Journal of the Korean Chemical Society
2015, *Vol. 59, No. 3*
Printed in the Republic of Korea
http://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2015.59.3.209

Acetic Acid-Sulfur Dioxide 복합체에 대한 이론 연구

이상명 · 성은모*
충북대학교 화학교육과
(접수 2015. 4. 10; 게재확정 2015. 4. 23)

Theoretical Study of Acetic Acid-Sulfur Dioxide Complexes

Sang-Myeong Lee and Eun-Mo Sung*
*Department of Chemical Education, Chungbuk National University, Cheongju 362-763, Korea. *E-mail: emsung@chungbuk.ac.kr*
(Received April 10, 2015; Accepted April 23, 2015)

요 약. Acetic acid와 SO_2의 상호작용에 의해 생성되는 안정한 복합체를 알아보기 위해 MP2, B3LYP 방법으로 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ basis set을 사용하여 계산하였다. *Syn*-acetic acid와 SO_2는 세 종류의 안정한 두 자리 복합체를 형성하였으며 *anti*-acetic acid도 SO_2와 세 복합체를 보였으나 이들 중 둘은 한자리 복합체로 *syn*-acetic acid에 비해 안정성이 떨어진다. 가장 안정한 복합체는 SO_2의 S와 *syn*-acetic acid의 C=O가 상호작용하여 S···O=C 결합과 SO_2의 O와 acetic acid의 O-H가 상호작용하여 O···H-O 결합을 갖는 두 자리 복합체, C1, C3이다. 이중 C1이 가장 큰 결합에너지 −7.38 kcal/mol을 갖는다. 이 복합체의 안정성은 S···O와 O···H 거리가 van der Waals 반지름의 합보다 훨씬 짧다는 것으로도 알 수 있다. Vibrational frequencies의 변화에서도 이 원자들의 상호작용을 볼 수 있었다.

주제어: Acetic acid–SO_2 복합체, SO_2–*syn*-acetic acid 복합체, SO_2–*anti*-acetic acid 복합체

ABSTRACT. The formation of complexes between SO_2 and acetic acid was studied theoretically. The ab initio and DFT calculations were performed with MP2 and B3LYP methods using 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ basis sets. Six stable complexes were identified, and three stable bidentate complexes, C1, C2 and C3, were formed between SO_2 and *syn*-acetic acid, which is more stable form of acetic acid. *Anti*-acetic acid also form three complexes, C4, C5 and C6, with SO_2. C4 is bidentate and C5, C6 are monodentate complexes, which are less stable. The most stable complex, C1 has S···O=C and O···H-O interactions, and the S···O and O···H distances are less than the sum of van der Waals radii. The vibrational frequencies of complexes were calculated and were compared with those of monomers. The frequency shifts after formation of complex were found, and the overall pattern of frequency shifts relative to monomers is similar among the six complexes.

Key words: Acetic acid–SO_2 complex, SO_2–*syn*-acetic acid complex, SO_2–*anti*-acetic acid complex

서 론

공기 오염물질로 잘 알려진 SO_2는 산성비의 생성에 중요한 역할을 하는 물질이다. 아직도 많은 지역에서 대기 중 SO_2의 농도는 계속 증가하고 있다. 많은 양의 SO_2는 동식물에게 독이 되거나 위험물질이 되지만 생체 속에 낮은 농도로 존재하며 생체 반응의 매개체로 작용하기도 한다는 것이 밝혀졌다.[1] 생체에 대한 SO_2의 독성은 그 농도와 노출 시간에 크게 영향을 받으며 또한 식물체 내에서는 존재하는 상태에 따라 영향을 받기도 한다. 낮은 농도의 SO_2는 해가 없을 뿐 아니라 식물에게는 필요한 영양소로 작용하기도 하나[2] 긴 시간 많은 양의 SO_2의 노출은 식물에 잎의 백화와 괴사현상을 가져오며 결국은 성장억제로 죽게 된다.[3] 대부분의 화학 반응에서처럼 SO_2의 생화학 반응에서, 그것이 독성으로 작용하는 반응이든 생체 반응이든 SO_2는 비공유성 복합체를 형성한다고 알려져 있다.[4] 이때 이 복합체의 안정성이나 구조의 특성이 이어서 일어나는 화학 변화에 영향을 주게 된다는 것이다. 따라서 SO_2의 생물학적 작용을 이해하고 예측하려면 다른 분자들과의 여러 가지 비공유성 상호 작용에 대한 지식이 필요하다. SO_2와 작은 분자들, 또는 SO_2와 물 분자들 사이에 형성되는 복합체에서는 대부분 단일결합을 이루며 이들에 대해서는 많은 연구 결과가 나와 있다.[5–7] 그러나 SO_2와 생체내의 단백질이나 amino acid와 같은 작용기가 여러 개인 ligand가 결합하여 복합체를 이루는 경우 이들 복합체에 대해서는 보고된 연구가 매우 드물다. 특히 carboxylic acid 와의 결합에 대해서는 알려진 것이 거의 없다. 이 연구에서는 비교적 간단한 acetic acid와 SO_2가 결합하여 이루는

