

Conjugated Oxime의立體構造에 관한 研究(第2報). *
NMR에 의한 *cis*-2-Butenedialdioxime의
Configuration 및 水素結合에 對한 考察

洪永錫 · 李學沂**

啓明大學

(1974. 9. 15 接受)

Structural Studies on Conjugated Oximes(II). *
Nuclear Magnetic Resonance Spectral Analysis
on the Configuration and Hydrogen Bond of
cis-2-Butenedialdioxime in Solutions

Young-Suek Hong and Hak-Ki Lee**

Keimyung Christian College, Taegu, Korea

(Received Sept. 15, 1974)

要約. 세개의 二重結合에 의하여 conjugate된 非對稱化合物 *cis*-2-butenedialdioxime의 두 oxime group의 configuration을 溶媒, 溫度 및 濃度の 影響에 對한 NMR 研究로서 決定하였다. 溶液狀態에서 이 化合物은 $-35^{\circ}\sim+95^{\circ}\text{C}$ 의 溫度條件下에서는 항상 "syn-syn" configuration으로 存在함을 알았다. 또한 이 化合物의 oxime group과 溶媒사이의 水素結合의 相對的強度와 溫度 및 濃도에 依하여 考察하고 몇가지 水素結合의 模型을 提示하였다. 特히 피리딘 溶媒 속에서는 水素結合은 한 影響을 窒素가 갖고 있는 非共有電子雙에 依해서 일어나지 않고, oxime의 hydroxyl proton과 피리딘의 π 軌道函數 사이에 形成되는 π -착물의 結果임을 알았다.

ABSTRACT. The configuration of two oxime groups in *cis*-2-butenedialdioxime, unsymmetrical compound conjugated by three double bonds, is determined by a NMR study on the effects of the solvent, temperature and concentration; it is certain that, in solutions of usual conditions, the configuration exists as only "syn-syn". And the relative strengths of the hydrogen bond between these oxime groups and several solvents are compared and some effects of the temperature and concentration are also considered. The several models of hydrogen bond between oxime and solvents are proposed; especially it is to be noted here that the hydrogen bond in pyridine solvent is not resulted from the interaction between a lone electron pair on nitrogen atom of pyridine and the hydroxyl proton of oxime, but the result of π -complex formed between the π -orbital of pyridine and the hydroxyl proton of the solute.

序 論

Oxime의 配列(configuration)에 관한 研究는

* The third one of Hong's Ph. D dissertation composed of three parts.

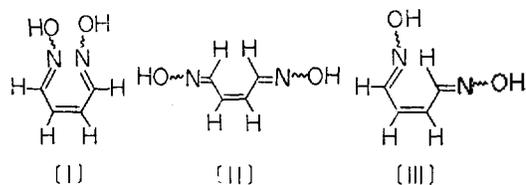
**College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea.

Karabatsos¹⁻³ 등이 NMR을 利用하여 研究한 바 있다. 그는 포화알킬誘導體의 monooxime에 對해서만 取扱하였을 뿐 불포화알킬誘導體에 對해서는 다루고 있지않다. Burakevich⁴는 dioxime인 phenylglyoxime의 構造에 對한 研究結果를 報告한 바 있는데, 인접된 두 oxime group를 가

진 이 化合物은 그 構造上의 特殊性때문에 興味の 對象이 되기에 充分하다.

著者는 前報⁵의 *cis*-2-butenedialdioxime의 合成 및 形態(conformation)에 關한 研究에서 이 化合物이 세계의 可能한 異形態體(I), (II) 및 (III)中에서 實際(III)의 形態를 取하고 있음을 밝힌 바 있다.

本 研究에서는 두 窒素-炭素 二重結合과 하나의 炭素-炭素 二重結合에 依해서 conjugate된 이 非對稱構造(III)의 두 oxime group의 配列과 이에 對한 溶媒, 溫度 및 濃度에 依한 影響을 研究하고자 한다.



實 驗

試藥 및 合成. 本 實驗에서 使用한 모든 試藥은 Merck, Estmann 및 日製의 特급이며, 前報⁵에서와 같이 合成한 *cis*-2-butenedialdioxime을

에탄올 속에서 두번 이상 精製하여 $-1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 에서 保管하였다가, 3日이내에 使用하였다. 이 化合物은 상온에서 30일 이상 방치해도 전혀 分解되거나 變질하지 않았다. NMR에 使用한 모든 溶媒는 spectrograde이며 pyridine- d_5 , acetone- d_6 및 benzene- d_6 의 重水素 含量은 모두 99.5% 이상이고, TMS reference는 external로 하여 사용하였다.

