

쿠쿠르비트[n]우릴($n=5\sim 10$)의 구조와 안정성에 대한 량자화학적연구

김철진, 고순경, 신계룡

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》

(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

핵심기초기술을 비롯한 첨단과학기술분야를 개척하고 발전시키려면 특이한 구조와 기능을 가진 새로운 나노재료, 초분자재료[1]들을 적극 개발리용하여야 한다.

쿠쿠르비트우릴(cucurbituril)은 여러개의 글리콜우릴과 포름알데히드사이의 축합반응에 의하여 만들어진 속이 빈 호박모양의 유기물질로서 최근 초분자재료개발에 널리 리용되고있다.[2] 이 물질 1개 분자를 이루는데 n 개의 글리콜우릴이 참가하는 경우 그 이름을 쿠쿠르비트[n]우릴, 간단히 CB[n]으로 표시한다.[3]

우리는 쿠쿠르비트[n]우릴($n=5\sim 10$)에서 n 의 증가에 따르는 공간구조와 전자적구조, 안정성의 변화를 반경험적분자궤도법인 PM6-D3H4법으로 평가하였다.

1. 계산대상과 계산방법

계산대상으로 리용한 쿠쿠르비트[n]우릴(CB[n])의 화학구조모형은 그림 1과 같다. 여기서 점선안에 있는 H-C-C-H에 속한 탄소원자들과 수소원자들이 바구니구조의 바깥쪽으로 뻗어있다고 보았다.

계산방법으로는 최근에 개발된 량자화학소프트웨어인 MOPAC2016에 들어있는 반경험적분자궤도법 PM6-D3H4를 리용하였다.[4] 안정한 공간구조를 얻기 위하여 L-BFGS법을 리용하였다. L-BFGS방식은 큰 분자의 공간구조최적화를 빠른 속도로 진행할수 있게 BFGS방식을 갱신한것이다.[5]

CB[n]의 상대적안정성을 비교하기 위하여 그것의 생성반응에서 생성물(CB[n]과 H_2O)과 반응물(글리콜우릴과 포름알데히드)의 총에네르기차(ΔE_f)를 다음과 같이 계산하였다.

$$\Delta E_f = E_f(CB[n]) + 2n \cdot E_f(H_2O) - n \cdot E_f(\text{글리콜우릴}) - 2n \cdot E_f(H_2CO)$$

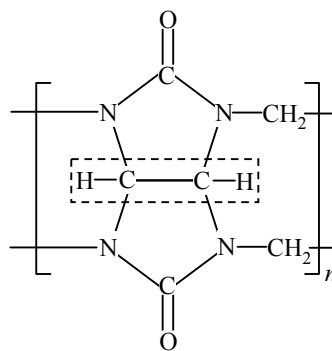


그림 1. 쿠쿠르비트[n]우릴의 화학구조모형($n=5\sim 10$)

2. 계산결과 및 해석

PM6-D3H4법으로 계산한 CB[n]의 안정한 공간구조는 그림 2와 같다.

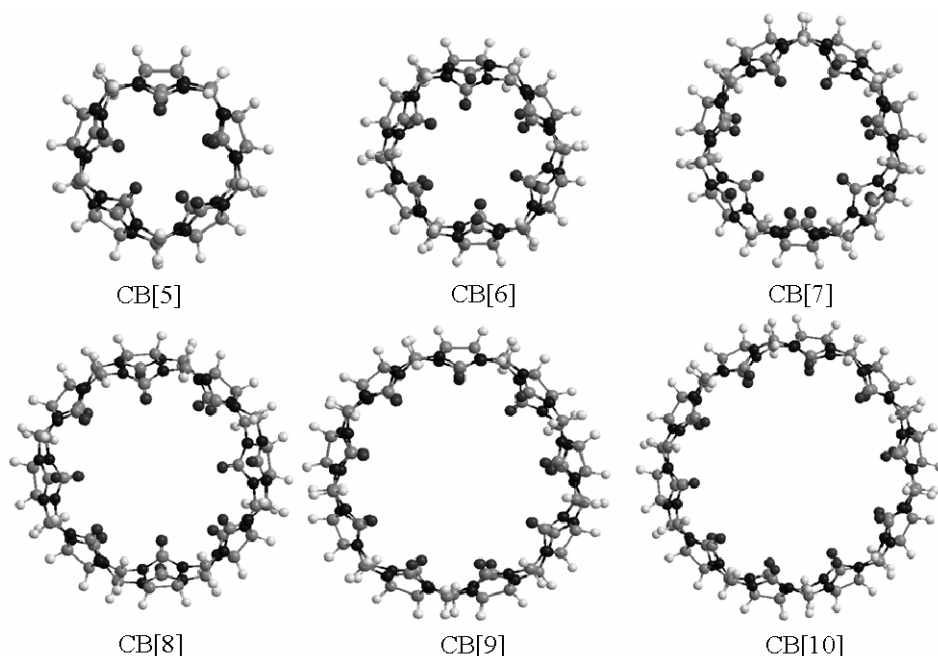


그림 2. CB[n]의 안정한 공간구조

안정한 공간구조로부터 계산한 CB[n]의 공간구조계산결과는 표 1과 같다. n 이 증가하는데 따라 체적과 겉면적, 직경이 순차적으로 증가한다.

