Journal of the Korean Chemical Society
2003, *Vol. 47, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

1,2-, 1,3-dioxetanes, 그리고 1,3-cyclodisiloxane의 분자구조, 에너지와 진동주파수에 대한 순 이론 양자 역학적 연구

최근식 · 김승준*
한남대학교 이과대학 화학과
(2003. 4. 7 접수)

Ab Initio Quantum Mechanical Studies of 1,2-, 1,3-Dioxetanes and 1,3-Cyclodisiloxane; Energetics, Molecular Structures, Vibrational Frequencies

Kun-Sik Choi and Seung-Joon Kim*
Department of Chemistry, HanNam University, Taejon 300-791, Korea
(Received April 7, 2003)

요 약. 1,2-와 1,3-dioxetane($C_2O_2H_4$), 그리고 1,3-cyclodisiloxane($Si_2O_2H_4$)에 대하여 높은 이론 수준에서 분자구조, 진동주파수, 그리고 에너지 등을 계산하였다. 위의 모든 분자들에 대하여 TZ2P CCSD(T)의 이론 수준까지 분자구조를 최적화 하였으며. 진동주파수는 여러 basis set에서 SCF 방법으로 계산하였다. 본 연구에서 최적화된 분자구조들에 대한 진동주파수가 모두 실수(real number)로 예측됨으로서, 제안된 모든 분자구조가 local minimum 구조임을 확인하였다. 1,2- 및 1,3-dioxetane들과 cyclodisiloxane이 두 분자의 aldehyde와 silanone으로 해리 될 때의 중합에너지를 zero-point vibrational energy(ZPVE)를 고려하여 계산하고, 안정성을 비교하였다.

주제어: $C_2O_2H_4$, $Si_2O_2H_4$, 순이론, 알데하이드, 실라논

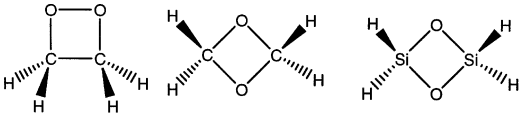
ABSTRACT. The geometrical parameters, vibrational frequencies, and relative energies for 1,2-, 1,3-dioxetanes, and 1,3-cyclodisiloxane have been investigated using high level *ab initio* quantum mechanical techniques with large basis sets. The geometries have been optimized at the self-consistent field(SCF), the single and double excitation configuration interaction(CISD), the coupled cluster with single and double excitation(CCSD), and the CCSD with connected triple excitations[CCSD(T)] levels of theory. The highest level of theory employed in this study is TZ2P CCSD(T). Harmonic vibrational frequencies and IR intensities are also determined at the SCF level of theory with various basis sets and confirm that all the optimized geometries are true minima. Also zero-point vibrational energies have been considered to predict the dimerization energies for 1,2- and 1,3-isomers.

Keywords: Dioxetane, Cyclodisiloxane, Ab Initio, Aldehyde, Silanone

서 론

산소-산소 결합을 포함하는 고리 화합물들은 탄화수소의 연소반응 그리고 광화학 및 유기 산화반응 등의 중간생성물로서 매우 중요한 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다.[1] 이러한 중간생성물들은 반응 메카니즘 확인을 위해서 매우 중요하며, 따라서 열역학적 안정성, 반응성, 그리고 분자 분광학적 성질 등에 관한 연구는 많은 화학자들로부터 관심의 대상이 되고 있다. 이 가운데 1,2-dioxetane(**1**)은 탄소-탄소 이중결합에 활성화된 산소(O_2)가 반응하여 4원자 고리 형태의 peroxide를 형성하게 되며, 열에 의하여 분해되면 두 분자의 카르

보닐 화합물인 알데하이드를 생성하고, 이중에 한 분자는 들뜬 상태로 생성되므로 발광을 수반한다고 알려져 있다.[2] 그 외에도 1,2-dioxetane의 분자구조, 열역학적 성질, 반응성 그리고 분자 분광학적 성질 등에 대하여 지금까지 많은 연구자들에 의하여 보고되어지고 있다.[3-12] 이에 비하여 1,3-dioxetane(**2**)와 1,3-cyclodisiloxane(**3**)은 지금까지 이론적으로 몇몇 연구자들에 의해서 연구되었을 뿐, 실험에 의한 존재 여부 및 분광학적 성질에 관한 연구는 보고된 바가 없다.[13-16]



(**1**) 1,2-dioxetane (**2**) 1,3-dioxetane (**3**) 1,3-cyclodisiloxane

비록 1,2-dioxetane의 존재 여부는 실험에 의하여 확인되었지만,[12] 분자구조와 열역학 및 분광학적 성질에 관한 연구는 이 화합물의 불안정성 및 높은 반응성 때문에 주로 이론연구에 의존하고 있다. 1975년 Dewar 등은 반경험적(semiempirical) 방법에 의하여 분자구조와 열역학적 성질(ΔH_f^o등)을 발표하였으며,[3] 1980년부터 1992년까지 몇몇 연구자들에 의하여 낮은 수준의 순이론(*ab initio*)적 방법에 의하여 분자구조 및 분광학적 성질 등이 예측되었다.[4-10] 한편 1997년 Lay와 Bozzelli는 비교적 높은 수준(MP4/6-31G**//MP2/6-31G*)의 이론방법에 의하여 분자구조와 ΔH_f^o을 발표하였다.[11] 진동주파수에 관한 연구는 1992년 Dorofeeva와 1997년 Lay에 의하여 낮은 수준의 이론방법에 의한 계산결과가 발표된 것이 지금까지 알려진 전부이다.[10,11]

