

Theoretical study on the structures and the electron affinities of cyclic perfluoroalkanes (c-PFA)

Sung-Yup Jeong, Chang-Ho Shin¹ and Seung-Joon Kim^{*}

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea

¹KT&G Central Research Institute, Daejeon 305-805, Korea

(Received December 28, 2012; Revised January 6, 2013; Accepted January 7, 2013)

Cyclic perfluoroalkanes(c-PFA)의 분자구조 및 분광학적 성질에 관한 이론 연구

정성엽 · 신창호¹ · 김승준^{*}

한남대학교 생명나노과학대학 화학과, ¹KT&G 중앙연구원

(2012. 12. 28. 접수, 2013. 1. 6. 수정, 2013. 1. 7. 승인)

Abstract: The geometrical parameters, vibrational frequencies, and adiabatic electron affinities (AEAs) for c-C_nF_{2n} (n=8, 9) and C₁₀F₁₈ (perfluorodecalin) have been investigated using various quantum mechanical techniques. The possible structures for the neutrals and anions of c-PFA are fully optimized and electron affinities are predicted using energy difference between the neutral and anion. The harmonic vibrational frequencies are also determined and zero-point vibrational energies (ZPVEs) are considered for the better prediction of the electron affinities. The electron affinities are predicted to be 1.18 eV for c-C₈F₁₆ (ortho), 1.37 eV for c-C₉F₁₈, and 1.38 eV for C₁₀F₁₈ (perfluorodecalin) at the MP2 level of theory after ZPVE correction.

요 약: 본 연구는 c-C_nF_{2n} (n=8, 9)과 C₁₀F₁₈ (perfluorodecalin)의 가능한 분자구조를 여러 이론 수준에서 최적화 하였으며, 각 화합물의 가장 안정한 분자구조 (global minimum)를 확인하고 전자 친화도를 계산 하여 구조적 특성에 따른 전자 친화도와의 상호 연관성을 고찰하였다. 보다 정확한 전자 친화도를 계산 하기 위하여 진동주파수를 계산하여 영점 진동 에너지를 보정하였으며, IR 스펙트럼을 예측하였다. 전자 친화도는 c-C₈F₁₆의 경우 ortho 위치에 두 개의 -CF₃ 치환기가 붙어있는 구조에 대하여 영점 진동 에너지를 보정한 MP2 이론 수준에서 1.18 eV로 계산되었으며, c-C₉F₁₈의 경우 하나의 -CF₃와 하나의 -C₂F₅ 치환기가 인접하여 붙어있는 구조에 대하여 1.37 eV로, 그리고 C₁₀F₁₈인 perfluorodecalin의 경우 1.38 eV로 예측되었다.

Key words: perfluoroalkanes, perfluorodecalin, electron affinities, DFT

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8820 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail : sjkim@hnu.kr

1. 서 론

혈액의 산소 운반 기능을 대신할 수 있는 인공혈액 물질로서 퍼플루오르화합물(perfluorochemicals, PFCs)에 관한 연구는 1966년 Clark과 Gollan의 쥐 실험에 의해서 활성화되었다.¹ 37 °C, 1기압에서 액체 PFC 속에는 약 40-50 vol.%까지 산소가 녹을 수 있기 때문에 산소 운반에 효과적일 것으로 생각하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 1982년 일본 녹십자에서 개발된 플루오솔(Fluosol)은 500 여명의 임상실험을 거친 후, 1990년 미국과 유럽에서 임상용으로 사용 허가를 받아 최초로 상용화된 PFC 계통의 대용혈액이다.² 플루오솔은 퍼플루오르데칼린(perfluorodecalin)과 퍼플루오르트리프로필아민(perfluorotripropylamine)이 혼합된 에멀전(emulsion)으로 인공 혈액 1세대로 분류되고 있다. Perfluorodecalin은 지방족 고리화합물인 데칼린(decalin)의 수소 원자가 모두 플루오르(F)로 치환된 화합물로서 열역학적으로 안정하고 낮은 점성을 나타낸다. 물에 녹지 않지만 수용액 상태의 에멀전으로 만들면 산소 운반 능력이 좋아지는 특성이 있어 혈액 대체물로서 지금까지 많은 연구가 진행되고 있으며,^{3,5} 이 외에도 세포 배양,⁶ 생체 발효 시스템,⁷ 기름 제거,⁸ 그리고 임시 장기 보존 용액⁹ 등 여러 분야에서 우수한 기체 저장 및 운반 기능을 활용한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

그러나 혈액 대체물질로 사용하기에는 여러 가지 문제가 있는데, 혈액 속에 있는 백혈구나 혈소판의 역할을 할 수 있는 물질이 없다는 것과 혈관에 투여 시 심근경색 유발로 인하여 사망 위험을 증가 시킨다는 문제가 있다.² 뿐만 아니라 Ravishankara 등에 의한 연구에 의하면 PFC 화합물들은 수명이 매우 길어 대기로 대량 배출될 경우 지구 온난화에 영향을 미칠 것으로 예측하였으며,¹⁰ 2005년 Shine 등은 PFC의 수명을 1000년으로 가정했을 때 지구 온난화 지수 기본물질인 CO₂의 약 7200 배 정도 환경문제에 영향을 미칠 것으로 이론 연구에 의하여 예측 하였다.⁹ 이와 같은 이유로 1993년 Harrison과 Richmond는 유기 환원제를 사용하여 PFC의 탈 플루오르화 반응에 관한 연구를 수행하였다.¹¹ 1994년 Bennett 등은 코발토신(cobaltocene) 환원제를 이용한 perfluorodecalin의 탈 플루오르화 반응으로부터 여러 플루오르 화합물을 합성할 수 있음을 보였다.¹² 이와 같은 전이 금속에 의한 C-F 결합 활성화에 관한 연구는 Richmond와 연구진들에 의한 1994년 리뷰에 잘 나타나 있다.¹³ 1995년 Morris 등은 전자에 의한 이온 반응을 통하여 PFC 중