표 1. CB[n]의 공간구조계산결과

계산대상	체적/nm ³	겉면적/nm ²	직경/nm	높이/nm
CB[5]	0.862	5.094	10.994	0.718
CB[6]	0.991	6.440	12.506	0.790
CB[7]	1.208	7.726	14.110	0.719
CB[8]	1.380	8.948	15.489	0.621
CB[9]	1.537	10.227	17.056	0.732
CB[10]	1.718	11.422	18.781	0.740

안정한 공간구조로부터 계산한 총에너지(E_t)와 쌍극자모멘트(μ), HOMO와 LUMO의 에너지준위를 표 2에 보여주었다. ΔE_t 값을 비교해보면 n 이 증가할수록 안정성이 커진다는 것을 알 수 있다. 그러나 HOMO, LUMO의 에너지준위에서는 큰 차이가 없다.

표 2. CB[n]의 전자적구조계산결과

계산대상	E_t /kJ	ΔE_t /kJ	μ /D	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV
CB[5]	$-2.78 \cdot 10^7$	$-2.44 \cdot 10^4$	0.123	-9.689	0.003
CB[6]	$-4.34 \cdot 10^7$	$-2.84 \cdot 10^4$	0.026	-9.660	0.086
CB[7]	$-3.89 \cdot 10^7$	$-3.21 \cdot 10^4$	0.034	-9.652	0.099
CB[8]	$-4.45 \cdot 10^7$	$-3.56 \cdot 10^4$	0.038	-9.620	0.089
CB[9]	$-5.01 \cdot 10^7$	$-3.91 \cdot 10^4$	0.574	-9.621	0.101
CB[10]	$-5.56 \cdot 10^7$	$-4.26 \cdot 10^4$	0.079	-9.712	0.121

CB[n]의 바구니구조에서 위와 아래에 있는 입구부근에 배치된 산소원자와 그것에 결합된 탄소원자, 질소원자들의 평균적인 원자전하값을 표 3에 보여주었다. 이로부터 산소원자

의 강한 음전하로 하여 CB[n]의 입구주위에는 음전기마당이 형성된다는것을 알수 있다.
그러나 n 의 증가에 따르는 평균원자전하에서의 변화는 그리 크지 않다.

표 3. CB[n]에서 평균원자전하(e)

계산대상	O	C	N
CB[5]	-0.445	0.712	-0.544
CB[6]	-0.467	0.714	-0.548
CB[7]	-0.457	0.709	-0.539
CB[8]	-0.443	0.708	-0.514
CB[9]	-0.454	0.709	-0.533
CB[10]	-0.460	0.705	-0.520

맺는 말

반경험적분자궤도법인 PM6-D3H4로 CB[n]($n=5\sim10$)의 안정한 공간구조와 전자적구조를 계산하였다. CB[n]은 속이 빈 바구니구조를 가지며 n 이 증가하는데 따라 체적, 결면적, 직경이 순차적으로 증가한다. 바구니구조의 입구부근에는 음전기마당이 형성되며 n 이 증가할수록 상대적으로 안정성이 커지지만 HOMO, LUMO의 에네르기준위, 원자전하에서는 큰 차이가 없다.

참고 문헌

- [1] 신계룡; 초분자재료와 그 응용, 중앙과학기술통보사, 1~20, 주체91(2002).
- [2] S. J. Barrow; Chem. Rev., **115**, 12320, 2015.
- [3] Q. Li; RSC Advances, **6**, 77805, 2016.
- [4] J. P. James et al.; J. Mol. Model., **23**, 154, 2017.
- [5] D. C. Liu et al.; Mathematical Programming, B **45**, 503, 1989.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

Quantum Chemical Study on Structure and Stability of Cucurbit[n]uril($n=5\sim10$)

Kim Chol Jin, Ko Sun Gyong and Sin Kye Ryong

Geometric and electronic structures of CB[n]($n=5\sim10$) were calculated by PM6-D3H4, the semi-empirical MO method. CB[n] forms empty bowl structure. As n increases, the structure becomes more stable as well as the size of bowl get bigger, but atomic charges, HOMO and LUMO levels are not changed much. Negative electrostatic field occurs near the top and bottom of the bowls.

Key words: cucurbit[n]uril, MOPAC, PM6-D3H4