한편 1,3-dioxetane의 대한 분자구조 및 분광학적 성질에 관한 연구는 1980년 Skancke 등에 의한 이론 연구로 처음 시작되었다. 그들은 3원자 혹은 4원자 고리를 갖는 화합물들의 구조적 특성에 관하여 낮은 수준의 *ab initio* 방법에 의하여 계산결과를 발표하였다. 그 가운데 4원자 고리구조를 갖는 1,3-dioxetane(**2**)의 기저상태에 대한 분자구조를 SCF/4-21 수준에서 최적화 하여 결합각과 결합 길이를 예측하였다.[13] 1985년에는 Kudo와 Nagase에 의한 silanone(H_2SiO)의 dimerization에 관한 연구가 발표되었는데, 그들은 silanone의 중합반응에 의하여 생성되는 cyclodisiloxane(**3**) 그리고 삼중합체와 사중합체 고리구조에 대한 분자구조 및 진동주파수 그리고 중합에너지 등에 관하여 MP2/6-31G*// HF/6-31G* 수준에서 계산하였다. 그들은 또한 cyclodisiloxane의 유사화합물인 1,3-dioxetane(**2**)와 H_2SiS dimer에 대해서도 같은 수준에서 계산하여 그 결과를 서로 비교하였으며, polymer의 가능성에 대하여 언급하였다.[14] 한편 1989년에는 Kumar 등이 1,2-와 1,3-dioxetane, dithietanes, 그리고 탄소의 실리콘 치환체 등에 대하여 HF/3-21G 와 MNDO 방법을 사용해서 계산을 하였으며, 이 분자들 사이의 에너지 값을 비교하여 1,2- 보다는 1,3-dioxetane의 에너지가 상대적으로 더 안정하다고 보고하였다.[15] 또한 1,3-dioxetane의 평면형 사각형 고리 구조의 안정성에 대해서 1991년 Liang과 Allen은 σ-bridged-π 결합으로 설명하였다.[16] 그러나 이들 연구에 사용된 이론 방법은 매우 낮은 수준(HF level)으로서 dioxetane들의 상대 에너지를 정확히 비교하기 위해서는 보다 높은 수준의 정밀한 계산이 요구된다.

본 연구에서는 1,2-dioxetane와 1,3-dioxetane에 대해서 높은 수준(TZ2P CCSD(T))의 이론방법을 이용하여 분자구조와 에너지를 계산하여 열역학적 안정성을 조사할 것이며, 진동주파수를 계산하여 분자의 상태를 확인하고, 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE)를 계산하고자 한다. 또한 dioxetane의 탄소(C) 대신 규소(Si)로 치환된 유사화합물인 1,3-cyclodisiloxane에 대하여 분자구조를 예측하고 분광학적 성질을 조사하고자 한다. 한편 1,2-, 1,3-dioxetanes, 그리고 1,3-cyclodisiloxane이 aldehyde와 silanone으로 각각 해리될 때 이들의 상대 에너지를 계산하여 열역학적 안정성을 조사할 것이다.

계산 방법

본 연구에서는 basis set으로 double zeta(DZ), double zeta plus polarization(DZP), triple zeta plus two sets of polarization(TZ2P)로서, DZ는 Huzinaga[17]와 Dunning[18]의 standard basis set으로 수소(H)에 대해서는 (4s/2s), 산소(O)와 탄소(C)에 대해서는 (9s5p/4s2p), 그리고 규소(Si)에 대해서는 (11s7p/6s4p) contracted gaussian function을 사용하였다. DZP의 polarization function으로는 탄소(C)와 산소(O) 그리고 규소(Si)에 대해서 *d*-function을 사용하였고, 수소(H)에 대해서는 하나의 *p*-function을 사용하였으며, orbital exponents는 α_d(C)=0.75, α_d(O)=0.85, α_d(Si)=0.5 그리고 α_p(H)=0.75를 사용하였다. 한편 TZ2P에 triple zeta는 Huginaga[17]-Dunning[19]의 standard basis

set에 근거한 탄소(C)와 산소(O)의 (10s6p/5s3p), 규소(Si)는 (12s9p/6s5p), 수소(H)는 (5s/3s) contracted gaussian function을 사용하였다. 또한 TZ2P에서 사용된 polarization function에 대한 orbital exponents은 α_d(C)=1.5, 0.375 α_d(O)=1.7, 0.425 α_d(Si)=1.0, 0.25 그리고 α_d(H)=0.75, 0.375를 각각 사용하였다.

계산방법으로는 1,2-, 1,3-dioxetane, 그리고 1,3-cyclodisiloxane의 분자구조를 DZ, DZP 그리고 TZ2P의 basis set에 대하여 self-consistent field(SCF)[20] level에서 analytical gradient method[21]를 사용하여 최적화하였으며. 그 계산 결과는 전자상관(electron correlation) 효과를고려한 CISD(single and double exited configuration interaction) 방법에서의 분자 구조를 최적화하는데 사용하였다. CISD level에서 사용된 basis set는 DZ, DZP와 TZ2P이며 최적화 과정은 internal coordinate에 대한 energy의 1차미분식에 대한 analytic gradient technique를 사용하였다.[22] 보다 더 정확한 계산을 위해서 CCSD (single and double excitation couple cluster)[23]와 CCSD (T) (CCSD with the effects of connected triple excitations included perturbatively)[24] 방법이 사용되었는데 CISD의 최적화된 분자구조와 파동함수를 초기 조건으로 하여 역시 analytic gradient method에 의해 최적화하였다. 한편 중합에너지를 계산하기 위하여 aldehyde와 silanone에 대해서도 위에서 언급한 모든 방법으로 분자구조를 최적화하고 에너지를 계산하였다. 조화 진동주파수는 SCF level에서 analytic second energy derivative 프로그램[25]을 이용하여 계산하였다. 모든 계산은 Schaefer group에서 개발된 PSI-II[26]computer 프로그램을 사용하였으며, Beowulf PC cluster(Linux system)에서 수행되었다.