하나인 perfluorocyclobutane의 수명을 3200년에서 1400년으로 줄일 수 있다는 것을 보였다.¹⁴

지금까지 PFCs 가운데 퍼플루오르알칸(perfluoroalkanes, PFA)의 열역학적 안정성 및 반응성에 관하여 또한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 2003년 이전의 연구 결과들은 Sanford의 리뷰 논문에 잘 정리되어 있다.¹⁵ 일반적으로 고리 형태의 PFA가 비고리 화합물 보다 더 좋은 전자 친화도(electron affinity, EA)를 나타내는 것으로 알려져 있으며,¹⁶ 또한 삼차(tertiary) C-F 결합을 가지고 있으면 탈플루오르화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다.^{17,18} 비교적 최근에 논란이 된 c-C₄F₈의 전자 친화도의 경우 많은 실험과 이론 연구를 통하여 결국 0.63±0.05 eV로 정리되었으며,¹⁹⁻²² c-C₇F₁₄에 관한 실험적 전자 친화도는 1985년 Grimsrud 등에 의하여 처음 발표(1.06±0.05 eV)되었다.²³ 2005년 Schaefer III와 그 연구진은 c-C_nF_{2n} (n=3-7)의 분자 구조에 따른 전자 친화도 변화를 밀도 범 함수이론(density functional theory, DFT) 가운데 여러 방법(B3LYP, B3LYP, BLYP, BP86, KMLYP)들을 사용하여 연구하였다.²⁴ 하지만 아직 c-C_nF_{2n} (n≥8)과 perfluorodecalin에 대한 전자친화도는 본 저자들이 이한 아직 실험적으로나 이론적으로 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구는 c-C_nF_{2n} (n=8,9)과 C₁₀F₁₈ (perfluorodecalin)의 분자 구조에 따른 전자 친화력에 대하여 DFT (B3LYP) 방법과 순 이론적 (*ab initio*) 방법 가운데 MP2 방법을 사용하여 이론적으로 예측하였으며, HOMO 및 SOMO 분자궤도함수 분석을 통하여 C-F 결합력에 대하여 고찰하였다. 사용된 바탕집합(basis set)은 6-31++G와 aug-cc-pVDZ이며, 앞서 기술된 c-PFAs들의 중성과 음이온에 대하여 분자구조를 최적화하여 전자 친화도를 계산하였으며, 진동 주파수를 계산하여 적외선(IR) 스펙트럼을 예측하였다.

2. 연구방법

본 논문에서 사용된 기본적인 계산방법은 밀도 범 함수 이론(density functional theory, DFT) 가운데 일반적으로 가장 보편적인 B3LYP방법과 순 이론적(*ab initio*) 방법 가운데 HF 및 MP2 방법을 사용하였다. B3LYP²⁵는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다. 또한 바탕 집합으로는 6-31++G와 aug-cc-pVDZ²⁶를 사용하였다.

음이온 상태를 고려해 분산함수(diffuse function)를

사용하여 계산 하였으며, $c\text{-C}_8\text{F}_{16}$ 의 경우에는 육각 고리형태인 $c\text{-C}_6\text{F}_{10}$ 에 $-\text{CF}_3$ 가지 두 개가 ortho-, meta-, para- 위치에 각각 붙어 있는 구조들, $c\text{-C}_9\text{F}_{18}$ 의 경우에는 $c\text{-C}_6\text{F}_{10}$ 에 $-\text{CF}_3$ 와 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 가지가 각각 붙어 있는 $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_{10}\text{-C}_2\text{F}_5$ 구조와 $c\text{-C}_6\text{F}_9$ 에 $-\text{CF}_3$ 가지가 세 개 붙어 있는 $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{F}_9$ 형태 그리고 마지막으로 두 개의 육각고리로 이루어진 $c\text{-C}_{10}\text{F}_{18}$ (perfluorodecalin)에 대하여 가장 낮은 에너지상태에 있는 global minimum 구조 및 여러 기저상태(local minimum)의 구조를 계산하였다. 분자구조는 모든 가능한 중성 및 음이온에 대하여 B3LYP/aug-cc-pVDZ 수준까지 최적화 하였으

며, 전자 친화도는 전자 상관관계 효과(electron correlation effect)를 보다 신중하게 고려하여 MP2/aug-cc-pVDZ 수준에서 계산하였다. 또한 최저에너지 구조에 대한 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE) 보정을 하였으며, 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하고 IR 스펙트럼을 예측하였다. 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian09²⁷ 프로그램을 사용하였으며, Linux 시스템 하에서 Beowulf PC 클러스터들을 사용하여 계산하였다.

