 다시 core-electron attraction energy(Ec-e)와 electron-electron repulsion energy(Ee-e)로 분할되고, two-centric contribution 역시 core-electron attraction energy(Ee-c⟨a⟩), core-electron resonance energy(Ec-e⟨r⟩), electron-electron repulsion energy(Ee-e)와 core-core repulsion energy(Ec-c)로 분할된다.

바닥상태 용매 분자가 MeOH-solvent 이합체로 수소 결합할 때 각각의 energy 변화량과 total energy 변화량을 kcal/mol 단위로 환산하여 *Table* 7에 수록하였다.

결과 및 고찰

바닥 상태에서의 8가지 용매 분자에 대한 optimized geometry를 *Table* 1에 수록하였다. *Table* 1에 의하면 MeOH에서 O-H 길이가 0.964Å, O-C 길이가 1.410Å이고, ∠HOC는 107.2도이다. 그리고 HOC면과 세개의 OCH면이 이루는 이면각이 각각 61.6, 180.0, 298.9도로 staggered 형태를 이룬다. EtOH에서 결합 길이와 결합각은 MeOH와 유사하고, OCC면과 세개의 CCH면의 이면각이 각각 59.8, 180.1, 300.3도로 staggered 형태를 이룬다. Acet는 O-C 길이가 1.235Å, C-C 길이가 1.496Å ∠CCC는 115.4도이고, OCC면과 세개의 HCC면의 이면각이 각각 0.1, 120.4, 239.6 또는 120.2, 239.5, 359.8도로 eclipsed 형태를 이룬다. DMSO는 O-S 길이가 1.599Å, S-C 길이가 1.755Å, ∠CSC가 99.9도이고, OSC면과 세개의 SCH면의 이면각이 각각 97.4, 217.4, 338.9도로 syn-periplaner 형태 또는 44.8, 166.6, 286.4도로 staggered 형태를 이룬다. DMF는 O-C 길이가 1.242Å, C-N 길이가 1.380Å, ∠CNC는 121.5도이고, OCN면과 CNC면의 이면각이 각각 0.8 또는 179.6도이고, CNC면과 NCH12면의 이면각이 180.5도로 heavy 원자가 동일 평면상에 있고, CNC면과 세개의 NCH면의 이면각이 각각 116.9, 236.6, 356.7 또는 1.0, 121.3, 240.6도로 eclipsed 형태를 이룬다. THF는 O-C 길이가 1.431Å ∠COC가 110.6도이고, OCC면과 CCC면의 이면각이 355.7도로 O원자가 4개의 C원자가 이루는 평면에서 다소 이탈하고 있으며, COC면과 두개의 OCH면의 이면각이 각각 120.6, 237.7도로 staggered 형태를 이룬다. Diox는 O-C 길이가 1.423Å, ∠COC는 112.9도이고, OCC면과 CCO면의 이면각이 50.8도로 chair 형태을 이루고 있으며, COC면과 두개의 OCH면의 이면각이 각각 69.3, 187.0도로 staggered 형태를 이룬다. 그리고 Atn은 N-C 길이가 1.163Å, ∠NCC가 180.0도이고, NCC면과 세개의 CCH면의 이면각이 각각 0.0, 120.0, 240.0도를 이룬다. 이들 용매 분자의 결합 길이, 결합각 및 이면각은 이미 보고된 실험값과 잘 일치한다.

Table 2에는 MeOH-solvent 이합체의 optimized geometry를 수록하였다. *Table* 2에 의하면 MeOH-MeOH 이합체에서 PA의 O1-H3 길이가 0.965Å, O1-C2 길이가 1.414Å, ∠H3O1-C2는 107.9도이고, PD의 O8-H7 길이가 0.967Å, O8-C9 길이가 1.409Å, ∠C9O8H7은 107.2도이다. 그리고 HOC면과 세개의 OCH면이 이루는 이면각은 PA와 PD 모두 staggered 형태를