결과 및 고찰

Structures

Adlehyde의 결합길이는 C=O가 1.203 Å, C-H는 1.101 Å, 그리고 H-C-H는 116.5°로 알려져 있다.[27] 본 연구에서 계산된 가장 높은 수준인 TZ2P CCSD(T) level에서 C=O의 결합길이는 1.210 Å, C-H는 1.099 Å, 그리고 H-C-H는 116.5°로 계산되었으며, 이는 실험값과 비교할 때 매우 잘 일치하고 있다. 결합각 ∠H-C-H(116.5°)는 산소원자의 비공유 전자쌍들에 의하여 120°보다 작게 나타났다. 여러 이론수준에서의 계산된 adlehyde의 분자구조는 *Table* 1에 정리되어 있다. 계산 결과를 분석해보면 basis set이 커질수록 결합길이는 감소하는 경향을 보였고, 전자 상관 효과는 결합길이를 약간 증가시키는 경향을 보였다. DZ에서 DZP로 갈수록 결합길이가 크게 감소한 것으로 보아 polarization function의 영향이 매우 중요하게 작용함을 예측할 수 있다. 한편 C_2v symmetry를 이용하여 계산된 silanone의 분자구조 또한 *Table* 1에 나열되어 있는데, TZ2P CCSD(T) level에서 Si=O의 결합길이는 1.529 Å, Si-H의 결합길이는 1.476 Å, 그리고 ∠H-Si-H는 111.8°로 계산되었다. 이는 Bogey[28]의 실험값, Si=O의 결합길이 1.517 Å, Si-H의 결합길이 1.475, 그리고 ∠H-Si-H의 결합각인 112.4°와 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. Si와 C는 서로 같은 족에 있지만 Si가 보다 큰 3주기 원소로서 Si=O의 결합 거리가 aldehyde의 C=O 보다 약 0.32 Å 정도 더 길게 계산되었다. 결합각 ∠H-Si-H는 111.8°로 역시 ∠H-C-H보다 약간 더 큰 것으로 계산되었다.

1,2-dioxetane에 대한 분자 구조는 본 연구에서 가장 높은 수준인 TZ2P CCSD(T)에서 *Fig*. 1과 같이 계산되

Table 1. Optimized geometrical parameters of aldehyde and silanone at various levels of theory*

CH_2O	SCF			CISD			CCSD			CCSD(T)			Exp.
	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	
R(C-O)	1.217	1.188	1.178	1.249	1.209	1.195	1.259	1.218	1.203	1.264	1.223	1.210	1.203[a]
R(C-H)	1.084	1.096	1.091	1.104	1.103	1.093	1.109	1.107	1.097	1.112	1.109	1.099	1.101[a]
∠H-C-H	116.7	116.2	116.2	116.8	116.2	116.4	116.9	116.2	116.4	116.9	116.2	116.5	116.5[a]
SiH_2O													
R(Si-O)	1.566	1.493	1.489	1.600	1.515	1.508	1.615	1.526	1.520	1.624	1.533	1.529	1.517[b]
R(Si-H)	1.473	1.467	1.468	1.490	1.466	1.466	1.498	1.470	1.474	1.502	1.472	1.476	1.475[b]
∠H-Si-H	113.3	111.1	111.4	113.8	111.1	111.6	114.2	111.3	111.7	113.9	111.3	111.8	112.4[b]

*Bond lengths are in Å and bond angles are in degrees.
[a]reference 27, [b]reference 28

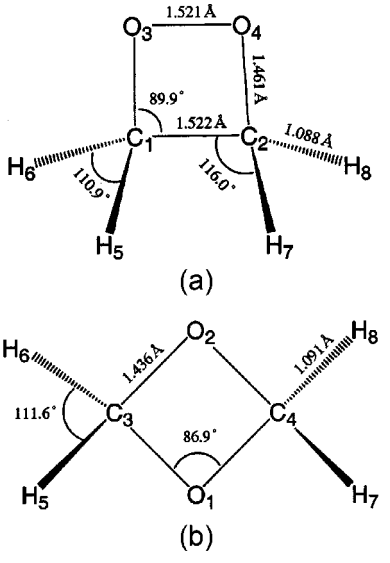


Fig. 1. The optimized structures of (a) 1,2- and (b) 1,3-dioxetane($C_2O_2H_4$) at the TZ2P CCSD(T) level of theory.

였으며, 이는 monomer인 aldehyde에 대해 계산한 결과 실험값과 잘 일치하므로 같은 이론 수준에서 계산을 하였다. 여러 다른 수준에서의 계산값들을 *Table* 2에 나타내었다. 일반적으로 basis set의 크기가 클수록 결합길이는 감소하는 경향을 보였고, 전자 상관 효과는 결합 길이를 약간 증가시키는 경향을 보이고 있다. 특히 DZ에서 DZP로 갈수록 결합길이는 크게 감소하고 있는 것을 보아서, polarization function의 영향이 매우 중요하게 작용한다는 것을 알 수 있다. 그러나 DZP 와 TZ2P 사이의 결합길이는 크게 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 한편 C-O와 O-O 결합길이의 경우 전자상관 효과가 매우 중요하여 TZ2P SCF 수준에서는 각각 1.423, 1.417 Å으로 예측되었으나, TZ2P CCSD(T)에서는 1.461, 1.521 Å로 각각 계산되어 O-O의 경우에는 0.1 Å이상 증가되었음을 알 수 있다. 계산된 O-O의 결합길이는 과산화수소[29]의 O-O실험값, 1.47 Å보다 0.05 Å, 그리고 C-O 결합길이는 oxetane[30]의 사슬구조에서의 C-O 실험값인 1.448 Å보다 약 0.013 Å 길게 나타났는데, 이는 고리구조에 의한 입체적 효과 때문에 약간 결합이 약화된 것으로 해석된다. 본 계산결과는 지금까지 발표된 가장 높은 수준의 이론치로서, 1992년 Dorofeeva[10]의 O-O결합길이 1.47 Å보다 약 0.05 Å, C-O결합길이 1.45 Å보다 0.01 Å 길게 예측되었다. 그 외 C-C와 C-H 결합길이 및 결합각은 이론 수준에 따라 상대적으로 큰 차이를 보이지 않으며 또한 Dorofeeva의 결과와도 오차범위 내에서 잘 일치하고 있다.