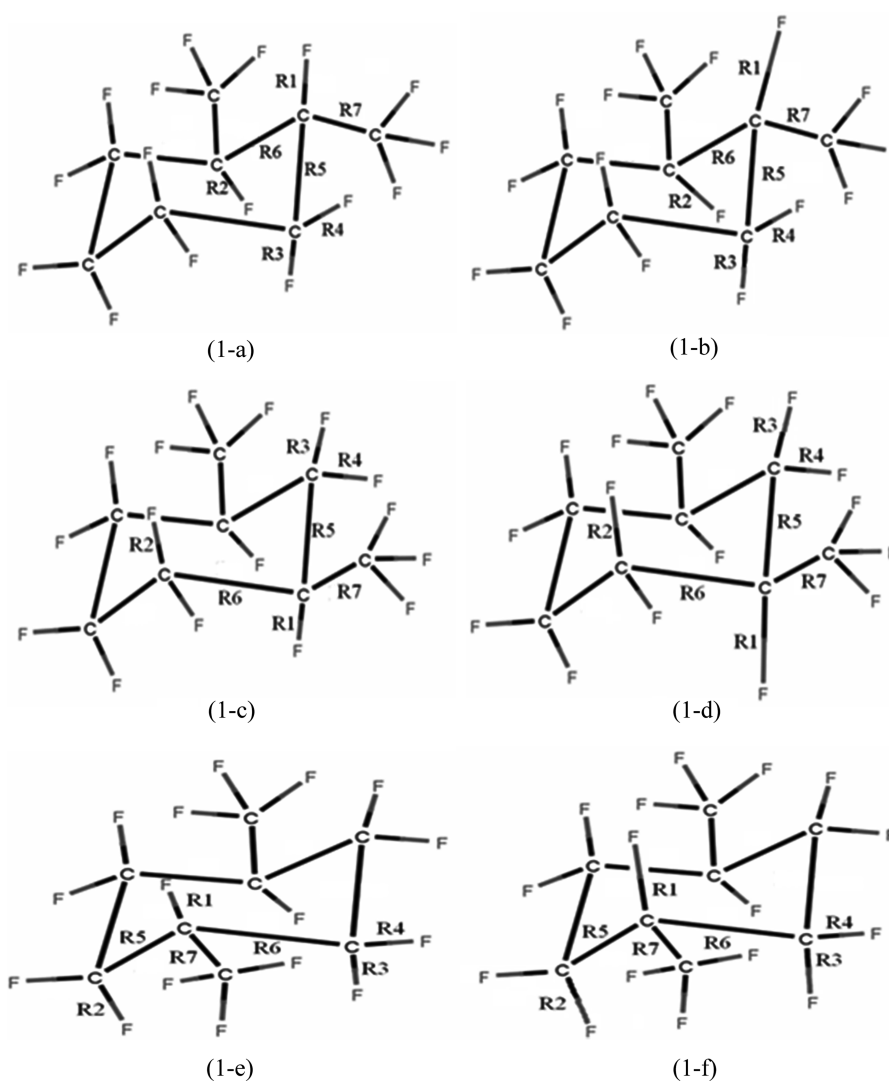


Fig. 1. Optimized structures of (a) ortho- C_8F_{16} , (b) ortho- $\text{C}_8\text{F}_{16}^-$, (c) meta- C_8F_{16} , (d) meta- $\text{C}_8\text{F}_{16}^-$, (e) para- C_8F_{16} , (f) para- $\text{C}_8\text{F}_{16}^-$ at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level of theory.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자구조

C_6F_{11} 의 육각 고리 구조에 두 개의 $-CF_3$ 그룹(group)이 ortho-, meta- 및 para- 위치에 결합된 $c-C_8F_{16}$ 의 구조와 여기에 하나의 전자가 첨가된 음이온($c-C_8F_{16}^-$) 구조에 대한 불소 화합물의 결합형태 변화를 예측하기 위하여 B3LYP/aug-cc-pVTZ 이론 수준으로 최적화된 구조를 Fig. 1에 도시하였으며, 중성 구조와 전자가 첨가된 음이온 분자구조에 대한 결합길이 변화를 비교하기 위하여 주요 결합 길이를 Table 1에 수록하였다.

먼저 $c-C_8F_{16}$ 의 중성과 음이온의 최적화된 분자구조에 대한 대칭(symmetry)을 보면, 중성 분자의 경우 ortho- 구조(1-a)에서는 C_2 , meta- 구조(1-c)에서는 C_s , 그리고 para- 구조(1-e)에서는 C_{2h} 대칭을 나타내지만, 음이온 구조(1-b, d, f)에서는 모든 대칭이 깨지면서 C_1 구조를 나타낸다. 즉 ortho- 구조를 보면 음이온(1-b)의 경우 육각 고리에 인접하여 붙어 있는 $-CF_3$ 그룹의 전자회수(electron withdrawing) 효과에 따라 R1 위치의 C-F 결합길이가 크게 길어지면서 대칭이 깨진다. 이는 전자가 C-F의 반 결합 분자 궤도함수(molecular orbital)에 첨가되면서 결합이 활성화 되어 불소 원자가 쉽게 해리되려고 하기 때문인 것으로 해석된다. 전자 첨가에 의하여 가장 큰 영향을 받은 결합인 R1은 $-CF_3$ 그룹의 결합 위치(ortho-, meta- 및 para-)에 따라 각각 0.634, 0.628, 및 0.634 Å 씩 증가하는 것으로 나타났으며, 두 번째로 영향을 받는 결합인 R2는 각각

0.066, 0.054 및 0.054 Å 증가하였고, R3 결합의 경우에는 0.051, 0.059 및 0.054 Å, R4의 경우에는 0.011, 0.012 및 0.014 Å 씩 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 전자 첨가 시 C-F 결합에 가장 큰 영향을 미치는 구조는 ortho- 위치에 $-CF_3$ 가 결합된 구조로 판단된다. 한편 R1에 인접해 있는 C-C 결합은 약 0.07-0.09 Å 정도 감소하였으며, 다른 C-C 및 C-F 결합은 크게 영향을 받지 않는 것으로 계산되었다.

C_9F_{18} 화합물의 경우에는 육각 고리 구조에 하나의 $-CF_3$ 와 하나의 $-C_2F_5$ 그룹이 인접하여 결합되어 있는 구조($CF_3-C_6F_{10}-C_2F_5$)와 육각 고리 구조의 1, 3, 5번 탄소에 $-CF_3$ 이 각각 결합된 구조($(CF_3)_3C_6F_9$)의 중성 및 음이온 구조에 대하여 B3LYP/aug-cc-pVDZ의 이론수준에서 최적화된 분자구조를 Fig. 2에 도시하고, 주요 결합길이를 Table 1에 수록하였다.