NMR Spectrum. NMR Spectrometer는 Varian Model HA-100-0, 100 MHz를 使用하였고 모든 spectrum은 first order analysis가 可能하였으며 化學的移動(chemical-shift)의 오차는 ± 0.25 cps 이내이며 재현성은 充分하였다.

Fig. 1에 *cis*-2-butenedialdioxime의 代表的인 spectrum을 나타내었다.

結果 및 考察

Cis-2-butenedialdioxime(III)이 세계의 二重結合에 依해서 conjugate되어 있어서 평면 구조이거나 평면에 가까운 구조일 것이기 때문에 다음과 같은 네 異性體의 存在가 고려되어야 한다.

(1) 配列. 前報에서 *cis*-2-butenedialdioxime(III)의 NMR spectrum의 低磁氣場의 두 이중상

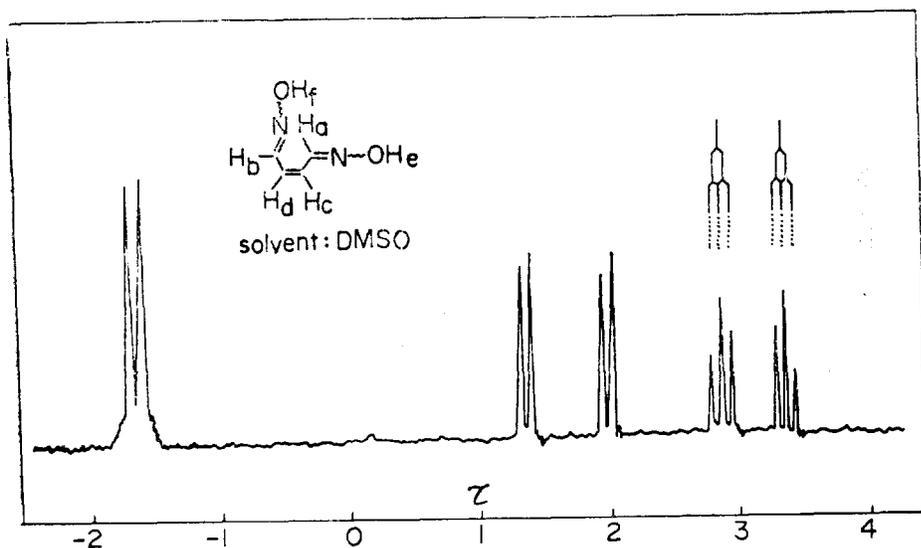


Fig. 1. The NMR spectrum of *cis*-2-butenedialdioxime. Assignments: H_a 1.33, H_b 1.98, H_c 2.87, H_d 3.36 and H_e , & H_f $-150\sim 1.63$.

Table 1. The chemical shifts(τ -value) of NMR spectra of *cis*-2-butenedialdioxime in six solvents*.

solvent	proton				
	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e & H _f
DMSO	1.33	1.98	2.87	3.36	-1.59 $\left\{ \begin{array}{l} -1.55 \\ -1.63 \end{array} \right.$
pyridine- <i>d</i> ₅	1.43	2.18	2.95	3.65	-3.24
acetone- <i>d</i> ₆	1.62	2.28	3.05	3.63	-0.59
CH ₃ CH ₂ OH	1.73	2.43	3.08	3.64	***
THF	1.75	2.45	3.12	3.73	-0.47
dioxane	1.70	2.40	3.11	3.67	-0.35

* : at 25 °C, 10 % solutions of DMSO, pyridine and 5% solutions of the others.

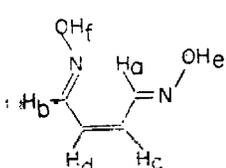
** : Two sharp peaks appear at low temperature and within 2 minutes and are changed to a broad one after 5 minutes.