1,3-dioxetane의 구조는 *Fig*. 1에서 보는 바와 같이 C=C결합 사이에 O_2가 양쪽으로 각각 하나씩 결합을 하여 C-O의 결합길이가 모두 같은 마름모 모양의 평면구조를 이루고 있고, 평면에 수직 방향으로 수소가 탄소에 결합되어 있다. 여러 다른 이론수준에서의 결합길이와 결합각은 *Table* 3에 정리되어 있다. 1,2-dioxetane에서와 마찬가지로 basis set에서 polarization function 효과가 중요하며, 전자상관 효과에 의하여 결합길이가 약간 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 가장 높은 수준인 TZ2P CCSD(T)에서 C-O 결합길이는 1.436 Å으로 예측되었으며, 이는 1,2-dioxetane에서의 C-O 결합길이 보다 0.025 Å 정도 짧은 것으로 나타났다. 이와 같이 비교적 강한 결합을 할 수 있는 이유에 대해서 1991년 Liang 과 Allen은 σ-bridged-π 결합으로 설명하였다.[16] 즉 cyclobutane 등과 같은 비 평면구조와 달리 완전한 평면구조의 경우에는 비록 4원자 고리 화합물이라 하더라도 직접 결합되어 있지 않은 C와 C 그리고 O와 O 사이에 약한 π 결합 효과가 나타나고 이에 따라

Table 2. Optimized geometrical parameters of 1,2-dioxetane at various levels of theory*

	SCF			CISD			CCSD			CCSD(T)		
	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P
R(C-C)	1.535	1.521	1.517	1.548	1.519	1.514	1.556	1.524	1.520	1.557	1.526	1.522
R(C-O)	1.474	1.424	1.423	1.509	1.436	1.434	1.533	1.452	1.452	1.541	1.458	1.461
R(O-O)	1.474	1.414	1.417	1.541	1.453	1.449	1.599	1.494	1.493	1.628	1.514	1.521
R(C-H)	1.077	1.085	1.079	1.093	1.089	1.078	1.103	1.096	1.086	1.104	1.097	1.088
∠H-C-H	111.1	110.3	110.4	111.5	110.5	110.6	111.7	110.6	110.8	111.8	110.6	110.9
∠C-C-H	116.4	116.5	116.5	116.1	116.2	116.3	115.9	116.0	116.1	115.8	115.9	116.0
∠O-C-C	88.8	87.9	87.9	89.9	88.7	88.7	90.8	89.4	89.5	91.3	89.7	89.9

*Bond lengths are in Å and bond angles are in degrees.

Table 3. Optimized geometrical parameters of 1,3-dioxetane at various levels of theory*

	SCF			CISD			CCSD			CCSD(T)		
	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P
R(C-O)	1.455	1.406	1.404	1.486	1.418	1.414	1.505	1.431	1.429	1.512	1.435	1.436
R(C-H)	1.076	1.087	1.082	1.093	1.092	1.081	1.102	1.099	1.089	1.104	1.101	1.091
R(O…O)	2.070	2.030	2.025	2.123	2.054	2.047	2.155	2.076	2.072	2.164	2.084	2.084
R(C…C)	2.046	1.947	1.945	2.080	1.955	1.953	2.103	1.970	1.970	2.110	1.974	1.977
∠H-C-H	112.8	110.9	111.1	113.2	111.0	111.3	113.5	111.2	111.5	113.6	111.2	111.6
∠C-O-C	89.4	87.6	87.7	88.8	87.2	87.3	88.6	86.9	87.1	88.5	86.9	86.9

*Bond lengths are in Å and bond angles are in degrees.

서 결합길이가 짧아지는 것으로 해석하였다. 본 계산결과 C…C와 O…O의 결합길이를 보면 1.977 Å, 2.084 Å로 나타났다. 이 C…C 결합길이는 일반적인 선형 분자의 C-C 결합 길이인 1.54 Å보다는 길게 나타났고, Sanz[30]의 논문에서 1,3-dioxetane의 두 개의 O 가운데 하나가 C로 바뀐, 유사한 화합물인 oxetane의 실험값인 C…C 결합길이 2.081 Å 보다는 작게 나타났다. O…O 결합길이는 과산화수소에 대한 1.470 Å보다는 길게, 그리고 oxetane의 C…O 길이인 2.150 Å 보다는 작게 나타났다. 이것은 산소 대신에 탄소가 들어간 구조이고, C…C와 C…O의 σ-bridged-π의 결합력보다 C…C와 O…O 결합력이 강하기 때문인 것으로 해석된다. 지금까지 1,3-dioxetane의 분자구조에 관한 실험결과는 발표된 바가 없으며, C-O의 이론치로는 1980년 Skancke[13] 등의 1.47 Å, 1985년 Kudo와 Nagase[14]의 1.404 Å, 그리고 1991년 Liang과 Allen[16]의 1.404 Å 등이 있으나 모두 상당히 낮은 수준(SCF)에서의 계산결과로서 정량적으로 실험치와 직접 비교가 어려운 수준의 계산이었다. 그 외에 C-H 결합길이와 결합각은 각각 1.091 Å, 111.6°(∠H-C-H), 86.9°(∠C-O-C)로 예측되었으며 낮은 이론수준의 계산결과와 비교적 유사한 값을 보였다.