이룬다. MeOH-EtOH 이합체에서 PA인 EtOH은 COH면과 세개의 HOC면의 이면각은 각각 staggered 형태를 이룬다. MeOH-Acet 이합체에서 PA인 Acet의 O1-C2 길이가 1.239Å, ∠C3C2C7은 116.2도이고, O1C2C면과 세개의 C2-CH면의 이면각이 각각 1.0, 121.5, 240.8도로 eclipsed 형태 또는 80.3, 200.7, 322.4도로 monomer 상태의 eclipsed 형태에서 다소 변형하여 syn-clinal 형태를 이룬다. MeOH-DMSO 이합체에서 PA인 DMSO의 O1-S2 길이가 1.605Å, ∠C3S2C7은 100.3도이고, O1S2C면과 세개의 S2CH면의 이면각은 각각 syn-periplanar 또는 staggered 형태를 이룬다. MeOH-DMF 이합체에서 PA인 DMF의 C2-N3 길이가 1.376Å, ∠C2N3C4은 122.1도이고, O1C2N3면과 두개의 C2N3C면의 이면각이 각각 359.8, 181.0도이고, C4N3C2면과 N3C2H12면의 이면각이 180.1도로 monomer에서와 같이 heavy 원자가 동일평면상에 있고, C2N3C면과 세개의 N_3CH면의 이면각은 각각 eclipsed 형태를 이룬다. MeOH-THF 이합체에서 PA인 THF의 O1-C 길이가 1.432Å, ∠C2O1C5은 110.6도이고, O1CC면과 CCC면의 이면각이 0.5도로 O원자가 4개의 C원자가 이루는 평면에서 다소 이탈하고 있으며, COC면과 두개의 OCH면의 이면각이 각각 staggered 형태를 이룬다. MeOH-Diox 이합체에서 PA인 DMSO의 O-C 길이가 1.423Å, ∠COC는 112.9도이고, O1CC면과 CCO4면의 이면각이 52.9도로 chair 형태을 이루고 있으며, COC면과 두개의 OCH면의 이면각이 각각

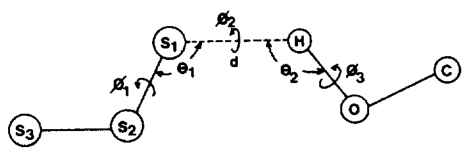

Fig. 4. Definition of external variables reguires to generate geometry of MeOH-solvent, where S1, S2 and S3 are three atoms of the solvents.

staggered 형태를 이룬다. 그리고 MeOH-Atn 이합체에서 PA인 Atn의 N1-C2 길이가 1.163Å, ∠N1C2C3는 179.9도이고, N1C2C3면과 세개의 C2C3H면이 이루는 이면각이 각각 48.1, 168.1, 288.1도로 staggered 형태를 이룬다. 그 결과 각각의 monomer가 수소 결합일 때 monomer의 geometry가 거의 변하지 않았음을 알 수 있었다.

Fig. 4은 수소 결합에 직접 관여하는 6개 원자를 나타내며, 그중에서 H, O 및 C원자는 PD의 3원자이고, S1, S2 및 S3는 PA의 3원자이다. MeOH-solvent 이합체의 linear한 구조에서 이들 6개 원자에 대한 optimized bond parameter (d, θ_1, θ_2, ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, O…S1)의 값을 *Table* 3에 수록하였다. *Table* 3에서 수소 결합 길이(d)를 살펴보면 MeOH-MeOH 이합체는 2.1300Å, MeOH-Acet 이합체는 2.1693Å, MeOH-DMF 이합체는 2.1685Å이고 MeOH-Atn 이합체는 2.7423Å으로 다소 길게 나타났다. 이들 수소 결합 길이는 MeOH-DMSO가 2.0672Å으로 가장 짧고 DMSO＜EtOH＜MeOH＜THF＜Acet＜DMF＜Diox 순으로 증가 한다. 결합각(θ_2)를 살펴보면