$CF_3-C_6F_{10}-C_2F_5$ 에서는 중성(2-a)과 음이온(2-b) 모두 C_1 대칭구조를 나타내고 있으며, $(CF_3)_3C_6F_9$ 의 중성(2-c)의 경우 C_{3v} 구조에서, 음이온(2-d)이 되면서 C-F 결합이 길어져 C_1 구조로 변하는 것을 확인할 수 있다. 전자 첨가 효과에 의해 결합길이가 가장 많이 변하는 결합은 C-F 결합 중 R1이었으며, $CF_3-C_6F_{10}-C_2F_5$ 의 경우 중성에서 보다 0.634 Å 증가하였고, $(CF_3)_3C_6F_9$ 의 경우 0.626 Å 증가하였다. R2와 R3에 대해서는 $CF_3-C_6F_{10}-C_2F_5$ 의 경우 0.059와 0.048 Å, $(CF_3)_3C_6F_9$ 의 경우 0.058, 0.058 Å 씩 각각 증가하였다. 즉 음이온의 경우 $-C_2F_5$ 및 $-CF_3$ 그룹이 결합된 탄소와 결합되어 있는 C-F 결합이 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며 $-CF_3$ 보다 $-C_2F_5$ 그룹이 전자를 끌어들이는 효과

Table 1. The selected geometrical parameters (in Å) of c-PFAs at the B3LYP/ aug-cc-pVDZ level of theory

Molecule		R1(C-F)	R2(C-F)	R3(C-F)	R4(C-F)	R5(C-C)	R6(C-C)	R7(C-C)	
C_8F_{16}	Ortho	Neutral	1.376	1.376	1.357	1.352	1.573	1.589	1.579
		Anion	2.010	1.442	1.408	1.363	1.500	1.499	1.510
	Meta	Neutral	1.376	1.358	1.359	1.352	1.572	1.563	1.571
		Anion	2.004	1.412	1.418	1.364	1.489	1.486	1.504
	Para	Neutral	1.377	1.356	1.356	1.352	1.562	1.562	1.568
		Anion	2.011	1.410	1.410	1.366	1.485	1.485	1.500
C_9F_{18}	$CF_3-C_6F_{10}-C_2F_5$	Neutral	1.380	1.375	1.357	1.353	1.576	1.594	1.604
		Anion	2.014	1.434	1.405	1.365	1.504	1.506	1.520
	$(CF_3)_3C_6F_9$	Neutral	1.375	1.360	1.360	1.351	1.566	1.566	1.575
		Anion	2.001	1.418	1.418	1.364	1.486	1.486	1.506
	$C_{10}F_{18}$	Neutral	1.379	1.379	1.354	1.354	1.569	1.569	1.572
		Anion	1.989	1.447	1.402	1.402	1.500	1.500	1.490

c-PFAs: cyclic perfluoroalkanes

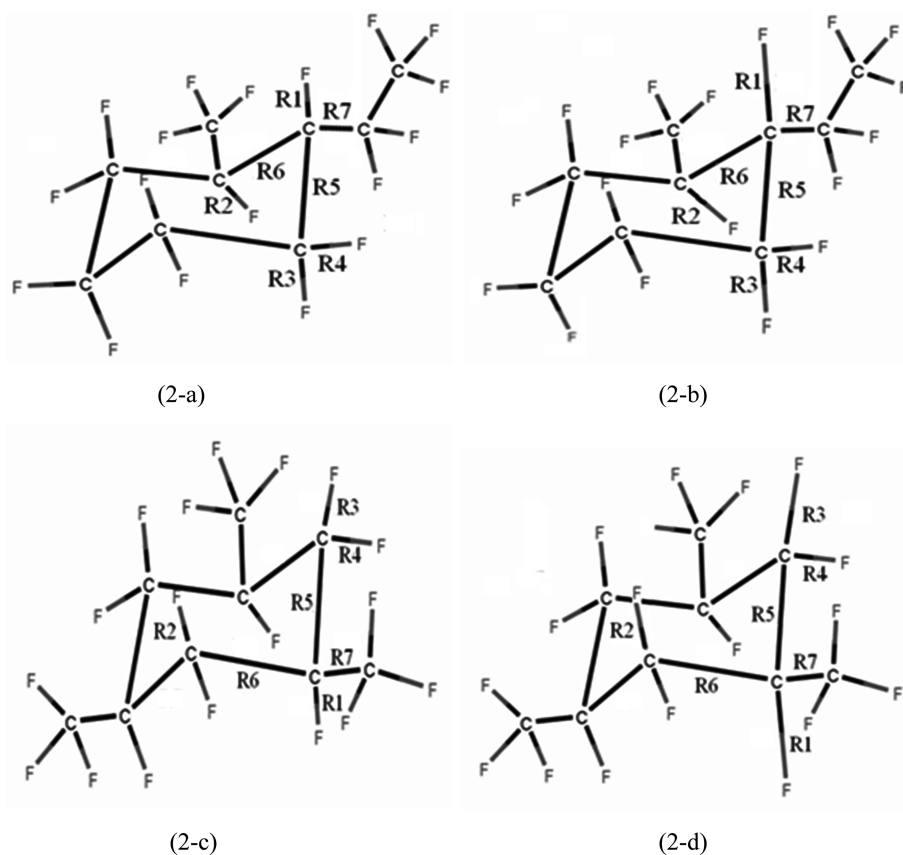


Fig. 2. Optimized molecular geometries of (a) C_9F_{18} [$CF_3-C_6F_{10}-C_2F_3$], (b) $C_9F_{18}^-$ [$CF_3-C_6F_{10}-C_2F_5^-$], (c) C_9F_{18} [$(CF_3)_3C_6F_9$], (d) $C_9F_{18}^-$ [$(CF_3)_3C_6F_9^-$] at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level of theory.