복합체에 대해 이론적으로 연구하고자 한다.

SO_2-ligand 복합체의 구조를 정성적으로 밝히는 것이 그리 쉽지는 않다. 그것은 SO_2가 굽은 구조이면서 강한 극성을 띄고 있고 비공유 전자쌍과 π 전자를 가지고 있기 때문이다. 비공유성이면서 비금속성이고 중성인 SO_2 복합체 연구는 실험적으로 그리고 이론적으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 이들 중 수소결합을 하면서 SO_2와 복합체를 이루는 분자들로는 HF,[8] HCl,[9] HO_2 radical,[10] HNO_3,[11] HNO_2,[11] 그리고 SO_2-$n$$H_2O$ (n = 2–4) cluster[5]등이 있다. 약한 Brønsted 산의 경우는 SO_2와 수소결합을 하지 않고 전하 이동에 의한 복합체를 이루며 methanol,[12] HCN,[13,14] H_2O monomer[15,16]등이 여기에 속한다. Ammonia,[17] acetonitrile,[18] pyridine,[19] dimethyl ether[20]등은 Lewis base로 S 원자에 결합하지 않은 전자쌍을 주고 복합체를 이룬다. 이에 반해 π 전자를 가진 분자들로 CO_2,[21] OCS,[22] CS_2,[23] N_2O,[24] 그리고 acetylene[25] 같은 분자들은 π 전자를 S에 주고 결합한다.

대부분의 SO_2 복합체는 작은 ligand들과 단일결합(monodentate)으로 이루어지나 작용기가 여러 개인 큰 ligand 분자들, 예를 들어 단백질 분자 같은 경우 둘 이상의 결합(cyclic bidentate)으로 SO_2와 복합체를 이룰 가능성이 있다. 이 때 SO_2의 O는 electronegative atom으로 S는 electropositive atom으로 작용한다. 이러한 가능성을 가진 물질로 nitric acid와 carboxylic acid 그리고 또 다른 종류의 산을 생각해 볼 수 있다. Nitric acid-SO_2 복합체의 경우 이미 실험적으로 이론적으로 연구되었고 carboxylic acid의 경우는 formic acid를 ligand로 한 복합체에 대해 이론적인 연구가 보고되었다.[26]

Keller등[26]이 ab initio 방법과 DFT model을 이용한 연구에서 formic acid와 SO_2는 비공유성 결합을 이루는 다섯 개의 안정한 복합체와 공유결합을 이루는 formic sulfurous anhydride $HOSO_2CHO$를 형성한다고 보고하였다. 이중 두 개의 비공유성 복합체는 *syn*-formic acid가 두 자리 ligand로 SO_2와 결합한 것으로 formic acid에서 SO_2로 전하이동에 의한 수소결합을 이루어 안정화되었다. 다른 세 개의 복합체는 *anti*-formic acid와 SO_2가 단일결합으로 평면 구조의 복합체를 이루며 이때 formic acid의 OH와 SO_2가 수소결합을 형성한다고 보고하였다.