Table 3. Optimized bond parameters of MeOH-solvent dimers

System	d	θ_1 (deg.)	θ_2 (deg.)	ϕ_1 (deg.)	ϕ_2 (deg.)	ϕ_3 (deg.)	O…S1 (Å)
MeOH-MeOH	2.1300	91.6	140.0	−74.7	−89.5	−129.3	2.9369
MeOH-EtOH	2.1243	98.0	167.3	171.3	95.1	107.2	3.0749
MeOH-Acet	2.1693	112.3	149.1	16.8	35.5	78.7	3.0401
MeOH-DMSO	2.0672	118.9	147.5	88.7	−31.4	−130.7	2.9324
MeOH-DMF	2.1685	137.8	130.0	28.9	−79.8	−54.8	2.8870
MeOH-THF	2.1472	111.1	168.9	−108.0	110.0	136.1	3.1000
MeOH-Diox	2.2261	96.1	141.6	110.1	13.6	135.1	3.0437
MeOH-Atn	2.7423	164.5	164.4	−5.4	−179.9	−2.7	3.6811

AM1 program으로 water dimer에 대해 계산한 결과 linear 형태보다 cyclic 형태가 안정하다고 보고한 논문[14]에서와 같이 MeOH-MeOH 이합체는 140.0도, MeOH-Acet 이합체는 149.1도이고, MeOH-DMSO 이합체는 147.5도로 180도의 결합각이 140도에서 160도 내외로 optimize 되었다. O…S1 결합 길이를 살펴보면 MeOH-MeOH 이합체의 O…O 간의 결합 길이에 대한 ab-initio(6-31G*) 보문[7]에는 2.95Å이고 본 연구에서는 2.9369Å으로 잘 일치한다. 그리고 MeOH-Acte은 3.0401Å, MeOH-DMSO는 2.9324Å이다.

Table 4에는 8가지 용매 분자와 MeOH-solvent 이합체의 ΔHf, I.P 및 D을 수록하였다. *Table* 4에서 monomer에 대해 살펴보면 MeOH, EtOH, Acet, DMF 및 Atn의 '*' 표시 값은 이미 보고된 논문[15]인 AM1 program으로 계산된 결과와 잘 일치하며, 본 연구 결과 EtOH의 I.P은 10.8758, DMF의 I.P은 9.6677이고, DMSO는 ΔHf가 5.1688, I.P가 9.9285 그리고 D는 4.9433이다. 또한 THF는 각각 −58.3996, 10.1806, 1.9186 값을 갖고, Diox은 각각 −94.8784, 10.2058, 0.0482 값을 갖는다. MeOH-solvent 이합체에 대해 이들 값들을 살펴보면 MeOH-MeOH는 ΔHf가 −116.9434 I.P은 10.9024, D는 0.6082이고, MeOH-Acet은 각각 −109.4012, 10.7768, 2.9020, MeOH-DMSO는 각각 −57.5022, 10.0591, 3.94378 값을 갖는다.

바닥상태의 용매 분자와 MeOH-solvent 이합체에 대해 PD의 H, O 및 C원자와 PA의 S1과 S2 원자에 대한 수소 결합 결과 각 원자의 electron density 변화량과 PD의 O-H와 PA의 S1-S2의 결합 길이 변화량을 각각 *Table* 5와 *Table* 6에 수록하였다.

Table 4. ΔHf(kcal/mol), I.P(eV), and D(debye) of monomers and MeOH-solvent dimers

System	ΔHf	I.P	D
MeOH	− 57.0278*	11.1340*	1.6263*
EtOH	− 62.6631*	10.8758	1.5508*
Acet	− 49.1910*	10.6672*	2.9197*
DMSO	5.1688	9.9285	4.9433
DMF	− 36.8848*	9.6677	3.5476*
THF	− 58.3996	10.1806	1.9186
Diox	− 94.8784	10.2058	0.0482
Atn	19.2780*	12.4644*	2.8941*
MeOH-MeOH	−116.9434	10.9024	0.6082
MeOH-EtOH	−123.9606	10.7609	1.9786
MeOH-Acet	−109.4012	10.7768	2.9020
MeOH-DMSO	− 57.5022	10.0591	3.9378
MeOH-DMF	− 97.9812	9.7794	3.9984
MeOH-THF	−118.2955	10.3700	1.7521
MeOH-Diox	−154.7063	10.2402	1.5198
MeOH-Atn	− 38.9631	10.7136	4.2283