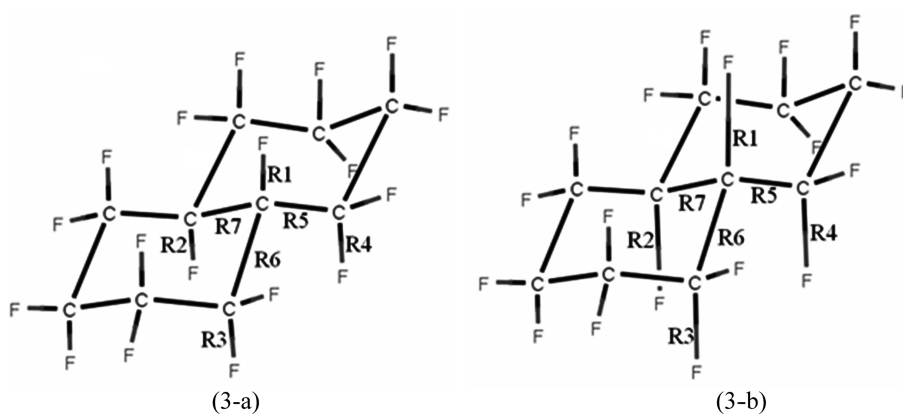


Fig. 3. Optimized molecular geometries of (a) $C_{10}F_{18}$ (C_{2h} symmetry), (b) $C_{10}F_{18}^-$ (C_1 symmetry) at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level of theory.

가 더 높아 C-F 결합에 미치는 영향 또한 높은 것으로 판단된다. C-C 결합길이인 R5-R7의 경우에도 가지가 길고 서로 인접하여 결합되어 있는 $CF_3-C_6F_{10}$ -

C_2F_5 에 대한 영향이 높아 길이가 더 많이 감소하는 것으로 나타났으며, 치환기와의 거리가 멀어질수록 전자 첨가에 의한 결합구조 변화에 미치는 영향은 미미한

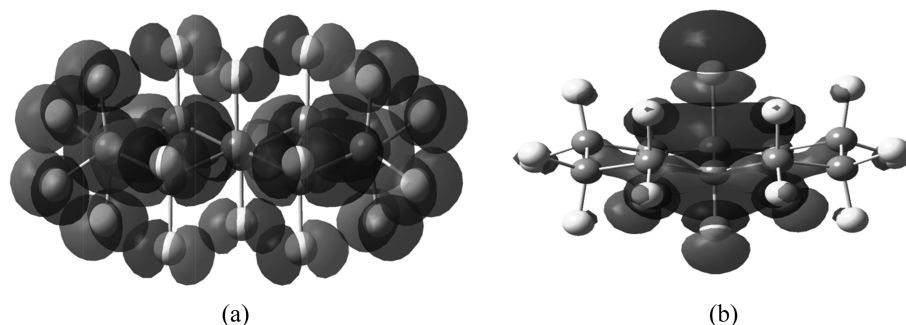


Fig. 4 (a) Highest occupied molecular orbital (HOMO) of $C_{10}F_{18}$ and (b) Singly occupied molecular orbital (SOMO) of $C_{10}F_{18}^-$ at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level of theory.

것으로 나타났다.

$C_{10}F_{18}$ 는 두 개의 육각 고리가 서로 연결되어 있는 데칼린 구조에서 수소를 불소로 치환한 perfluorodecalin에 대하여 앞에서와 같은 이론수준에서 최적화된 분자구조를 Fig. 3에 도시하고, 주요 결합길이를 Table 1에 수록하였다. 데칼린의 경우 cis와 trans 형태의 구조가 있으며 일반적으로 trans 형태가 더 안정한 것으로 알려져 있다.²⁸ Trans-perfluorodecalin의 중성 (3-a)일 때의 대칭은 C_{2h} 이며 음이온의 경우 두 개의 고리 사이에 있는 C-F 결합(R1)이 증가함으로써 대칭이 깨지는 것으로 나타났다. 전자 첨가 효과에 의한 길이 변화를 비교하면 R1이 중성에 비하여 0.61 Å 정도 크게 증가하였으며, R2와 R3 결합 길이는 0.068과 0.048Å 증가하는 것으로 나타났다. 또한 C-C 결합 중 R5와 R6는 0.069Å 정도 감소하였으며 R7의 경우 약간 더 (0.082Å) 감소하는 것으로 계산되었다.

한편 전자가 첨가되어 음이온이 될 때 C-F의 반 결합 분자 궤도함수 (molecular orbital)로 들어 가면서 결합이 활성화 되는 것을 확인하기 위하여 $C_{10}F_{18}$ (perfluorodecalin)의 HOMO(a)와 음이온의 SOMO(b)를 Fig. 4에 도시하였다. 중성의 HOMO에서는 전자 분포가 고르게 분포되어 있는 반면, 전자 하나를 받게 되면 SOMO에서와 같이 R1 위치의 C-F 반 결합 궤도함수에 전자가 들어가면서 C-F 결합이 활성화되어 결합길이가 크게 길어지면서 해리가 용이할 수 있게 된다.