따라서 이 연구에서는 acetic acid와 SO_2의 복합체 형성에 대하여 ab initio와 DFT 계산으로 그 특성을 살펴보고자 한다. Formic acid에서와 같이 acetic acid가 두 자리 ligand로 SO_2와 복합체 형성을 하는지, 또 어떤 형태가 가장 안정한 복합체를 이루는지 알아보고자 한다. Acetic acid는 formic acid와 같은 carboxylic acid로 *syn*-형태와 *anti*-형태의 두 가지 이성질체로 존재하며 –OH기의 수소와 –C=O기의 산소가 같은 쪽에 있는 *syn*-acetic acid가 약한 수소결합에 의해 좀 더 안정한 형태로 밝혀졌다.[27] 따라서 이 논문에서는 이 acetic acid와 SO_2의 복합체를 살펴봄으로서 SO_2의 생물학적 기능에 대한 이해를 높이고자한다.

계산 및 결과

모든 계산은 Gaussian 03 program[28]으로 수행하였으며 MP2, B3LYP 방법으로 계산하였고 basis set으로는 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p)를 주로 사용하였고 aug-cc-pVDZ과 aug-cc-pVTZ을 사용하여 에너지 차이를 비교해 보았다.

구조 및 에너지

Acetic acid는 두 가지 형태로 존재하며 formic acid와 같이 –OH의 수소와 –C=O의 산소가 같은 쪽에 있는 *syn*-형태와 –OH의 수소와 –C=O가 반대 방향으로 있는 *anti*-형태로 존재한다. 두 형태 중에서 *syn*-형태가 –OH의 수소와 –C=O의 산소사이에 약한 수소결합에 의해 좀 더 안정한 형태로 존재하며 그 에너지 차이는 MP2/6-311++G(d,p)계산으로 6.055 kcal/mol로 나타났다. 이 *syn*-형태와 *anti*-형태의 acetic acid와 SO_2의 복합체 형성을 알아보기 위해 다양한 방향과 각도에서 접근시켜 보았다.

SO_2를 *syn*-형태의 acetic acid에 접근시켜 본 결과 세 종류의 안정한 복합체를 형성하였으며 이를 *Fig.* 1에 나타내었다. 안정하게 나타난 세 복합체는 모두 두 자리 복합체로 SO_2는 acetic acid와 두 개의 연결 고리를 갖고 있다. 이 세 복합체중 가장 안정한 C1은 SO_2의 S와 acetic acid의 O=C가 상호작용하여 S···O=C를 이루고 SO_2의 O와 acetic acid의 H-O가 상호작용하여 O···H-O를 이루어 복합체를 형성한다. 두 번째 안정한 복합체 C3도 같은 상호작용으로 이루어지나 그 구조가 조금 다르다. C2의 경우는 SO_2의 S와 acetic acid의 O=C와 그리고 SO_2의 O와 acetic acid의 CH_3가 상호작용하여 형성된다. 이 복합체들의 구조를 *Table* 1에 나타내었다. 이 구조들에서 상호작용하는 두 원자사이의 거리를 살펴보면 각각의 결합이 얼마나 안정되어 있는지 알 수 있다. 가장 안정한 형태의 C1에서 S···O=C의 S···O의 거리는 3.02 Å으로 두 원자의 van der Waals 반지름의 합인 3.25 Å 보다 짧고 O···H-O의 O···H 거리는 van der Waals 반지름의 합인 2.60 Å보다 0.6 Å 짧은 2.0 Å으로 나타났다. 두 번째 안정한 C3도 비슷한 구조를 보인다. 그러나 이보다 불안정한 C2에서는 S···O 거리는 비슷하나 O···H-C의 O···H 거리가 2.5 Å으로 van der Waals 길이에 근접한다. 이것으로 보아 C1과 C3는 수소결합을 포함한 비교적 강한 상호작용으로 복합체 형성을 하고 있으며 C2는 이에 비해 약한 상호작용으로 묶여있음을 알 수 있다.