*** : The peak disappear because of proton-exchange between hydroxyl protons of oxime and ethanol.

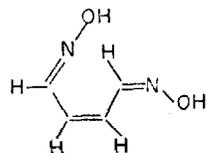
Table 2. The effect of four solvents on the chemical shift of *cis*-2-butenedialdioxime.

solvent	proton				
	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e & H _f
DMSO	1.33	1.98	2.87	3.36	-1.59
pyridine- <i>d</i> ₅	1.43	2.18	2.95	3.65	-3.24
(1 : 1w) pyridine- <i>d</i> ₅ + Bz- <i>d</i> ₆	1.52	2.32	2.92	3.67	-3.28
(1 : 1w) pyridine- <i>d</i> ₅ + DMSO	1.41	2.10	2.97	3.55	-2.16

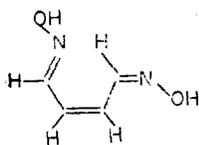
태(1.33 및 1.98 τ)는 두 aldehydic proton H_a 및 H_b에, 高磁氣場의 두 삼중상태(2.87 및 3.36 τ)는 두 methine proton H_c 및 H_d에 割當하였다. 그런데 異形態體(III)의 가능한 네 異性質體中에



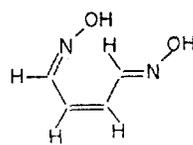
(IV) syn, syn



(V) anti, anti



(VI) syn, anti



(VII) anti, syn

Possible configurations of *cis*-2-butenedialdioxime

서 실제의 *cis*-2-butenedialdioxime 의 配列을 決定하기 위하여 각 proton 의 溶媒에 따른 化學的 移動을 비교해볼 필요가 있다. 2-butenedialdioxime 을 녹일 수 있는 여덟種의 용매속에서의 各 proton 의 化學的 移動을 Table 1 과 2 에 各各 나타내었다.

우선, hydroxyl proton 을 제외한 네 proton 의 경우, 非等方性效果를 크게 줄 수 있는 용매, 또는 용질과 수소결합을 강하게 할 수 있는 용매일수록 低磁氣場으로 移動된다. 특히 두 aldehydic proton 에 對해서 이 傾向이 뚜렷한데, 이것은 *cis*-2-butenedialdioxime 이 配列(IV)로 存在함을 암시한다. 왜냐하면 용매가 aldehydic proton 과 가까운 거리에 있으면서 hydroxyl proton 과 수소결합을 할 수 있는 위치는 *syn*-配列이기 때문이다. 만약 이 dioxime 의 구조가 (V)로 존재한다면 非等方性效果가 큰 용매속에서 H_a 및 H_b 의 두 proton 이 低磁氣場으로 移動하게 될 것

이며, (VI)의 경우는 H_b 와 H_c 가, (VII)의 경우는 H_a 만이 크게 低磁氣場으로 移動하게 될 것이기 때문이다. 그리고 이때 水素結合에 의한 誘導効果(inductive effect)가 aldehydic 또는 methine proton에 미치는 영향도 고려해야 할 것이나 두 水素에 미치는 효과가 같다고 볼 수 있을 뿐만 아니라 hydroxyl proton과 이들 두 水素사이의 4~5個의 結合에 依해서 分離되어 있으므로 이 영향이 거의 미칠 수 없다고 생각된다.

이와 같은 溶媒의 非等方性效果에 對한 研究는 다른 化合物에 對하여 이미 研究되어져 있다.^{1,2,6~13}

(2) 溫度의 영향. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 피리딘 용매속에서의 각 proton의 化學的移動에 미치는 온도의 영향은 H_a 및 H_b 의 두 aldehydic proton에 對해서는 비교적 크게 나타나나 H_c 및 H_d 의 두 methine proton은 전혀 영향을 받고 있지 않다. 이 사실은 두가지 요인에 의해서 지배된다고 생각된다. 온도가 상승함에 따라서

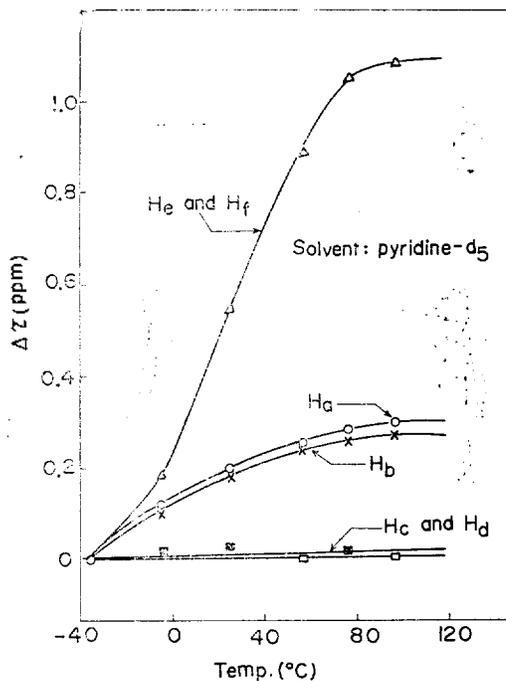


Fig. 2. The temperature effect on the chemical shift of *cis*-2-butenedialdioxime in 10% pyridine solution ($\Delta\tau = \tau - \tau_{-35^\circ\text{C}}$).