3.2. 적외선(IR) 스펙트럼

Fig. 5에는 B3LYP/aug-cc-pVDZ 이론 수준에서 계산된 c-PFA들의 적외선(IR) 스펙트럼을 도시하였다. 위에서부터 c- C_8F_{16} (ortho, meta, para), c- C_9F_{18} { CF_3 -

C_6F_{10} - C_2F_5 , $(CF_3)_3C_6F_9$ }, 그리고 $C_{10}F_{18}$ (perfluorodecalin) 순서대로 표시하였으며, (a)는 중성 상태에 대하여 그리고 (b)는 음이온 상태에 대한 IR 스펙트럼을 나타내었다. $C_{10}F_{18}$ (perfluorodecalin)에 대하여 계산된 IR 스펙트럼은 1997년 Senyavin 등에 의하여 500-1400 cm^{-1} 영역에서 실험적으로 측정된 IR 스펙트럼과 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.²⁸

전반적으로 음이온의 경우는 중성 화합물의 경우보다 IR 피크들이 상대적으로 복잡하게 나타나는 경향이 있는데, 이는 음이온이 되면서 C-F 결합 길이의 일부가 길어지고, C-C 결합길이의 일부는 짧아 짐에 따라 C-C (1300 cm^{-1} 근처)와 C-F (1200 cm^{-1} 근처) stretching mode에 대한 IR 피크가 넓은 범위에 걸쳐 나타나기 때문이다. 예를 들어 $C_{10}F_{18}$ 의 경우 C-C stretching mode는 1245-1323 cm^{-1} 에서 나타나고, C-F stretching mode는 1156-1240 cm^{-1} 에서 나타나는데 반하여, 음이온의 경우 이 피크들이 각각 1215-1345 cm^{-1} 와 1119-1193 cm^{-1} 에서 나타난다. 이와 같이 음이온의 C-F stretching mode에서 적색 이동(red shift)이 나타나는 이유는 R2-R4의 C-F 결합길이가 중성에서 보다 길어짐에 따라 결합력이 약해지기 때문이며, 특히 R1에 대한 C-F stretching mode에 대한 피크는 심한 적색 이동에 의하여 257-282 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 예측되었다.

3.3. 전자친화도(Adiabatic Electron Affinities, AEAs)

여러 이론 수준에서 c-PFAs에 대하여 계산된 절대 에너지, 그리고 전자 친화도에 대한 계산 결과를 Table 2에 수록하였다. 여기서 단일 전자친화도(AEA)는 중성과 음이온에 대한 기저상태의 에너지 차이 (ΔE)로 나타내었으며, 단위는 eV이고 다음 식에 의하

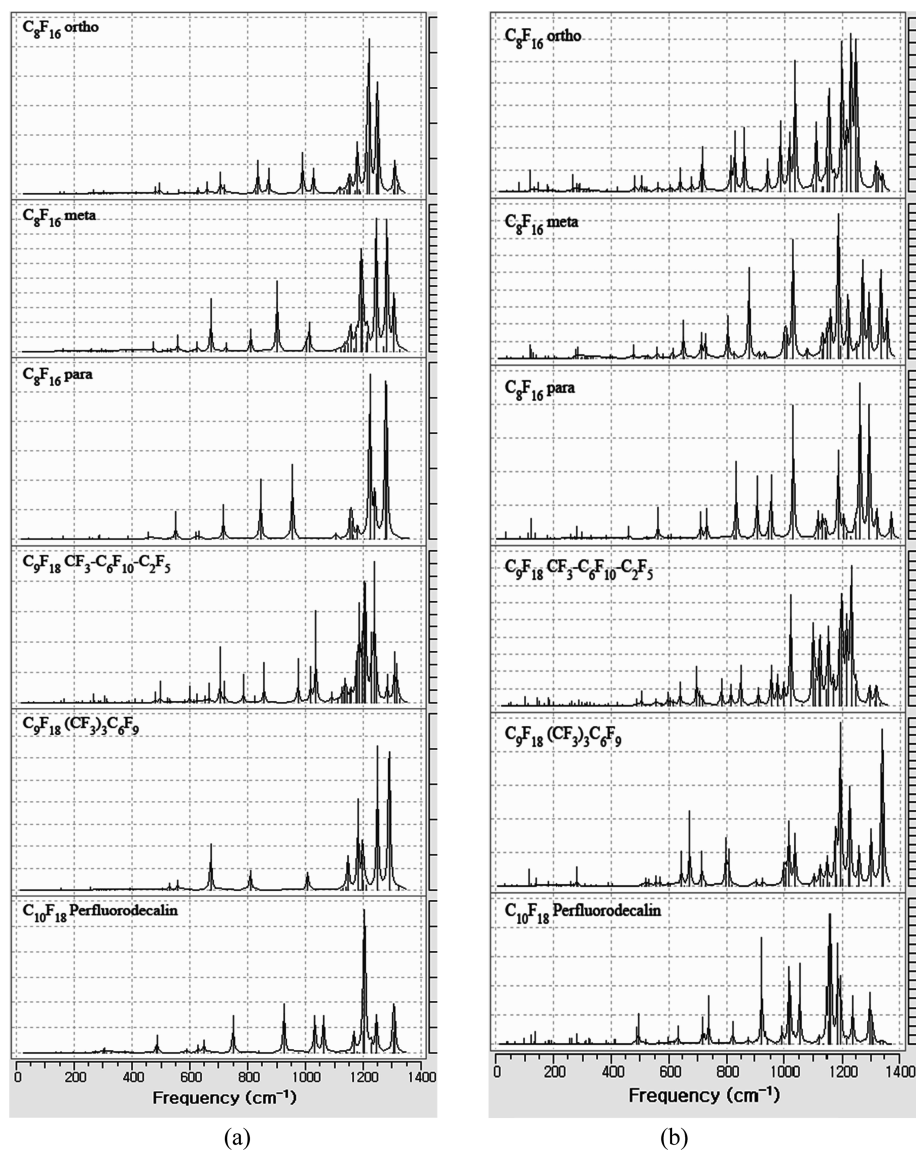


Fig. 5. IR spectra of c-PFAs (a) neutrals (b) anions at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level of theory.