1,3-cyclodisiloxane의 구조는 앞에서 언급된 1,3-dioxetane의 구조와 유사한 마름모꼴의 평면구조를 하고 있으며, 그 계산결과를 *Fig*. 2와 *Table* 4에 나타내었다. TZ2P CCSD(T)에서 Si-O와 Si-H의 결합길이는 각각 1.683와 1.469 Å으로 계산되었으며, 결합각 ∠H-Si-H는 110.9°, ∠Si-O-Si는 90.3°로 계산되었다. 결합각 ∠Si-O-Si는 1,3-dioxetane의 ∠C-O-C(86.9°)와 비교해서 3.4° 정도 크게 나타났는데, 이는 Si와 Si 사이의 σ-bridged-π 결합효과가 C와 C 사이의 σ-bridged-π 결합효과 보다 비교적 적게 작용하여 ∠Si-O-Si의 결합각이 커진 것으로 해석된다. 지금까지 1,3-cyclodisiloxane의 분자구조 또한 실험적 관찰은 보고된 바가 없으며, 이론 연구결과 또한 매우 제한적인데 1985년 Kudo와 Nagase[14]의 HF/6-31G* 수준에서의 계산결과와 1989년 Kumar 등에 의한 HF/6-31G에서의 계산결과가 전부 이다. 한편 1984년 Fink 등은 H 대신 methyl(CH_3)이 치

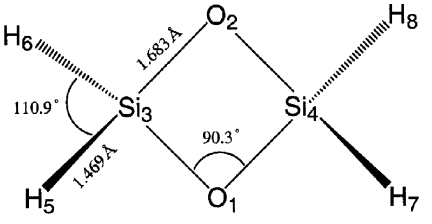


Fig. 2. The optimized structure of 1,3-cyclodisiloxane($Si_2O_2H_4$) at the TZ2P CCSD(T) level of theory.

Table 4. Optimized geometrical parameters of 1,3-cyclodisiloxane at various levels of theory*

	SCF			CISD			CCSD			CCSD(T)		
	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P	DZ	DZP	TZ2P
R(Si-O)	1.741	1.661	1.655	1.765	1.672	1.663	1.780	1.683	1.678	1.784	1.686	1.683
R(Si-H)	1.468	1.464	1.465	1.480	1.460	1.459	1.492	1.466	1.467	1.494	1.468	1.469
R(Si…Si)	2.595	2.384	2.367	2.617	2.386	2.370	2.632	2.395	2.383	2.634	2.395	2.387
R(O…O)	2.320	2.314	2.313	2.369	2.343	2.333	2.397	2.366	2.362	2.407	2.375	2.375
∠H-Si-H	112.7	110.7	110.6	112.6	110.7	110.9	112.6	110.7	110.9	112.5	110.7	110.9
∠Si-O-Si	96.4	91.7	91.3	95.7	91.0	90.9	95.3	90.7	90.5	95.1	90.5	90.3

*Bond lengths are in Å and bond angles are in degrees.

환된 $[Me_2SiO]_2$를 실험에 의하여 관찰하고 X-ray 구조를 발표하였다.[31] 이 경우 분자구조는 완전한 평면이 아니고 약간 뒤틀린 형태를 갖으며(약 6° 정도), Si-O 결합길이 또한 1.66과 1.72 Å로 서로 다른 것으로 관찰되었으며, 본 연구의 Si-O 결합길이 1.683 Å은 이 둘의 평균값과 잘 일치한다고 볼 수 있다. 또한 계산결과인 Si···Si의 결합길이 2.387 Å은 실험치인 $[Me_2SiO]_2$의 Si···Si결합길이 2.310 Å보다 0.077 Å길게 나타났다. 이는 1,3-cyclodisiloxane에서 Si에 수소대신 methyl (CH_3)의 치환에 의한 입체효과 때문인 것으로 추정된다. 그리고 1,3-cyclodisiloxane의 O···O 결합길이 2.375 Å은 Fink 등의 실험값인 O···O결합길이 2.470 Å 보다 0.095 Å 작게 계산되었다.

Vibrational Frequencies and Zero-Point Vibrational Energies

Table 5에 1,2-, 1,3-dioxetanes 그리고 cyclodisiloxane에 대한 진동주파수, IR 스펙트럼의 세기, 그리고 영점 진동에너지(ZPVE)를 wavenumber(cm^{-1}), km/mol, 그리고 kcal/mol 단위로 각각 나타내었다. 1,2-, 1,3-dioxetanes 그리고 cyclodisiloxane의 진동주파수는 모두 실수로서 이상적(0 K) 조건하에서 이들 분자들은 안정한 상태의 최저에너지 구조로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 1,2-dioxetane은 11개의 a′ mode와 7개의 a″ mode가 그리고 1,3-dioxetane과 cyclodisiloxane의 경우에는 7개의 a_1, 2개의 a_2, 4개의 b_1, 그리고 5개의 b_2 mode가 가능하다. 지금까지 발표된 진동주파수에 관한 연구로서는 1,2-dioxetane에 대한 1992년 Dorofeeva와 1997년 Lay의 낮은 수준의 이론 계산결과가 있으며, 1,3-dioxetane과 cyclodisiloxane에 대해서는 1985년 Kudo와 Nagase에 의한 이론계산이 전부이다. 그러나 이들의 발표에서는 각각의 mode에 대한 자세한 assignment는 언급 되어있지 않았다.