SO_2와 *anti*-acetic acid를 접근시켜 본 결과는 예측한대로

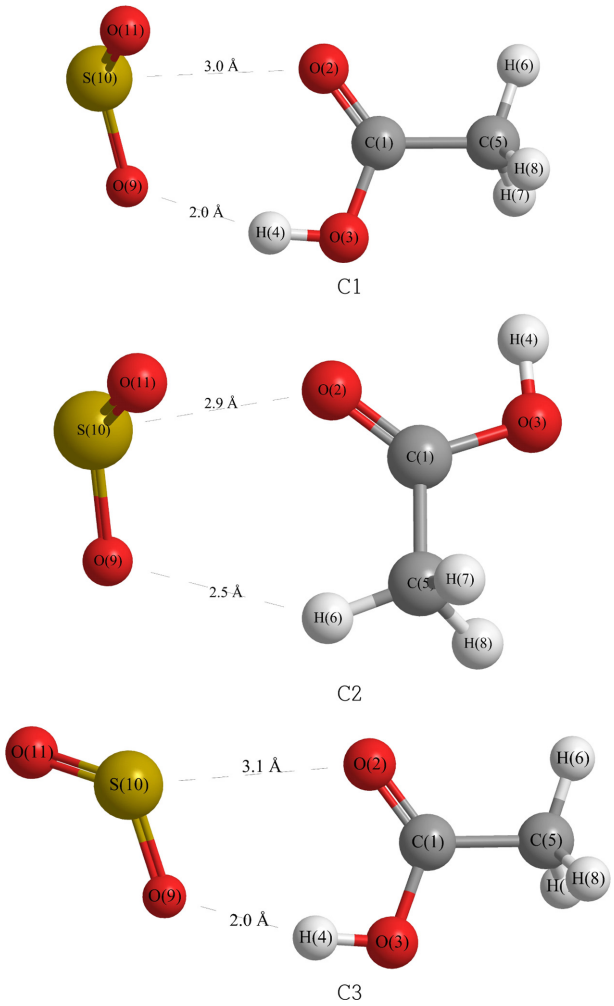


***Figure* 1.** Calculated minimum energy structures of SO_2-*syn*-acetic acid complexes.

***Table* 1.** The optimized structures of SO_2–*syn*-Acetic Acid complexes at MP2/6-311++G(d,p) level of theory

	complex		
	C1[a]	C2	C3
Bond length (Å)			
C1-O2	1.216	1.215	1.216
C1-O3	1.349	1.353	1.349
O3-H4	0.973	0.969	0.973
O9-S10	1.472	1.468	1.468
H4-O9	1.970	–	1.968
O2-S10	3.020	2.904	3.102
H6-O9	–	2.499	–
O2-O11	3.300	–	4.234
Bond angle(deg)			
O2-C1-O3	123.3	122.2	123.2
C1-O3-H4	107.4	106.1	107.1
C1-C5-H6	109.6	109.7	109.6
O9-S10-O11	118.4	118.5	117.6
C1-O2-S10	121.8	126.8	121.2
O3-H4-O9	164.8	–	167.6
C5-H6-O9	–	145.2	–
H4-O9-S10	122.3	–	123.6
H6-O9-S10	–	111.3	–
Dihedral angle(deg)[b]			
O2-C1-O3-H4	-0.2	1.2	0.7
C5-C1-O3-H4	179.7	-177.6	122.3
C1-O3-H4-O9	8.9	–	10.1
C1-C5-H6-O9	–	-26.0	–
O3-H4-O9-S10	-29.0	–	-21.9
C5-H6-O9-S10	–	-9.2	–
H4-O9-S10-O11	-63.8	–	140.0

[a]Atom numbering as given in *Fig.* 1.
[b]Clock-wise orientation of dihedral angle is defined to be positive.

syn-acetic acid에 비해 훨씬 불안정한 복합체를 형성하는 것으로 나타났다. 이들을 *Fig.* 2에 나타내었다. Anti-acetic acid의 구조상 두 자리 복합체가 어려워 C4 하나만 두 자리 복합체를 형성하고 나머지 C5와 C6는 한자리 복합체를 형성한다. 여기서도 복합체의 안정성을 보여주는 결합길이를 보면 C4의 경우 S···O-C의 S···O 거리는 2.9 Å으로 van der Waals 반지름의 합인 3.25 Å보다 약간 짧고 O···H-C의 O···H 거리는 2.5 Å으로 van der Waals 길이 2.6 Å에 근접한다. 이것은 이 복합체가 별로 안정하지 못함을 보여준다. C5와 C6의 경우 한자리 복합체를 형성하며 이 한자리 상호작용은 비교적 짧은 거리의 수소결합으로 형성됨을 알 수 있다. 그러나 두 자리 복합체에 비해 불안정한 것으로 나타났다. 이들 구조를 *Table* 2에 나타내었다.