여 계산하였다.

$$\Delta E(\text{eV}) = (\text{neutral energy} - \text{anion energy}) \text{ hartree} \times 27.2114 \text{ eV/hartree}$$

HF/aug-cc-pVDZ 이론 수준에서 전자 친화도는 0.17~0.54 eV 정도로 상대적으로 작게 계산되었는데 이는 전자 상관관계 효과(electron correlation effect)가 반영되지 않아서인 것으로 생각되며, B3LYP/6-31++G 수준에서는 2.91~3.24 eV로 너무 크게 계산되었는데 이는 바탕집합(basis set)에 편극함수(polarization function)

가 포함되지 않아서 인 것으로 사료된다. 결국 편극함수와 전자상관관계 효과를 포함한 B3LYP/aug-cc-pVDZ 수준에서 c-C₈F₁₆의 경우 1.49~1.58 eV 정도로 계산되어 비록 c-C₇F₁₄의 실험치인 1.06±0.05 eV 보다 약간 크게 계산 되었으나 상대적으로 유사한 결과를 나타내었다. 보다 정확한 계산을 위해 MP2/aug-cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ 수준에서 single-point 계산을 하여 ortho의 경우 1.07 eV로 실험값과 유사한 결과를 얻었다. B3LYP 수준의 영점 진동 에너지를 보정한 MP2 이론 수준에서 1.18 eV로 예측할 수 있

Table 2. Absolute energies (in Hartree) and adiabatic electron affinities (EA, in eV) of c-PFAs at various levels of theory

Molecule		HF/aug-cc-pVDZ		B3LYP/6-31++G		B3LYP /aug-cc-pVDZ		MP2*/aug-cc-pVDZ	
		E(hatree)	EA(eV)	E(hatree)	EA (eV)	E(hatree)	EA (eV)	E(hatree)	EA (eV)
Ortho	Neutral	-1894.169719		-1901.882393	3.02	-1902.518177	1.58	-1898.470150	
	Anion	-1894.180537	0.29	-1901.993236	(3.12)	-1902.576309	(1.69)	-1898.509441	1.07
C ₈ F ₁₆ Meta	Neutral	-1894.175748		-1901.888669	2.92	-1902.524092	1.49	-1898.474404	
	Anion	-1894.181929	0.17	-1901.995860	(3.03)	-1902.578690	(1.61)	-1898.509508	0.96
Para	Neutral	-1894.177029		-1901.889604	2.91	-1902.525113	1.49	-1898.475493	
	Anion	-1894.183560	0.18	-1901.996561	(3.01)	-1902.579814	(1.61)	-1898.510333	0.95
C ₉ F ₁₈ CF ₃ -C ₆ F ₁₀ -C ₂ F ₅	Neutral	-2130.931645		-2139.610222	3.16	-2140.324274	1.74	-2135.772125	
	Anion	-2130.951598	0.54	-2139.726379	(3.26)	-2140.388343	(1.85)	-2135.818337	1.26
(CF ₃) ₃ C ₆ F ₉	Neutral	-2130.948581		-2139.623950	2.96	-2140.340323	0.97	-2135.789318	
	Anion	-2130.955342	0.18	-2139.732621	(3.07)	-2140.375884	(1.09)	-2135.816411	0.74
C ₁₀ F ₁₈	Neutral	-2168.797048		-2177.705801	3.24	-2178.425315	1.79	-2173.766539	
	Anion	-2168.814261	0.47	-2177.825025	(3.35)	-2178.490923	(1.90)	-2173.813183	1.27

Values in parentheses are electron affinities corrected ZPVE.

*MP2 single point energies at the B3LYP optimized structures

는데 이는 c-C₈F₁₆의 경우 -CF₃ 가지가 하나 더 늘어 c-C₇F₁₄보다 약간 더 클 것을 감안한다면 실험값과 잘 일치한다고 할 수 있겠다.

가장 높은 이론 수준인 MP2/aug-cc-pVDZ 에서 전자 친화도는 c-C₈F₁₆의 경우 para meta < ortho 순으로 ortho 위치에서 가장 크게 계산되었으며, 약 0.1 eV 정도 차이가 나는 것으로 예측되었다. 이는 -CF₃ 치환기가 인접해 있으므로 인하여 그 주변의 C-F 결합에 전자 수용 능력이 상승하는 효과를 나타내어 전자 친화도가 증가하는 것으로 해석된다. 또한 c-C₉F₁₈의 경우에도 마찬가지로 CF₃-C₆F₁₀-C₂F₅의 경우 1.26 eV로 계산되어 (CF₃)₃C₆F₉의 전자 친화도 보다 0.52 eV 크게 예측되었는데 그 이유는 CF₃-C₆F₁₀-C₂F₅은 (CF₃)₃C₆F₉보다 치환기가 인접해 있으며 긴 가지를 가지고 있어서 전자친화도가 더 좋아진다는 것을 알 수 있다. 한편 C₁₀F₁₈인 perfluorodecalin의 경우 두 개의 육각 고리가 서로 맞붙어 있음으로 인하여 고리가 가지 역할을 하게 되고 이로써 높은 전자 친화도를 나타내어 CF₃-C₆F₁₀-C₂F₅와 유사한 1.27 eV로 계산되었다. 결국 B3LYP의 진동 주파수(vibrational frequency)를 이용하여 영점 진동 에너지(ZPVE) 보정을 한 후 MP2/aug-cc-pVDZ 수준에서의 전자 친화도는 ortho-C₈F₁₆의 경우 1.18 eV로, CF₃-C₆F₁₀-C₂F₅의 경우 1.37 eV로, 그리고 C₁₀F₁₈인 perfluorodecalin의 경우 1.38 eV로 예측되었다.

4. 결론

본 연구는 c-C_nF_{2n} (n=8,9)과 C₁₀F₁₈ (perfluorodecalin)의 분자 구조에 따른 전자 친화도를 DFT (B3LYP) 방법과 순 이론적 (*ab initio*) 방법 가운데 MP2 방법을 바탕 집합 6-31++G와 aug-cc-pVDZ와 함께 사용하여 계산하였다. 보다 정확한 전자 친화도를 계산하기 위하여 진동주파수를 계산하여 영점 진동 에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE)를 보정하였으며, IR 스펙트럼을 예측하였다.