일반적으로 SCF level에서의 진동주파수는 실험치에 비해 약 10% 정도 크게 계산이 되는 것으로 알려져 있으며 이를 감안하고, 또한 TZ2P basis set에서 peak의

Table 5. Harmonic vibrational frequencies(in cm^{-1}), infrared intensities (in km/mol), and zero-point vibrational energies(ZPVE, in kcal/mol) of 1,2-dioxetane, 1,3-dioxetane, and 1,3-cyclodisiloxane at the SCF level of theory

Assignments	sym (Cs)	1,2-dioxetane SCF			sym (C_{2v})	1,3-dioxetane SCF			assignments	cyclodisiloxane SCF		
		DZ	DZP	TZ2P		DZ	DZP	TZ2P		DZ	DZP	TZ2P
CH str	a′	3305	3242	3225(51)	a_1	3315	3221	3204(0)	SiH str	2375	2408	2373(0)
CH str	a′	3293	3230	3214(64)	a_1	3303	3207	3191(216)	SiH str	2364	2388	2352(0)
CH_2 bend-scissor	a′	1686	1675	1675(0)	a_1	1707	1716	1719(0)	SiH_2 bend-scissor	1096	1135	1115(0)
CH_2 bend-scissor	a′	1664	1641	1645(0)	a_1	1679	1681	1682(14)	SiH_2 bend-scissor	1061	1101	1082(328)
C-O str	a′	1127	1219	1208(87)	a_1	1151	1216	1207(0)	Si-O str	863	961	955(0)
C-O str	a′	972	1042	1024(16)	a_1	1111	1205	1197(314)	Si-O str	851	929	924(538)
C-O-O(C) bend	a′	913	935	934(9)	a_1	950	984	984(0)	Si-O-O(C) bend	582	608	624(0)
CH_2 bend-wag	a′	1486	1513	1502(2)	b_1	1531	1590	1580(29)	SiH_2 bend-wag	1001	1088	1065(529)
CH_2 bend-wag	a′	1455	1449	1452(5)	b_1	1440	1468	1472(0)	SiH_2 bend-wag	908	968	957(0)
C-C(or O) str	a′	1106	1154	1137(12)	b_1	1037	1121	1084(0)	Si-Si(or O) str	672	738	732(0)
O-O(or C) str	a′	984	1087	1060(15)	b_1	952	1085	1063(146)	OO(or Si) str	671	722	719(0)
CH_2 bend-twist	a″	1335	1313	1319(0)	a_2	1200	1241	1237(0)	SiH_2 bend-twist	634	689	676(0)
CH_2 bend-twist	a″	1245	1269	1274(3)	a_2	1172	1221	1221(0)	SiH_2 bend-twist	627	674	660(0)
CH str	a″	3380	3301	3279(67)	b_2	3394	3270	3247(128)	SiH str	2372	2396	2361(230)
CH str	a″	3361	3282	3256(0)	b_2	3386	3264	3242(0)	SiH str	2366	2392	2357(342)
CH_2 bend-rock	a″	1197	1233	1220(0)	b_2	1243	1285	1289(28)	SiH_2 bend-rock	785	822	807(251)
CH_2 bend-rock	a″	895	865	867(0)	b_2	1177	1232	1226(0)	SiH_2 bend-rock	701	803	800(13)
Ring torsion	a″	119	80	34(0)	b_2	225	209	210(21)	ring torsion	245	249	257(2)
ZPVE		42.2	42.2	41.9		42.9	43.2	43.0		28.8	30.1	29.6

Zero-point vibrational energies are 18.22, 18.16 18.06 kcal/mol for H_2CO and 12.01 12.64 12.45 kcal/mol for H_2SiO from going to DZ, DZP, and TZ2P basis set at the SCF level of theory.

세기를 괄호 안에 표시하였는데 이를 통하여, 1,2-dioxetane의 진동주파수는 3000 cm^{-1} 근처에서 4개 C-H stretching mode 가운데 3개가 강한 peak가 나타날 것으로 예측할 수 있다. 한편 922 cm^{-1}와 1187 cm^{-1}에서 C-O stretching에 대한 peak들이 그리고 954 cm^{-1}와 1023 cm^{-1}에서 O-O와 C-C의 stretching에 대한 peak가 각각 관찰되어질 것으로 예측되었다. 또한 CH_2 bending(wagging) mode는 1300 cm^{-1}에서 하나의 peak가 관찰되어질 것으로 계산되었다. 그 외의 mode에서는 peak의 세기가 약하여 관찰하기 어려울 것으로 보인다. 1,3-dioxetane의 경우 역시 계산된 값 보다 10% 정도 낮게 실험치를 예상하고, 또한 peak의 세기를 고려하여 그 결과를 고찰하면, 3000 cm^{-1} 근처에서 2개의 강한 C-H stretching에 대한 진동주파수가 관찰될 것으로 예측되었으며, 957 cm^{-1}와 1077 cm^{-1}에서 O-O와 C-O stretching에 대한 peak들이 매우 강하게 나타날 것으로 계산되었다. 한편 CH_2 bending mode는 1160, 1422 그리고 1514 cm^{-1}에서 각각 rocking, wagging, 그리고 scissoring mode들이 어느 정도 세기로 관찰될 것으로 예측되며, 200 cm^{-1} 근처에서 ring torsion이 나타날 것으로 예상된다. 한편 1,3-cyclodisiloxane에 대해서는 Si-H stretching mode에 대한 진동주파수는 2120 cm^{-1} 근처에서 두 개의 매우 강한 peak가 관찰되어질 것으로 예측되며, Si-O stretching은 832 cm^{-1}에서 그리고 SiH_2 bending mode는 726, 974 cm^{-1}에서 rocking mode와 scissoring mode에 대하여 강한 peak가 각각 관찰되어질 것으로 계산되었다. 고리의 torsional mode는 230 cm^{-1}에서 매우 약한 peak로 관찰이 어려울 것으로 예측된다. 고리의 torsion에 대한 진동주파수가 매우 작은 것은 4각형 평면구조의 열역학적 불안정성 때문으로 생각된다.