Table 5에서 electron density 변화량을 살펴보면 MeOH-MeOH에서 PD의 H원자가 0.8045에서 0.7867로 0.0178 감소, O원자은 6.3260에서 6.3457로 0.0197 증가하고, C원자는 4.0733에서 4.0674로 0.0059 감소하였다. 그리고 PA의 S1인 O 원자는 6.3260에서 6.3405로

Table 5. Electron density variation in MeOH-solvent dimer relative to monomer densities (unit: electron charge)

System	PD			PA	
	H	O	C	S1	S2
MeOH-MeOH	−0.0178	0.0197	−0.0059	0.0145	−0.0060
MeOH-EtOH	−0.0195	0.0177	−0.0080	0.0124	0.0087
MeOH-Acet	−0.0235	0.0217	−0.0078	0.0274	−0.0112
MeOH-DMSO	−0.0413	0.0409	−0.0133	0.0183	0.0056
MeOH-DMF	−0.0239	0.0224	−0.0104	0.0163	−0.0078
MeOH-THF	−0.0199	0.0185	−0.0070	0.0163	0.0005
MeOH-Diox	−0.0189	0.0168	−0.0049	0.0184	0.0060
MeOH-Atn	−0.0138	0.0087	−0.0062	0.0187	−0.0148

Table 6. Bond length variation (ΔL) MeOH-solvent dimer relative to Monomer lengths (unit: Å)

System	H…O Length			S1…S2 Length		
	Monomer	Dimer	ΔL	Monomer	Dimer	ΔL
MeOH-MeOH	0.9641	0.9670	0.0029	1.4102	1.4142	0.0040
MeOH-EtOH	0.9641	0.9670	0.0029	1.4197	1.4183	−0.0024
MeOH-Acet	0.9641	0.9674	0.0033	1.2351	1.2386	0.0035
MeOH-DMSO	0.9641	0.9766	0.0065	1.5989	1.6045	0.0056
MeOH-DMF	0.9641	0.9673	0.0032	1.2422	1.2451	0.0029
MeOH-THF	0.9641	0.9671	0.0030	1.4308	1.4313	0.0005
MeOH-Diox	0.9641	0.9668	0.0027	1.4237	1.4257	0.0020
MeOH-Atn	0.9641	0.0651	0.0010	1.1634	1.1632	−0.0002

Table 7. Energy variation in MeOH-solvent dimer relative to monomer energies (unit:kcal/mol)

System	one-centric contribution		two-centric contribution				ΔEtot
	ΔEc-e	ΔEe-e	ΔEc-e⟨a⟩	ΔEc-e⟨r⟩	ΔEe-e	ΔEc-c	
MeOH-MeOH	−51.7523	53.4221	−34597.8	0.0437	17290.77	17302.41	−2.8796
MeOH-EtOH	−71.1160	74.3452	−42976.3	−2.9486	21451.59	21520.18	−4.2573
MeOH-Acet	−69.6693	71.0930	−54079.4	1.2673	27030.26	27043.31	−3.1740
MeOH-DMSO	−84.6009	88.9272	−58201.4	−1.0649	29136.11	29056.39	−5.6281
MeOH-DMF	−67.5188	69.3312	−67147.6	−0.4025	33600.21	33541.91	−4.0595
MeOH-THF	−50.8898	51.4717	−62797.2	−0.3381	31387.13	31406.77	−2.8589
MeOH-Diox	−53.7740	54.2869	−71258.1	1.4145	35626.74	35626.60	−2.7922
MeOH-Atn	−19.5776	20.4263	−28792.7	−1.5088	14420.59	14371.56	−1.2098