구조적인 측면에서 전자가 첨가되면 -CF₃ 그룹의 전자를 끌어당기는 효과에 따라 R1 위치의 C-F 결합 길이가 크게 길어지며, 주변의 C-F 결합길이를 증가시키고, C-C 결합길이는 감소시킨다. 이는 전자가 C-F의 반 결합 분자 궤도함수에 첨가 되면서 C-F 결합이 활성화 되어 해리가 용이할 수 있게 된다. 음이온이 되면서 결합길이의 변화는 육각고리에 -CF₃ 그룹이 인접할수록 크게 나타나며, 가지가 길거나 고리가 클수록 더 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

진동 주파수의 경우 음이온이 되면서 C-C와 C-F stretching mode에 대한 IR 피크가 넓은 범위에 걸쳐 나타나는데 이는 C-F 결합 길이의 일부가 길어지고, C-C 결합길이의 일부는 짧아 지면서 결합력이 다양화 되기 때문으로 해석된다. C₁₀F₁₈ 음이온의 경우 C-F stretching mode는 적색 이동(red shift)이 나타나는데

그 이유는 C-F 결합길이가 중성에서 보다 길어짐에 따라 결합력이 약해지기 때문이며, 특히 R1에 대한 C-F stretching mode에 대한 피크는 심한 적색 이동에 의하여 매우 낮은 위치($257\text{-}282\text{ cm}^{-1}$)에서 피크가 나타나는 것으로 계산되었다. $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ (perfluorodecalin)에 대하여 계산된 IR 스펙트럼은 1997년 Senyavin 등에 의하여 $500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 실험적으로 측정된 IR 스펙트럼과 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.²⁸

전자 친화도는 c- C_8F_{16} 의 경우 두 개의 $-\text{CF}_3$ 치환기가 ortho 위치에 붙어있는 구조에서 가장 크게 계산되었으며 영점 진동 에너지를 보정한 MP2 이론 수준에서 1.18 eV 로 계산되었다. 또한 c- C_9F_{18} 의 경우 $-\text{CF}_3$ 와 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 치환기가 인접하여 붙어있는 $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_{10}\text{-C}_2\text{F}_5$ 구조에서 가장 크게 계산되었으며 1.37 eV 로, 그리고 $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ 인 perfluorodecalin의 경우 1.38 eV 로 각각 예측되었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- L. C. Clark and F. Gollan, *Sci.*, **152**, 1755-1756 (1966).
- K. C. Lowe, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4189-4196 (2006).
- Jean G. Riess, *Chem. Rev.*, **101**(9), 2797-2919 (2001).
- K. C. Lowe, *J. Fluorine Chem.*, **109**, 59-65 (2001).
- K. C. Lowe, *Tissue Eng.*, **9**(3), 389-399 (2003).
- K. C. Lowe, *J. Fluorine Chem.*, **118**, 19-26 (2002).
- P. F. F. Amaral, M. G. Freire, M. H. M. Rocha-Leão, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho and M. A. Z. Coelho, *Biotechnol. Bioeng.*, **99**(3), 588-598 (2008).
- M. K. Bakulin, V. I. Zakharov and E. V. Chebotarev, *Appl. Biochem. Microbiol.*, **40**(3), 266-271 (2004).
- K. P. Shine, L. K. Gohar, M. D. Hurley, G. Marston, D. Martin, P. G. Simmonds, T. J. Wallington and M. Watkins, *Atmos. Environ.*, **39**, 1759-1763 (2005).
- A. R. Ravishankara, S. Solomon, A. A. Turnipseed and R. F. Warren, *Sci.*, **259**, 194-199 (1993).
- R. G. Harrison and T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(12), 5303-5304 (1993).
- J. L. Kiplinger, T. G. Richmond and C. E. Osterberg, *Chem. Rev.*, **94**(2), 373-431 (1994).
- B. K. Bennett, R. G. Harrison and T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**(24), 11165-11166 (1994).
- R. A. Morris, T. M. Miller, A. A. Viggiano, J. F. Paulson, S. Solomon and G. Reid, *J. Geophys. Res.*, **10**(D1), 1287-1294 (1995).
- G. Sanford, *Tetrahedron*, **59**, 437-454 (2003).
- J. F. Liebman, *J. Fluorine Chem.*, **3**, 27-33 (1973).
- T. G. Richmond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(18), 3241-3244 (2000).
- A. Paul, C. Wannere and H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A*, **108**(43), 9428-9434 (2004).
- T. M. Miller, R. A. Morris, E. S. Miller, A. A. Viggiano and J. F. Paulson, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, **135**, 195-205 (1994).
- K. Hiraoka, T. Mizono, D. Eguchi and K. Takao, *J. Chem. Phys.*, **116**(17), 7574-7582 (2002).
- T. M. Miller, J. F. Friedman and A. A. Viggiano, *J. Chem. Phys.*, **120**(15), 7024-7028 (2004).
- G. A. Gallup, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 206-209 (2004).
- E. P. Grimsrud, S. Chowdhury and P. J. Kebarle, *Chem. Phys.*, **83**(3), 1059-1068 (1985).
- A. Paul, C. S. Wannere, V. Kasalova, P. V. R. Schleyer and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(44), 15457-15469 (2005).
- (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993). (b) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **B37**, 785 (1988).
- T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannen-

- berg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
28. I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva and V. I. Borovkov, *J. Phys. Chem. A.*, **113**(8), 1555-1558 (2009).
29. V. M. Senyavin, I. V. Kochikov and G. M. Kuramshina, *J. Mol. Struct.*, **410-411**, 463-466 (1997).