

Intermolecular Hydrogen Bond between Phenol and DMAs

by

Pock Hye Kim and Ikchoon Lee*

Chemistry Division, Atomic Energy Research Institute, Seoul.

(Received, Dec. 30, 1965)

Phenol 과 DMA 간의 수소결합

원자력연구소 화학연구실 김 복 혜
서울 공대 응용화학과 이 의 춘
(1965. 12. 30 受理)

Abstract

Intermolecular hydrogen-bonding between phenol and *N,N'*-dimethylanilines (DMA) has been studied by infrared spectrophotometry. Results show that DMA acts as *n*- and π -donor although *n*-complex predominates. O-H stretching frequency shifts ($\Delta\nu$) were proportional to basicity of DMA and excellent linearity was observed between $\Delta\nu$ and the Hammett substituent constant, σ .

초 록

Phenol 과 각종 Dimethylaniline (DMA)간의 수소결합을 Infrared Spectrophotometer 로 연구하였다. 일반적으로 DMA 는 *n*-donor 및 π -donor 의 2중 역할을 하나 주로 *n*-donor 로 작용하며 phenol 의 O-H stretching frequency 의 shift ($\Delta\nu$)는 DMA 의 basicity 에 비례하였고 $\Delta\nu$ 와 Hammett 의 σ constant 사이에는 linearity 가 성립함을 알았다.

서 론

각종 donor 와 phenol 사이의 1:1 수소결합형성에 관해서는 phenol 의 O-H stretching frequency 의 shift 를 측정함으로써 그 donor 의 site 와 수소결합 에너지 등 규명이 가능하다는 것이 많은 연구로 알려져 있다. 예로서 Drago et. al. 은 lone pair electron 을 가진 benzene 화합물이 donor 로 작용할 때는 π - 및 *n*-bonded complex 가 모두 존재 할 수 있으며 실제로 그 frequency shift 로서 확인한 바 있다. DMA 도 이와 같은 가능성이 있는 화합물로서 여러 치환체가 O-H stretching frequency shift 에 어떠한 영향을 미치는가 하는 문제

와 donor site 로서 π - 및 *n*-site 중 어떤 것이 중요한가를 보는 것은 흥미있는 일이며 우리는 이와 같은 목적에서 본 실험을 실시한 것이다.

실 험

용매로 사용된 Spectroanalyzed carbon tetrachloride 는 정제하지 않고 그대로 사용했다.

Extra pure phenol 은 감압 하에서 두번 증류하여 사용했다(71°C, 13mmHg). *N,N'*-dimethylaniline 과 그 유도체들은 시중 판매품들을 acetic anhydride 로 정제하고 감압 하에서 증류 하였다.⁽¹⁾ 특히 *p*-Br-DMA 는 증류 후 50% ethanol solution 으로 재 결정하였다.

Sample 은 CCl₄ 를 용매로 하여, phenol 은 0.15M, DMAs 는 0.5M 이 되도록 만들었다.

* Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Seoul National University.

Spectra는 Beckman IR-4를 사용하여 측정 하였다. (Room temp. 25°C)

phenol peak는 3584cm⁻¹에서 얻었으며, DMAs로 인한 O-H stretching frequency shift($\Delta\nu_{O-H}$)를 측정 하였다. π -complex와 n -complex의 absorption peak는 benzene, toluene 및 anisole 등의 수소결합 peak를 문헌치⁽²⁾와 비교해 봄으로써 확인하였다. Anisole은 Drago 등이 보고한 바와 같이 두 개의 peak를 주었으며, 이것들은 π -와 n -donor peak로써 확인할 수 있었다.

토 의

DMA와 phenol도 Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 개의 complex 즉, π -및 n -donor complex의 absorption peak를 준다.

π -peak는 일반적으로 작으며 보통 phenol peak나 n -peak에 흡수되어 나타나는 수가 많다. n -peak는 일반적으로 넓고 크며 Table I에서 보는 바와 같이 강도와 $\nu_{1/2}$ (half-width)는 DMA의 basicity에 정성적으로 비례하였다. 그러므로 DMA의 basic center는 benzene ring의 π -electron보다는 amine nitrogen의 lone pair electron이라 할 수 있다.

Table I에 $\Delta\nu_{O-H}(\pi)$, $\Delta\nu_{O-H}(n)$, basicity, Hammett substituent constant, σ , 그리고 ΔH (계산치)등을 요약했다.