복합체의 구조를 보면 C1에서 상호작용하는 O···H-O가 이루는 각은 165° 이고 C2의 O···H-C가 이루는 각은 이보다 작은 145°를 이룬다. 한 자리 복합체인 C5, C6의 O···H-O가 이루는 각은 174°로 거의 선형임을 알 수 있다. 복합체 C5, C6의 기하 구조는 메틸기를 제외한 대부분의 원자들이 평면구조를 하고 있다.

복합체들 각각의 결합에너지를 MP2와 B3LYP방법으로 계산하였고 6-311++G(d,p)와 6-311++G(2d,2p) 그리고 aug-cc-pVDZ과 aug-cc-pVTZ basis set을 사용하였다. *Table* 3에 그 결과를 나타내었으며 *Fig.* 3에 에너지 차이를 도표로 볼 수 있다. 복합체의 상호작용 거리에서 나타난 경향성을 그대로 보여주는 것을 알 수 있다. C1과 C3가 안정하고 이에 비해 C2가 불안정하며 anti-acetic acid 복합체에서는 C4, C5, C6의 순으로 결합에너지가 감소한다. 결합에너지의 크기를 보면 두 자리 복합체의 에너지가 비교적 낮고 한 자리 복합체의 에너지가 이에 비해 높게 나타났다. 결합에너지의 크기는 formic acid-SO_2 복합체의 경우보다 훨씬

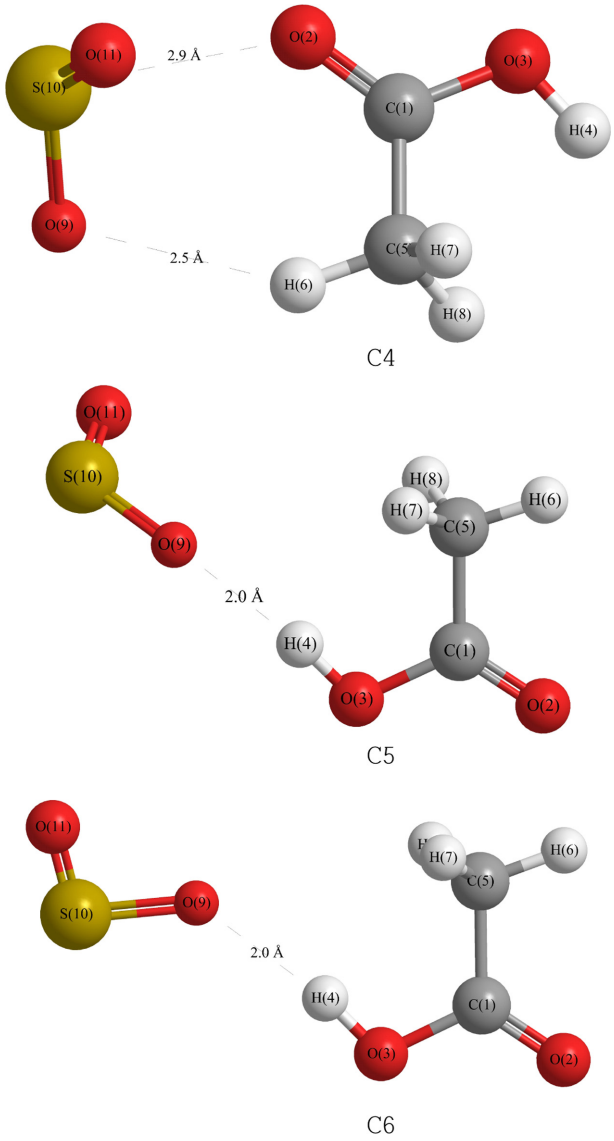


***Figure* 2.** Calculated minimum energy structures of SO_2–*anti*-acetic acid complexes.

크게 나타났으며 가장 안정한 복합체의 경우 formic acid-SO_2 복합체는 결합에너지가 –5.83 kcal mol^{-1}인데 비해 acetic acid(syn)-SO_2의 결합에너지는 –7.19 kcal mol^{-1}로 나타났다.