0.0145 증가하고, S2인 C 원자는 4.0733에서 4.0793으로 0.0060 증가하였다. 이는 hydrogen-bonded system에서 electron density 변화 경향성에 대해 이미 보고된 논문[16]과 잘 일치한다. 그 경향성에 대해 살펴보면 첫째, hydrogen-bonded proton의 electron density는 감소하고, 둘째, PD 원자와 PA 원자의 electron density는 증가하고, PD 원자가 PA 원자 보다 많이 증가하고, 세째, X-H-Y의 X와 Y에 직접 결합된 C과 S2 원자의 electron density는 같은 양 변화하는 경향성을 갖는다. 이들 나머지 이합체에 대한 electron density 변화량도 위의 경향성과 거의 일치한다. PD의 H 원자의 eectron density 감소량은 MeOH-DMSO가 0.04113으로 가장 크고 DMSO>DMF>Acet>THF>EtOH>Diox>MeOH 순으로 감소한다. 또한 *Table* 6에서 PD의 H-O결합 길이 변화를 살펴보면 MeOH-MeOH 이합체는 0.9641Å에서 0.9670Å으로 0.0029Å 증가, MeOH-Acet 이합체는 0.0033Å 증가하고, MeOH-DMF 이합체는 0.0032Å 증가 등 모두 증가하였으며, 그 증가량은 MeOH-DMSO가 0.0056Å으로 가장 크고 DMSO>Acet>DMF>THF>EtOH=MeOH>Diox 순으로 감소한다. PA의 S1-S2 결합 길이의 변화를 살펴보면 MeOH-MeOH 이합체는 1.4102Å에서 1.4142Å으로 0.0040Å 증가, MeOH-Acet 이합체는 0.0035Å 증가하고, MeOH-DMF 이합체는 0.0029Å 증가되어 수소 결합함을 알 수 있다. 이 결합 길이 역시 MeOH-Acet와 MeOH-Atn을 제외하고 모두 증가하였다.

MeOH-solvent 이합체의 수소 결합 결과 총 에너지 변화와 각각의 에너지의 변화량을 *Table* 7에 수록하였다. *Table* 7에 의하면 수소 결합 결과 Ec-e 변화량(ΔEc-e), Ee-e 변화량(ΔEe-e), Ec-e〈a〉 변화량 (ΔEc-e〈a〉), Ec-e〈r〉 변화량 (ΔEc-e〈r〉), Ee-e 변화량 (ΔEe-e), Ec-c 변화량 (ΔEc-c)을 살펴보면 MeOH-MeOH 이합체는 각각 −5I.7523, 53.4221, −34597.8, 0.0437, 17290.77, 17302.41 값을 갖는다. 그리고 Etot 변화량(ΔEtot)은 −2.8796 으로 ΔEtot 이 heat of formation 의 변화량과 일치한다. 그 결과 각 이합체의 hydrogen-bonding 에 기인하는 stabilization energy 순서는 DMSO 가 −5.6281kcal/mol 로 가장 크고 DMSO>EtOH>DMF>Acet>MeOH>THE>Diox>Atn 순으로 감소한다. 이는 본 연구실에서 EPEN 법으로 연구한 논문[17] 결과와 MeOH-EtOH 을제외하고 잘 일치하고 있다. 그리고 에너지 분할 결과에 의하면 수소 결합에 대해 one-centric contribution 의 에너지 변화는 억제 효과를 나타내는 반면에 two-centric contribution 의 변화량은 one-centric contribution 의 억제 효과 이상의 기여 효과를 나타냄을 알 수 있었으며 수소 결합 에너지에 대한 기여도는 MeOH-DMSO 가 −9.9544kcal/mol 로 가장 크고 그 순서는 stabilization energy 순서와 일치한다. 또한 이합체에서 PD 의 H원자와 PA 의 S1 원자간의 twocentric contribution energy 의 수소 결합 에너지에 대한 기여도를 살펴보면 MeOH-DMSO 가 −30.544 kcal/mol 로 가장 크고 그 순서는 EtOH 를 제외하고 stabilization energy 순서와 일치한다.

본 연구 결과 MeOH-MeOH 이합체에 비해 MeOH-DMSO 가 강한 수소결합을 하는데 이는 본 연구실에서 실험한 MeOH-DMSO 혼합용매 중에서 1-Adamanthyl 유도체의 가메탄올분해반응[18]에 대한 실험 결과와 잘 일치하고 있다. 이 실험에서는 MeOH 용매 함량에 따른 α, β 및 π^* 값의 변화를 UV spectrometer 로 측정해 본즉 DMSO 함량이 증가 함에 따라 반응 속도가 감소함을 나타내고 있다. 그러나 이합체의 계산 결과만으로 용매 효과를 효과적으로 설명하기에는 다소 부족함이 있어 본 연구실에서 trimer, tetramer 등의 polymer 에 대한 연구를 확장하고자 한다.