Absolute and Dimerization Energies

Aldehyde, silanone, 1,2-, 1,3-dioxetanes, 그리고 cyclodisiloxane에 대한 절대에너지와 dimer들에 대한 중합에너지(dimerization energy)를 *Table* 6에 나열하였다. 괄호 속에 있는 값들은 영점 진동에너지를 고려하여 계산한 값을 나타낸다. CISD의 경우에는 서로 다른 크기의 분자에 대한 상대에너지를 계산할 때 size consistency 문제가 있으므로 *Table* 6에 표시하지 않았다. Dimer들의 중합에너지(ΔE)는 dimer가 두 분자의 monomer로 해리 될 때 이 monomer들의 에너지 합과 dimer의 에너지 값의 차이를 구하여, 여기에 영점 진동에너지를 보정하여 계산하였다. CCSD와 CCSD(T)에서 ZPVE 보정은 같은 basis set에서의 SCF 결과에 0.9의 환산인자를 사용하여 계산하였으며, ZPVE값은 각각의 *Table* 5의 진동주파수 아래에 나타내었다.

1,2-dioxetane의 중합에너지는 TZ2P CCSD(T) level에서 55.1 kcal/mol로 계산되었으며, 여기에 ZPVE를 보정해 주면 60.3 kcal/mol 정도로 예측되었다. 이는 aldehyde에서 1,2-dioxetane로의 중합반응은 매우 큰 흡열반응임을 나타낸다. 한편 1,3-dioxetane의 중합에너지는 TZ2P CCSD(T) 수준에서 4.7 kcal/mol로 계산되었으며 ZPVE를 보정한 결과 10.9 kcal/mol로서, 1,2-dioxetane보다 50.4 kcal/mol 그리고 ZPVE 보정 후 49.4 kcal/mol 정도 안정한 것으로 예측되었는데 이 결과로 보아 1,3-dioxetane은 기체 상태에서 열역학적으로 안정한 화합물이며, 실험적으로 충분히 발견되어질 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 아울러 계산결과로 보아 1,3-dioxetane은 1,2-dimer에 비해서는 훨씬 안정하지만 여전히 aldehyde에서의 이중결합에 의한 안정성이 dimer에서의 단일결합보다 더 높다는 것을 알 수 있다.

Table 6. Absolute energies (in hartree) and dimerization energies (in kcal/mol) for 1,2-, 1,3-dioxetanes, and 1,3-cyclodisiloxane at various levels of theory

	H_2CO	1,2-dioxetane	1,3-dioxetane	E(1,2-)	E(1,3-)	H_2SiO	cyclodisiloxane	E
DZ SCF	-113.830712	-227.579381	-227.654591	51.5(56.7)	4.3(11.1)	-364.843559	-729.871123	-115.5(-111.2)
DZP SCF	-113.894761	-227.691718	-227.788613	61.4(66.7)	0.6(6.8)	-364.944411	-730.086782	-124.2(-119.8)
TZ2P SCF	-113.913885	-227.720405	-227.818656	67.4(72.6)	5.7(11.8)	-364.981557	-730.160619	-123.9(-119.7)
DZ CCSD	-114.081016	-228.082860	-228.140489	49.7(54.9)	13.5(19.3)	-365.126074	-730.393424	-88.7(-84.4)
DZP CCSD	-114.250343	-288.416025	-228.499691	53.1(58.4)	0.6(6.8)	-365.318416	-730.815689	-112.2(-107.8)
TZ2P CCSD	-114.320013	-228.549574	-228.633558	56.8(62.0)	4.1(10.2)	-365.474818	-731.129355	-112.8(-108.6)
DZ CCSD(T)	-114.086956	-228.096686	-228.151384	48.5(53.7)	14.1(19.9)	-365.134448	-730.403734	-84.6(-80.3)
DZP CCSD(T)	-114.260146	-228.437474	-228.518185	52.0(57.3)	1.3(7.5)	-365.327963	-730.830769	-109.7(-105.3)
TZ2P CCSD(T)	-114.335128	-228.582497	-228.662703	55.1(60.3)	4.7(10.9)	-365.490501	-731.155309	-109.4(-105.2)

*The values in parentheses are including scaled zero-point vibration energies (by 0.9) correction using the values in *Table* 5.

1,3-cyclodisiloxane의 중합에너지는 -109.4 kcal/mol 그리고 ZPVE 보정 후에 -105.2 kcal/mol로 예측되어 monomer에서 dimer로의 중합반응이 매우 큰 발열반응임을 보여준다. 즉 monomer에서 두 개의 Si=O 이중결합 보다 고리에서 4개의 단일결합이 열역학적으로 더 안정하다는 것을 의미하며, 결국 안정한 고중합체의 가능성을 나타낸다. 실제로 $H_2(SiO_2)_nSiH_2$ 화합물에 대한 가능성은 오래 전에 제안된 바가 있으나 아직 실험적으로 관찰되어지지는 않고 있다.[31]