***Table* 2.** The optimized structures of SO_2–*anti*-Acetic Acid complexes at MP2/6-311++G(d,p) level of theory

	Complex		
	C4[a]	C5	C6
Bond length (Å)			
C1-O2	1.207	1.206	1.205
C1-C5	1.512	1.516	1.515
C5-H6	1.089	1.089	1.089
O9-S10	1.470	1.473	1.474
H6-O9	2.493	–	–
H4-O9	–	1.958	1.964
S10-O2	2.890	–	–
Bond angle(deg)			
O2-C1-C5	124.7	124.5	124.7
O3-C1-C5	115.8	115.0	114.9
C1-C5-H6	109.5	109.2	109.3
C1-O3-H4	109.1	109.2	109.3
O9-S10-O11	118.3	118.4	118.3
C5-H6-O9	146.5	–	–
O3-H4-O9	–	174.2	171.7
C1-O2-S10	126.9	–	–
Dihedral angle(deg)			
O2-C1-C5-H6	16.1	-9.8	0.0
C1-C5-H6-O9	−19.5	–	–
C1-O3-H4-O9	–	−177.6	0.0
O3-H4-O9-S10	–	−78.8	0.0
C5-H6-O9-S10	−21.1	–	–
C5-C1-O3-H4	3.3	−3.2	0.0
C1-O2-S10-O11	76.5	–	–

[a]Atom numbering as given in *Fig*. 2.

가장 안정한 한자리 복합체의 경우 formic acid-SO_2의 결합에너지가 –4.36 kcal mol^{-1}이고 acetic acid(syn)-SO_2의 결합에너지는 –6.33 kcal mol^{-1}로 나타났다. 이것으로 formic acid보다 acetic acid가 SO_2와 훨씬 안정한 복합체를 형성함을 알 수 있다.

Vibrational Frequencies

이들 복합체들의 vibratinal frequency를 계산하여 복합체 형

***Table* 3.** Binding energies of SO_2–acetic acid complexes

Complex	MP2/6-311++G(d,p)	MP2/aug-cc-pVTZ	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ
	−ΔE(kcal/mol)			
C1	7.382	7.186	6.760	5.710
C2	5.639	5.931	4.767	3.940
C3	7.246	7.187	6.760	5.710
C4	6.135	6.330	5.218	4.321
C5	6.060	5.346	4.722	3.238
C6	5.868	5.007	4.667	3.435

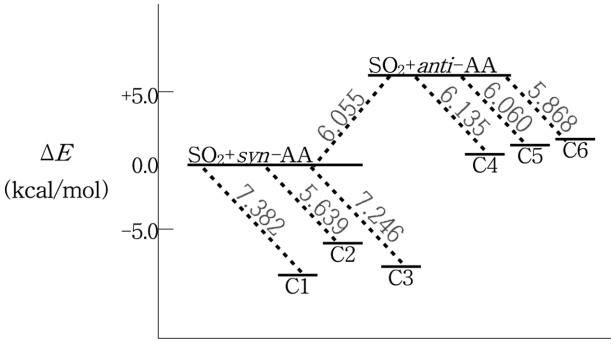


***Figure* 3.** Binding energy of SO_2–acetic acid complexes calculated at MP2/6-311++G(d,p) level of theory.

성 전의 단위체(monomer)들의 vibration과 비교하였다. 이 결과를 *Table* 4에 나타내었다.