Badger와 Bauer⁽³⁾는 수소결합에너지와 $\Delta\nu_{O-H}$ 간에 직선적인 관계가 성립함을 밝혔고 또 Joesten과 Drago

⁽⁴⁾는 enthalpy와 frequency shift 간에 다음과 같은 직선관계식이 성립함을 밝혔다. $-\Delta H = 0.016\Delta\nu_{O-H} +$

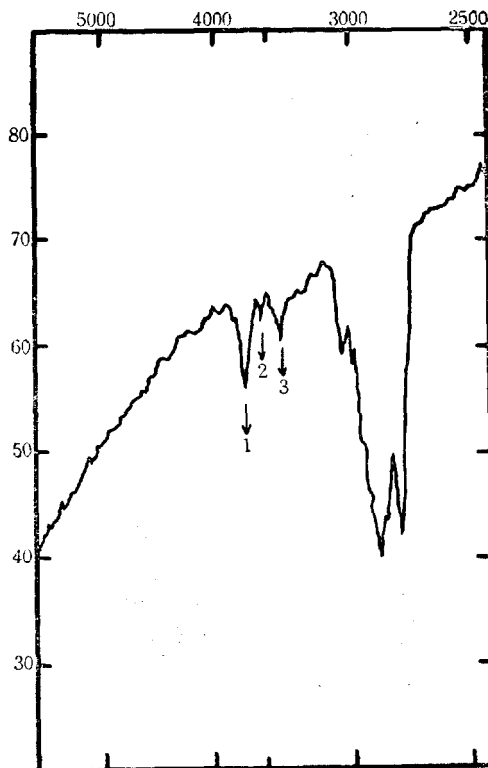


Fig. 1. IR Spectrum of *p*-Br-DMA + Phenol
1. phenol peak 2. π -complex peak
3. n -complex peak

Table I. Summary of Results

	$\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ cm ⁻¹	$\Delta\nu_{O-H}(n)$ cm ⁻¹	$\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	pK _a ② (50% eth.)	$-\Delta H$ ⑥ (kcal/mole)	σ ③
<i>o</i> -OCH ₃ -DMA	105	320	350	5.49	5.75	-0.39
<i>o</i> -CH ₃ -DMA	86	252	260	5.07	4.66	-0.17
<i>m</i> -CH ₃ -DMA	65	235	230	4.28	4.39	-0.069
DMA	74	225	190	4.26	4.23	0
<i>p</i> -Br-DMA	67	195	150	2.82	3.80	0.232
<i>m</i> -Cl-DMA	—	175	80	2.74	3.43	0.373

② Taken from Ref. (5)

⑥ Calculated

③ Taken from Ref. (6) and (7)

0.63. 이 방법에 의하여 n -complex에 대해서 ΔH 를 계산한 값은 DMA의 pK_a 값⁽⁵⁾들과 일반적인 일치점을 보여주며 strong basicity를 갖는 DMA에 대해서 ΔH 가 큰 값을 가지리라는 우리의 기대와 일치함을 Table I에서 볼 수가 있다. 그러므로 O-H stretching frequency shift는 base strength의 유용한 지표가 될 수 있을 것이다. π -complex에 대해서 ΔH 를 계산하지 않았으나 ($\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ 의 정밀도가 낮기때문) 문헌⁽²⁾에 의

하면 대개 2 kcal/mole 정도다. 이것은 n -complex에 대한 ΔH 의 값 보다 그 절대치가 훨씬 작은 것으로 보아 n -complex가 π -complex 보다 더 strong bond임을 알 수 있다.

Huggins와 Pimentel⁽³⁾은 $\Delta\nu$ 와 $\nu_{1/2}$ (half-width) 간에 직선관계가 있음을 보고하였다. $\nu_{1/2}$ 과 $\Delta\nu$ 간의 관계가 흥미있는 것은 수소결합체에 광범위하게 적용된다는 것이다. 그리고 그것은 salicylaldehyde와 meth-

ylsalicylate 등과 같은 Intramolecular Hydrogen bond 에는 적용되지 않는다. Fig. 2 에서 DMA 와 phenol 간의 수소결합에 대한 $\nu_{1/2}$ 과 $\Delta\nu_{O-H}$ 간의 직선관계를 볼 수 있다. 그러므로 DMA 와 phenol 간의 수소결합이 Intermolecular Hydrogen bond 임을 알 수 있다.

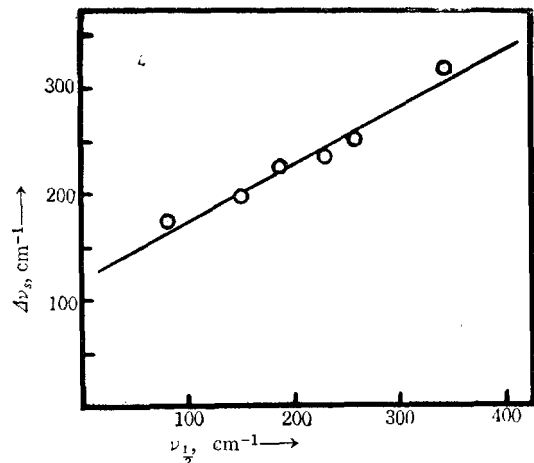


Fig. 2. Plot of $\Delta\nu_{O-H}$ for phenol vs. the half width.