oxime의 醜素-산소 單一結合의 자유회전의 능력이 커지기 때문에 수소결합을 하고 있는 용매가 이들 proton에 미치는 非等方性效果가 변화하게 되며, 또 이 효과는 수소결합의 능력이 클수록 크게 작용할 것인데 온도가 상승하면 수소결합이 약화되어 aldehydic proton에 미치는 용매의 非等方性效果도 감소하게 될 것이다. 한편 두 methine proton의 化學的移動이 온도의 영향을 전혀 받지 않는다는 것은, 이 dioxime의 hydroxyl group들이 이들 methine proton과 같은 쪽(anti-configuration)으로 배치되어 있지 않음을 뜻한다. 따라서 2-butenedialdioxime은 配列(IV)의 구조라는 것이 더욱 확실해 졌다.

(3) 水素結合. Dioxime의 hydroxyl proton의 용매와 수소결합을 이루는 강도는 이 proton의 化學的移動이 低磁氣場에 나타날수록 상대적으로 강하다는 사실은 이미 잘 알려진 사실이다. 이로 미루어 볼 때 다른 용매에 비하여 피리딘이 dioxime과 이루는 수소결합의 능력이 제일큰데, 이것은 피리딘 고리의 강한 π -궤도와 醜素의 非共有電子雙이 다 수소결합을 이루기 위한 資源(source)으로 提供될 수 있기 때문인 것으로 생각된다(실제 π -궤도의 영향이 훨씬 크다). DMSO와 아세톤을 비교해 보면, 黃原子와 산소원자 사이의 分極이 탄소원자와 산소원자 사이의 分極보다 더 쉬울 뿐만 아니라 黃原子의 sp^3d 혼성궤도의 한 궤도를 非共有電子雙이 차지하고 있는데 이 전자쌍에 의한 非等方性效果가 보태어 지기 때문인 것으로 생각된다. 용매속에서의 oxime의 hydroxyl proton은 에탄올의 그것과 재빨리 交換되기 때문에 그 化學的移動을 확인할 수 없고, 따라서 수소결합의 강도도 알 수 없다. 그리고 THF와 dioxane의 비교에서는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 hydroxyl proton의 化學的移動이 극성이 약간 큰 THF 용매속에서 약 0.1 ppm 정도 低磁氣場으로 移動함을 볼 수 있는데 aldehydic proton은 오히려 高磁氣場으로 移動되어 있다.

Fig. 1의 온도변화에 따른 수소결합 강도의 변화는 oxime의 hydroxyl proton의 化學的移動이 온도상승에 따라 급격히 高磁氣場으로 이동

Table 3. The chemical shifts(τ -value) and the chemical shift differences(in ppm)* of NMR spectra** of *cis*-2-butenedialdioxime in various concentrations.

conc. (w%)	proton				
	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e & H _f
5	1.32(ppm)	1.98(ppm)	2.86(ppm)	3.35(ppm)	-1.66(ppm)
10	1.33 (0.01)	1.98 (0.00)	2.87 (0.01)	3.36 (0.01)	-1.59 (0.03)
15	1.35 (0.03)	2.00 (0.03)	2.87 (0.01)	3.37 (0.02)	-1.57 (0.05)
20	1.36 (0.04)	2.03 (0.05)	2.90 (0.03)	3.39 (0.04)	-1.55 (0.07)
30	1.39 (0.07)	2.07 (0.09)	2.90 (0.03)	3.39 (0.04)	-1.55 (0.11)
50	1.44 (0.12)	2.15 (0.17)	2.91 (0.04)	3.42 (0.07)	-1.40 (0.22)

* The values in parentheses are chemical shift differences $\Delta\tau = |\tau_{5x} - \tau|$.

** in DMSO and at 25°C.

이 되는데 이는 온도가 높아지면 분자의 운동에너지를 수소결합 에너지를 이겨 이 수소결합을 파괴하기 때문이다. 그러나 온도가 70°C 이상이 되면 이 변화는 거의 없게 되는데 이때는 수소결합이 거의 완전히 파괴되는 것으로 생각되어진다.