가장 큰 변화를 나타낼 것으로 예측되는 vibrational mode는 복합체 형성에서 수소결합에 의해 상호작용을 하는 O-H vibrations과 두 자리 복합체의 경우 결합에 참여하는 C=O vibrations 이다. 실제로 O-H vibrations의 경우 C1, C3에서 stretching frequencies가 크게 감소(red shift)함을 볼 수 있으며 *anti*-acetic acid 복합체인 C5, C6에서도 역시 감소를 보인다. 이것은 복합체 형성으로 vibration 에너지가 약해졌고 결합 길이나 결합 차수의 변화가 있음을 알 수 있다. C=O vibrations의 경우도 복합체 형성에 상호작용하는 C1, C2, C3와 C4에서 frequencies가 감소함을 볼 수 있다. 이 이외에 크게 변하는 vibrations으로는 O-H out-of-plane bending mode로 O-H가 복합체 형성에 관여하는 C1, C3의 vibration frequency가 77 cm^{-1}, 87 cm^{-1}씩 각각 높아졌고 *anti*-acetic acid의 C5, C6에서도 vibration frequencies가 106 cm^{-1}, 111 cm^{-1} 씩 크게 높아졌다(blue shift). 이 증가하는 폭은 반드시 복합체의 수소결합 세기라든지 안정성 등과 관계가 있는 것은 아니다. O-H in-plane bending mode도 C1, C3 복합체에서 frequency가 증가하고 C5, C6 복합체에서 더 큰 폭으로 증가하였다. 그 외에 다른 vibration mode에서는 큰 변화를 보이지 않았으며 특히 SO_2 stretching mode나 SO_2 bending mode에서는 복합체를 이룬 후에 freqency 변화가 그리 크게 나타나지 않았다.

결 론

Acetic acid와 SO_2의 복합체에 대한 안정한 구조 및 결합에너지를 MP2/6-311++G(d,p), MP2/aug-cc-pVTZ 및 B3LYP/6-311++(d,p) 방법을 이용하여 계산하였다. *syn*-acetic acid와 SO_2의 경우 두 자리 복합체 C1, C2, C3가 안정한 복합체로 나타났고 이중 C1, C3는 SO_2의 S와 *syn*-acetic acid의 C=O 결합사이에 S···O=C 상호작용과 SO_2의 O와 *syn*-acetic acid의 O-H 결합사이에 O···H-O 상호작용이 존재하며 가장 큰 결합에너지를 갖는다. C2는 *syn*-acetic acid의 O-H대신 C-H가 상호작용하여 O···H-C에 의한 복합체 형성을 하며 C1에 비해 1.7 kcal/mol 작은 결합에너지를 갖는다. *Anti*-acetic acid는 SO_2와 두 자리 복합체 C4와 한 자리 복합체 C5, C6를 형성한다. 이중 가장 안정한 C4는 *anti*-acetic acid의 구조에 따라 S···O=C 상호작용과 O···H-C 상호작용에 의해 두 자리 복합체를 이루며 이보다 에너지가 0.1–0.3 kcal/mol 높은 C5, C6는 O···H-O 상호작용에 의한 한 자리 복합체를 형성한다. 이 복합체들의 상호작용을 나타내는 또 하나의 척도는 상호작용하는 원자들 사이의 거리로 C1과 C3의 경우 S···O 거리와 O···H 거리가 van der Waals 반지름의 합보다 0.2–0.6 Å이나 짧게 나타났으며 C2에서도 S···O

***Table* 4.** Harmonic vibrational frequencies of monomers and SO_2–acetic acid complexes at MP2/6-311++G(d,p) level of theory

mode	monomers (SO_2, syn-AA)	C1	C2	C3
O-H str.	3807	3718(-89)	3799(-8)	3719(-88)
C=O str.	1824	1806(-18)	1810(-14)	1806(-18)
SO_2 symmetric str.	1073	1089(+16)	1087(+14)	1083(+10)
SO_2 unsymmetric str.	1286	1289(+3)	1291(+5)	1277(-9)
OH oop. bending	639	716(+77)	663(+24)	726(+87)
OH ip. bending	1347	1375(+28)	1359(+12)	1375(+28)
SO_2 bending	489	495(+6)	496(+7)	501(+12)
mode	monomers (SO_2, anti-AA)	C4	C5	C6
O-H str.	3870	3869(-1)	3816(-54)	3822(-48)
C=O str.	1848	1837(-11)	1840(-8)	1841(-7)
SO_2 symmetric str.	1073	1088(+15)	1079(+6)	1076(+3)
SO_2 unsymmetric str.	1286	1290(+4)	1280(-6)	1277(-9)
OH oop. bending	385	438(+53)	491(+106)	496(+111)
OH ip. bending	1312	1326(+14)	1351(+39)	1354(+42)
SO_2 bending	489	496(+7)	491(+2)	502(+13)

거리는 0.3 Å 짧아졌다. 원자들 사이의 거리가 짧아질수록 에너지의 안정화에 기여하는 것으로 보인다. 이 경향성은 C4, C5, C6에서도 볼 수 있다. O···H 거리가 2.0 Å에 근접하는 C5, C6의 경우 수소결합이 형성됐음을 알 수 있다.