결 론

본 연구는 1,2-, 1,3-dioxetanes 그리고 1,3-cyclodisiloxane의 분자구조, 진동주파수 그리고 에너지를 계산하여 열역학적 안정성과 분자 분광학적 성질 등을 조사하고자 하였다. 이를 위해 높은 수준의 *ab initio* 양자역학적 방법을 이용하여 분자 구조를 최적화하였으며, 에너지 및 진동 주파수 등을 계산하였다. 그 결과 진동주파수에서 모두 양의 값을 나타내었기 때문에 이 들 화합물들이 열역학적으로 안정한 true minima임을 확인 할 수 있었다. 분자구조는 모두 고리 평면구조를 갖고 있으며, 특히 1,3-dimer의 경우 σ-bridged-π 결합으로 인하여 C와 O (또는 Si와 O) 사이에 상당히 강한 결합을 나타내었다. 낮은 압력의 기체 상태 하에서 1,3-dioxetane이 1,2-dioxetane 보다 약 49.4 kcal/mol 더 안정한 상태로 존재하며, 1,2-dioxetane과 1,3-dioxetane의 중합 에너지는 각각 60.3, 10.9 kcal/mol로 각각 예측되었다. 한편 1,3-cyclodisiloxane의 중합반응은 매우 큰 발열 반응(-105.2 kcal/mol)으로 계산되어, 고 중합체의 화합물로 존재할 가능성이 높을 것으로 예상된다. 또한 1,3-dioxetane의 경우 매우 안정한 화합물로 존재할 수 있으며, 격자 구조에 의한 고 중합체의 가능성을 배제할 수 없다. 실제로 높은 압력 하에서 CO_2의 격자 구조에 대해서는 최근 실험에 의하여 밝혀진 바 있으며,[32] $H_2(C_{n+1}O_{2n})H_2$ (n=4)에 관한 이론 연구도 발표된 바 있다.[33] 앞으로 이들 화합물의 중요성 및 활용 가능성 등에 대해서는 더 연구가 필요하며, 또한 이들 dimer들의 분자구조 및 분광학적 성질 등에 관하여 실험적 관찰이 곧 이루어지리라 믿는다. 또한 CO_2와 SiO_2 등의 polymerization[$H_2(XO_2)_nXH_2$, (X=C or Si)]에 관한 이론 및 실험 연구가 요구된다고 하겠다.

본 연구는 2002년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Lay, T. H.; Yamada, T.; Tsai, P-L.; Bozzelli, J. W.; *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, *101*, 2471.
2. Adam, W.; Baader, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 410.
3. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3978.
4. Harding, L. B.; Goddard III, W. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 439.
5. Hilal, R.; *Int. J. Quantum Chem.*, **1981**, *19*, 805.
6. Yamaguchi, K.; Yabushita, S.; Fueno, T.; *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *78*, 572.
7. Hotokka, M.; Roos, B.; Siegbahn, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5263.
8. Chen, C.-C.; Fox, M. A.; *J. Comput. Chem.*, **1983**, *4*, 488.
9. Richardson, W. H.; *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 4677.
10. Dorofeeva, O. V.; *Thermochimica Acta*, **1992**, *194*, 9.
11. Lay, T. H.; Bozzelli, W.; *Chemical Physics Letters.*, **1997**, *268*, 175.
12. Zharinova, E. V.; Voloshin, A. I.; Kazakov, V. P.; *J. Mol. Liqiuids.*, **2001**, *91*, 237.
13. Skancke, P. N.; Fogarasi, G.; Boggs, J. E.; *J. Mol. Struct*, **1980**, *62*, 259.
14. Kudo, T.; Nagase, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2589.
15. Kumar, P. N. V. P.; Wang, D.-X.; Lam, B.; Albright, T. A.; Jemmis, E.l D.; *J. Mol. Struct.*, **1989**, *194*, 183.
16. Liang, C.; Allen, L. C.; *J. Am Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1878.
17. Huzinaga, S.; *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1293.
18. Dunning, T. H.; *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 2823.
19. Dunning, T. H.; *J. Chem. Phys.*, **1971**, *51*, 716.
20. Pulay, P.; In Modern Theoretical Chemistry, Schaefer, H. F.; Plenum, Ed.; New York, **1977**, *4*, 153.: Goddard, J. D.; Handy, N. C.; Schaefer, H. F.; *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 1525.
21. Yamaguchi, Y.; Osamura, Y.; Goddard, J. D.; Schaefer III, H. F.; A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory, (Oxfod University Press, New York, **1994**).
22. Brooks, B. R.; Laidig, W. D.; Saxe, P.; Goddard, J. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F.; *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 4652.

23. Scheiner, A. C.; Scuseria, G. E.; Rice, J. E.; Lee, T. J.: Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5361.
24. Scuseria, G. E.; *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *176*, 27.
25. Saxe, P.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F.; *J. Chem. Phys.* **1987**, *77*, 5647.
26. PSI 2.0.8: Janssen, C. L.; Seidl, E. T.; Scuseria, G. E.; Hamilton, T. P.; Yamaguchi, Y.; Remingtion, R. B.; Xie, Y.; Vacek, G.; Sherrill, C. D.; Crawford, T. D.; Rermann, J. T.; Allen, W. D.; Brocks, B. R.; Fitzgerald, G. B.; Fox, D. J.; Gaw, J. F.; Handy, N. C.; Laidig, W. D.; Lee, T. J.; Pitzer, R. M.; Rice, J. E.; Saxe, P.; Scheiner, A. C.; Schaefer, H. F.; PSITECH Inc. Watkinssvills, GA. U.S.A. **1994**.
27. Streitwieser, A.;Heathcock, C. H.; Kosower, E. M.; *Introduction to Organic Chemistry;* Macmillan Pub., New York, U. S. A., 1992.
28. Bogey, M.; Delcroix, B.; Walters, A.; Guillemin, J.-C.; *J. Molecular Spectroscopy*, **1996**, *175*, 421-428.
29. Demartin, F.; Biagioli, M.; Strinna-Erre, L.; Panzanelli, Angelo.; Micera, G.; *Inorganica Chimica Acta.*, **2000**, *299*, 123-127.
30. Sanz, M. E.; Sanz, V. M.; Lòpez, J. C.; Alonso, J. L.; *Chem. Phys. Lett.*, **2001,** *342*, 31-38.
31. Fink, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J.; *J. Am Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 822.
32. Serra, S.; Cavazzoni, C.; Chiarotti, G. L.; Scandolo, S.; Tosatti, E.; *Science*, **1999**, *284*, 788.
33. Frapper, G.; Saillard, J.-Y.; *J. Am Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5367.