결 론

(1) MOH-solvent 이합체의 hydrogen-bonding 에 기여하는 stabilization energy 는 DMSO>EtOH>DMF>Acet>MeOH>THF>Diox>Atn 순으로 감소한다.

(2) MeOH-solvent 이합체의 hydrogen-bonding 결과 linear 형태 보다 cyclic 형태가 안정하여 180 도의 결합각이 140 도에서 160 도 내외로 optimize 되었다.

(3) MeOH-solvent 이합체의 에너지 분할 중에서 two-centric contribution energy 변화량의 수소 결합 에너지에 대한 기여도 순서와 stabilization energy 순서가 일치한다.

(4) MeOH-solvent 이합체의 수소 결합 에너지 계산 결과와 α, β 와 π^* 값의 변화량에 대한 실험 결과가 일치한다.

본 연구 논문은 86 년도 문교부 대학 일반 배정 연구비로 수행 되었으며 본 연구를 지원해 주신 문교부 당국에 감사 드린다.

인 용 문 헌

1. A. Allerhand and P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371 (1863).
2. R. M. Badger and S. H. Bauer, *J. Chem. Phy.*, **5**, 839 (1937).
3. (a) M. J. Kamlet, M. E. Jones, J. L. Abboud and R. W. Taft, *J. Chem. Soc. Perkin* II, 342 (1979); (b) M. J. Kamlet and R. W. Taft, *ibid*, 349 (1979).
4. M. J. Kamlet, J. L. Abboud and R. W. Taft. "Progress in Physical Organic Chemistry" ED, Vol. 13, p.533~623, John Wiley & Sons, New York, 1981.
5. P. Kollman, J. Mckelvey, A. Johnsson and S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 955 (1975).
6. (a) Janet E. Del Bene, *Comput. J.*, **2**, 188(1981); (b) Janet E. Del Bene, *ibid.*, **2**, 200 (1981).
7. Y. C. Tse and M. D. Newton, *Chem. Phys. Let.*, **75**, 350 (1980).
8. Ting-Hua Tang and Xiao-Yuan Fu, *J. Quam. Chem.*, **26**, 317 (1983).

9. Keiji Morokuma, Hiroshi Kato and Teijiro Yonezaya, *J. Phy. Chem.*, **38**, 1263 (1964).
10. G. Kolpman, P. Andreozzi and A. J. Hopfinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978).
11. K. Ya. Burstein and A. N. ISAVE, *Thero. Chim. Acta.*, **64**, 379 (1984).
12. L. L. Shipman, A. W. Burgess, and H. A. Scherga, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **72**, 543 (1975).
13. (a) L. L. Shipman, A. W. Burgess and H. A. Scherga, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **72**, 854 (1975); (b) Y. K. Kang and M. S. Jhon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 8 (1982).
14. Jae Young Choi, Robert J. Cave, and Ernest R. Davidson, "An AM1 Study on the Intrinsic Barrier Energies of Proton Transfers in $H^+(H_2O)_n$: $n=2\sim11$", Dept. of Chem., Indiana Univ., unpublished.
15. M. J. S. Dewar, Eve G. Zoebisch, Eamonn F. Healy and James I. P. Stewart, *J. Am. Chem.*, **107**, 3902 (1985).
16. Joanna Sadlej, "Semi-empirical Methods of Quantum Chemistry", New York, John Wiley & Sons, 323p p. 1985.
17. Shi Choon Kim and Byong Hyen Choi, "Theoretical Studies of Hydrogen Bonded Dimers. Charge Distributions and Hydrogen Bond Energies of MeOH-solvent Binary System", Dept. of Chem., Hanyang Univ., unpblished.
18. Shi Choon Kim and Young JuKim, "Kinetic Studies on Solvolysis of 1-Adamantyl Derivatives in MeOH-DMSO Mixtures", Dept. of Chem., Hanyang Univ., unpublished.