Vibrational frequencies에서도 복합체 형성의 특징이 나타남을 볼 수 있다. 복합체 형성에 관여하는 O-H 결합과 C=O 결합의 stretching frequency가 복합체 형성 후 감소한다. C1, C3, C5, C6에서 O-H stretching frequencies는 각각 89 cm^{-1}, 88 cm^{-1}, 54 cm^{-1}, 48 cm^{-1} 감소하고 C=O의 경우는 이보다 작은 18 cm^{-1}~7 cm^{-1} 정도 감소한다. 이 frequency의 감소는 복합체 내에서 단위체들의 에너지 감소와 단위체 사이의 vibrational coupling에 의한 것으로 보이며 SO_2-formic acid 복합체에서도 같은 현상이 나타났고[26] 감소폭도 거의 일치 한다. 또한 O-H out-of-plane bending mode나 O-H in-plane bending mode에서는 frequency 증가를 보이는 것도 SO_2-formic acid 복합체의 경우와 일치 한다.

Acknowledgments. 이 논문은 2012년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Rennenberg, M.; Brunold, C.; De-Kok, L. J.; Stulen, I., *Sulfur Nutrition and Sulfur Assimilation in higher Plants*; SPB Academic Publishing: The Hague, **1990**; p 111.
2. Maugh II, T. H., *Science* **1979**, *205*, 383.
3. Agrawal, M.; Singha, B.; Rajputa, M.; Marshallb, F.; Bellb, J. N. B., *Environ. Pollut.* **2003**, *126*, 323.
4. Ford, T. A., *J. Mol. Struct.* **2009**, *924*, 466.
5. Steudel, R.; Steudel, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1393.
6. Hirabayashi, S.; Ito, F.; Yamada, K. M. T., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 034508.
7. Cukras, J.; Sadlej, J., *Pol. J. Chem.* **2008**, *82*, 675.
8. Tachikawa, H.; Abe, S.; Iyama, T., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1167.
9. Ford, T. A., *J. Mol. Struct.* **2009**, *924*, 466.
10. Wang, B.; Hou, H., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *410*, 235.
11. Wierzejewska, M.; Mielke, Z.; Wieczorek, R.; Latajka, Z., *Chem. Phys.* **1998**, *228*, 17.
12. Sun, L.; Tan, X. -Q.; Oh, J. J.; Kuczkowski, R. L., *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6440.
13. Dayton, D. C.; Miller, R. E., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6641.
14. Millar, L. J.; Ford, T. A., *J. Mol. Struct.* **2005**, *744*, 195.
15. Yang, H.; Wright, N. J.; Gagnon, A. M.; Gerber, R. B., *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2002**, *4*, 1832.
16. Cukras, J.; Sadlej, J. *THEOCHEM* **2007**, *819*, 41.
17. Steudel, R.; Steudel, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4385.
18. Eigner, A. A.; Wrass, J. P.; Smith, E. L.; Knutson, C. C.; Phillips, J. A., *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 312.
19. Oh, J. J.; Hillig, K. W. I.; Kuczkowski, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7480.
20. Oh, J. J.; Hillig, K. W. I.; Kuczkowski, R. L. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4583.
21. Sun, L.; Ioannou, I. I.; Kuczkowski, R. L. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 255.
22. Peebles, S. A.; Sun, L. H.; Ioannou, I. I.; Kuczkowski, R. L. *J. Mol. Struct.* **1999**, *485-486*, 211.
23. Peebles, S. A.; Sun, L. H.; Kuczkowski, R. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6804.
24. Peebles, R. A.; Kuczkowski, R. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8839.
25. Rayon, V. M.; Sordo, J. A., *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 575.
26. Keller, J. W.; Harrod, B. L.; Chowdhury, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13182.
27. Takakazu, N.; Kentaroh, K.; Nobuyuki, N. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8595.
28. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, 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. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. 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.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**.