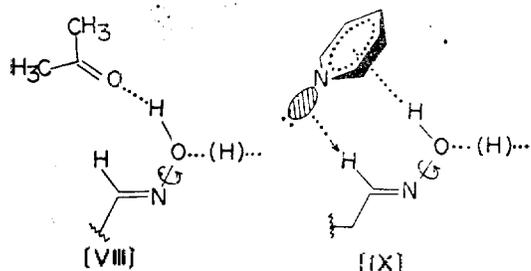
그리고 한가지 주목되는 것은 온도가 상승함에 따라 hydroxyl proton 피크의 모양이 차츰 broad 하게 되고 95°C에서는 겨우 識別해 낼 수 있을 정도의 모양이 되는데 이것은 온도가 높아져서 분자운동이 빨라지면 비록 10%의 농도일지라도 oxime 분자끼리 충돌할 기회가 많아질 것이다. 이로 말미암아 그들끼리 水素交換을 일으키기 때문인 것으로 생각된다.

(4) 濃度の 영향. 농도에 따른 각 proton의 化學的移動의 변화는, 그 차이는 작지만 농도가 진할 수록 전반적으로 高磁氣場으로 移動하게 된다(Table 3).

우선 hydroxyl proton의 化學的移動이 농도의 증가에 따라 高磁氣場으로 移動하게 된다는 사실은 oxime 분자끼리의 수소결합의 능력이 oxime 과 용매사이의 수소결합 능력에 비해서 약하다는 것을 암시한다. 그리고 두 aldehydic proton 과 두 methine proton 도 농도가 증가함에

따라 조금씩 高磁氣場으로 移動되는 것은 역시 수소결합이 약화됨으로써 proton 부근에 존재할 수 있는 非等方性基(anisotropic group)의 수가 상대적으로 감소하는데 기인되는 것으로 추측된다.

(5) 水素結合의 몇가지 모델. 아래에 용매와 oxime의 hydroxyl proton 사이에 일어나는 수소결합에 대한 몇가지 모델을 제시한다. 이 모델들은 正確한 계산에 따른 定量的 데이터들 근거로 한 것이 아니고 一般的이며 定性的인 사실과 본 실험결과를 관련지었음을 밝혀둔다. 먼저 아세톤용매의 수소결합은 oxime의 窒素-酸素單一結合의 自由回轉 때문에 (VIII)과 같은 모양을 想定했을 때의 oxime이 aldehydic proton과 용매의 탄소-산소 二重結合의 中心과의 평균거리는 약 4.8 Å인데 이 거리는 Pople의 카르보닐기의 long-range deshielding에 對한 計算값^{5,15,16}에 따르면 최대 0.05~0.07 ppm 程度 deshielding 될 수 있는 것으로 나타나 있다. 그러나 실제 二重結合에 의한 非等方性效果가 없는 THF를 아세톤과 비교했을 때 이 둘 사이의 aldehydic proton의 化學的移動의 差異가 약 0.15 ppm(Table 1)인 것은 아세톤의 二重結合에 의한 非等方性效果외에 아세톤과 oxime의 非共有電子雙에 의한

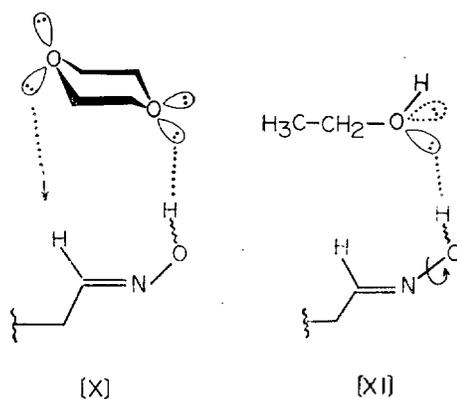


非等方性効果의 영향^{10~13}이 보태어진 것으로 해석될 수 있을 것이다. 그런데 DMSO의 경우는 이 영향이 二重結合에 의한 非等方性効果에 비해 相對적으로 훨씬 적을 것이다.