Fig. 3 은 $\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ 과 Hammett substituent constant, (6), (7) σ 간의 좋은 직선관계를 보여준다. 이 직선 관계는 직선상에 온 $\Delta\nu_{O-H}$ 값들이 모두 같은 성질의 수소결합임을 말하는 것이다. 즉 모두 π -donor complex 이며 이런 형태의 관계는 $\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ 에 대해서도 얻어졌으나, $\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ 의 측정을 정확히 할 수 없었으므로 좋은 관

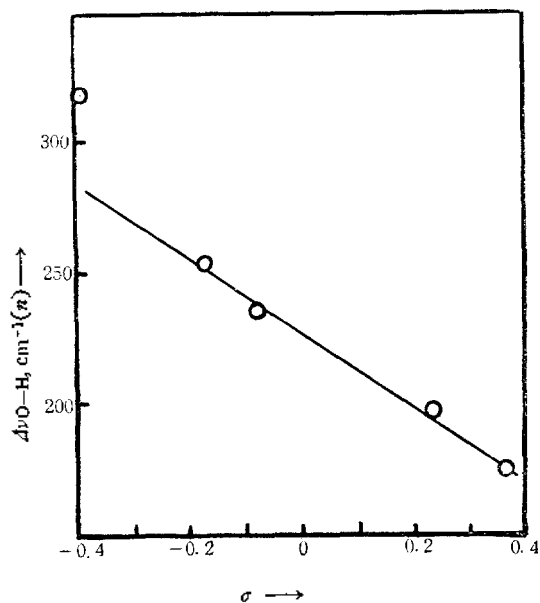


Fig. 3. Plot of $\Delta\nu_{O-H}$ for phenol vs. the Hammett substituent constant. \otimes ; *o*-OCH₃-DMA.

계는 얻지 못하였으나 정성적인 관계는 알 수 있었다.

Fig. 3 에서 보면 *o*-OCH₃-DMA 의 $\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ 값이 직선 보다 훨씬 위에 있는데, 이는 Amine 기의 N 및 methoxy 기의 O, 두개의 π -center 를 가졌다는 사실로써 합리화 될 수가 있으며 또 사실상 π -band 는 두 peak 가 합쳐진 curve 로써 나타났다. 여기서 사용한 methoxy 기의 σ 값은 Taft⁽⁶⁾ 의 ortho constant 를 사용하였으므로 ortho 치환체의 steric effect 는 이미 제외된 순수한 polar effect 만을 나타내는 값이었다. 따라서 *o*-OCH₃-DMA 의 abnormality 는 steric effect 로는 볼 수 없으며 두 π -donor complex peak 의 중첩으로 인한 효과로 보는 것이 타당할 것이다.

결론

1) DMA 와 phenol 은 수소결합에 기인하는 O-H stretching mode 에서 두 frequency shift, $\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ 및 $\Delta\nu_{O-H}(\pi)$ 를 준다. 2) 이들은 intermolecular hydrogen bonding complex 에 기인한 것이며, DMA 는 π -donor 와 π -donor 양쪽으로 작용할 수 있다. 3) π -complex 들 π -complex 들 보다 압도적으로 크다. 즉 DMA 의 basic center 는 amine nitrogen 의 lone pair electron 이라 할 수 있다. 4) *o*-OCH₃-DMA 와 phenol 간의 화합물에서 absorption band 는 DMA 분자에 두 π -donor 가 존재한다는 결과를 나타냈다. 5) π -bonded complex 와 π -bonded complex 의 ΔH 값으로부터 π -complex 가 π -complex 보다 더 강한 결합을 형성함을 알 수 있다.

참고문헌

- (1) 이익춘, 박용자, 本誌 8, 15 (1964).
- (2) B. B. Wayland and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5240 (1964).
- (3) G. C. Pimentel and A. C. McClellan, "The Hydrogen Bond" W. H. Freeman and company San Francisco, 1960 chap. 3.
- (4) M. D. Joesten and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3817 (1962).
- (5) B. B. P. Tice, I. Lee and F. H. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 329 (1963).
- (6) Melvin S. Newman, "Steric Effect in Org. Chem." John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956. Chap. 13.
- (7) J. Hine, "Physical Organic Chemistry" McGraw Hill Book Co., New York, 1956 p. 72.

부기: 본 실험을 도와주신 梨大 化學科 오용욱 양에게 감사 드립니다.