다음, 방향족 용매인 피리딘은 oxime의 hydroxyl proton과 수소결합을 할수 있는 資源이 고리의 π -軌道函數^{6~14}와 질소가 가지고 있는 非共有電子雙^{1,6~8}의 두 가능한 곳이 있는데 과연 어느 쪽이 우선인가를 밝힌다는 것은 흥미있는 일이다. 이에 對한 定性的인 解答을 얻기 위하여 π -軌道函數는 갖고 있으나 非共有電子雙은 갖고 있지 않는 벤젠용액과 이 피리딘 용매 속에서의 oxime의 化學的移動을 비교하면 가능할 것이다. 이 dioxime이 벤젠에 不溶이기 때문에 피리딘과 벤젠의 同量混合용매를 사용하여 그 NMR spectral data를 Table 2에 표시하였다. 만약 피리딘의 非共有電子雙과 oxime의 hydroxyl proton이 수소결합을 이룬다면 이 proton의 化學的移動이 혼합용매에서는 高磁氣場으로 훨씬 shielding 될 것이고, 피리딘 및 벤젠의 π -軌道函數와 hydroxyl proton 사이에 수소결합이 이루어진다면, 이러한 가려막기 효과는 일어나지 않을 것이 예상된다. 그런데 실제로는 Table 2에서 볼수 있는 바와 같이 이 혼합용매와 피리딘 단일 용매속에서의 hydroxyl proton의 化學的移動의 차이는 거의없고 오히려 약간 低磁氣場으로 移動되고 있다. 이 사실은 모델 (IX)에서 볼수 있는 바와 같이 피리딘 용매속에서의 수소결합은, 이 용매의 π -軌道函數와 oxime의 hydroxyl proton 사이에 π -작물이 형성된 결과라고 추측할 수 있다. 또한 이 혼합용매속에서

의 두 aldehydic proton의 化學的移動이 피리딘 단일용매속에서 보다도 高磁氣場으로 移動된 사실은 aldehydic proton에 非等方性效果를 줄수 있는 피리딘 非共有電子雙의 수가 상대적으로 감소(1/2)함에 기인되는 것으로 해석된다. 그리고 DMSO와 피리딘 용매속에서의 hydroxyl proton의 化學的移動과 이들의 동량혼합용매에서의 값을 비교하면 이 혼합용매에서의 값은 두 단일용매속에서의 중간값에 해당하지만 피리딘 용매에서의 값에 더 가깝다. 이것은 곧 DMSO에 비해 피리딘의 수소결합의 능력이 크다는 사실의 하나의 傍證이 된다.

마지막으로 에탄올, THF 및 dioxane 용매속에서의 aldehydic proton의 化學的移動을 비교해 보면, 이들의 化學的 移動의 差異는 매우 적지만 흥미있는 사실을 발견할 수 있다. 즉 Table 1에서 볼수 있는 바와 같이 dioxane보다는 수소결합을 다소 강하게 할 것으로 생각되는 에탄올과 THF 용매속에서의 두 aldehydic proton이 오히려 高磁氣場으로 移動되어 있다. 그 理由는 모델 (X)과 (XI)을 비교해 보면 명백해진다. 에탄올은 dioxane에 비해 oxime과의 水素



結合은 더 강하게 할 것이지만 aldehydic proton에 deshielding 효과를 줄 수 있는 非共有電子雙을 갖고 있지 않다. 이 사실도 이 dioxime의 配列이 *syn*-異性質體라는 사실의 또하나의 증거가 된다.

REFERENCES

1. G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *Tetrahedron*, **24**, 3347(1968).
2. G. J. Karabatsos, R. A. Taller and F. M. Vane, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2326(1963).
3. G. J. Karabatsos, R. A. Taller and F. M. Vane, *ibid.*, **85**, 2327(1963).
4. J. V. Burakevich, A. M. Lore and G. P. Volpp, *J. Org. Chem.*, **36**, 1(1971).
5. Young-Suek Hong, Hak-Ki Lee and Byung-Kack Pack., *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 21(1975).
6. G. J. Karabatsos and C. E. Osborne, *Tetrahedron*, **24**, 3361(1968).
7. G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *ibid.*, **24**, 3557(1968).
8. G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3624(1963).
9. G. J. Karabatsos, F. M. Vane, R. A. Taller and N. Hsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3351(1964).
10. G. J. Karabatsos and N. Hsi, *Tetrahedron*, **23**, 1079(1967).
11. G. J. Karabatsos and K. L. Krumel, *Tetrahedron*, **23**, 1097(1967).
12. G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *ibid.*, **24**, 3923(1968).
13. G. J. Karabatsos, R. A. Taller and F. M. Vane, *Tetrahedron Letters*, **18**, 1081(1964).
14. G. J. Karabatsos and S. S. Lande, *Tetrahedron*, **24**, 3937(1968).
15. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **37**, 60(1962).
16. L. M. Jackman and S. Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd Ed. P. 89, Pergamon Press, 1969.