

trans-2-Butenedial Bishydrazone의 NMR Spectrum에 對한 計算

李 庸 泰 · 李 學 沂*

嶺南大學校 文理科大學 化學科

* 慶北大學校 工科大學 高分子工學科

(1976. 12. 18 접수)

Calculation on the NMR Spectrum of *trans*-2-Butenedial Bishydrazone

Yong Tae Lee and Hak-ki Lee*

Department of Chemistry, Youngnam University, Taegu, Korea

* Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received Dec. 18, 1976)

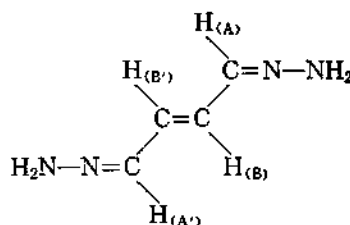
要 約. 새로이 合成한 化合物인 *trans*-2-butenedial bishydrazone의 AA'BB'型 NMR 스펙트럼에 나타난 피이크는 모두 2개의 line이 重疊되어 있어서 보통의 方法으로는 internal check이 불가능하다. 5가지 參數 δ , K , M , N , L 을 漸次적으로 變化시켜 二重線의 中間點이 실제 line의 위치에 接近하게끔 함으로써 精確한 line의 位置를 알아내었으며 그 結果로부터 chemical shift와 coupling constant의 값을 구하였다.

ABSTRACT. The NMR spectrum of newly synthesized compound, *trans*-2-butenedial bishydrazone is analyzed. It is found that each peak in the AA'BB' spectrum of the compound is consisted of two lines and internal check cannot be accomplished by the usual analytical procedure. Correct line positions are obtained by varying gradually all the parameters, δ , K , M , N , L so that the mid points of the doublets may approach observed line positions and the chemical shifts and the coupling constants of the compound are obtained from the result.

序 論

trans-2-Butenedial bishydrazone¹은 tetrahedrane²을 生成키 위한 中間物質로 삼았던 化合物로서 새로이 合成한 것이다. 이것의 구조식은 다음과 같으며 -NH₂의 proton을 제외한 나머지 4개의 proton들은 AA'BB'형의 spin system을 이루고 있다.

1957년 Pople, Schneider, Bernstein^{3,4}에 의하여 처음으로 이 spin system의 量子力學의 이론이 소개되고 실제로 스펙트럼의 計算에 적용된 후 이 系에 대한 많은 논문이 발표되어 있



다^{5,6}.

t-2-Butenedial bishydrazone의 pmr 스펙트럼에 나타난 12개의 피이크는 모두 2개의 line이 중첩되어 이루어진 것임을 알 수 있는데 이와 같은 경우에 精確한 參數의 값을 구하는 일반적인 方法은 spin decoupling 법 이외에는 알려

저 있지 않으며 AA'BB' 형 스펙트럼에 있어서는 spin decoupling 방법도 소용이 없다. 여기에 그 하나의 방법으로서 모든 파라미터의 값을調節해 증으로써 計算에 의한 스펙트럼이 實際의 스펙트럼에 접근해 가도록 하는 방법을 고찰해 보기로 한다.

實 驗

trans-2-Butenedial bishydrazone 의 60 MHz pmr 스펙트럼은 Fig. 1 과 같다.

Fig. 1에서 나타내지 않았으나 τ 5.3에 $-NH_2$ proton 의 것으로 생각되는 피크가 proton A 혹은 B에 비하여 2배의 intensity 를 가지고 singlet 으로 나타나 있다.

機器는 Varian A 60 spectrometer 를 사용했으며 溶媒는 D_2O (99.75 atom % D), 濃度는 15 %, 溫度는 室溫, Sweep time 500sec, Sweep width 500 cps 이었다.

計 算

가장 큰 값의 coupling constant 에 대한 J/δ 는

약 0.2이며 line 이 중첩되어 있으므로 AA'XX' system 으로 보고 計算하면 꽤 큰 오차가 날 것으로 생각된다. AA'XX' 계산은 line assignment 를 하는데에 그쳤다. Coupling constant 의 符號는 이론적 근거⁷와 실험적 사실⁸에 의하여 확정되어 있으므로 그대로 따랐다.

정확한 파라미터의 값은 AA'BB' 계산에 의하여 구해야 한다. AA'BB' system 의 基本波動函數와 Hamiltonian 行列은 Pople^{3,4} 등의 문헌에서 볼 수 있으며 定常狀態의 波動函數와 에너지는 Pople^{3,4} 등이 발표한 것에 s_0 狀態에 대한 것을 補充하고 $R_1 \sim R_4$ 로서 式을 簡略化시키면 Table 1 과 같다.

1. Line 의 位置. *trans*-2-Butenedial bishydrazone 의 half spectrum 에 보이는 6 개 피크의 位置는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

먼저 중첩된 line 들이 같은 위치에 있다고 보고 計算해 보기로 한다. 파라미터의 값은 다음 식으로 주어진다.

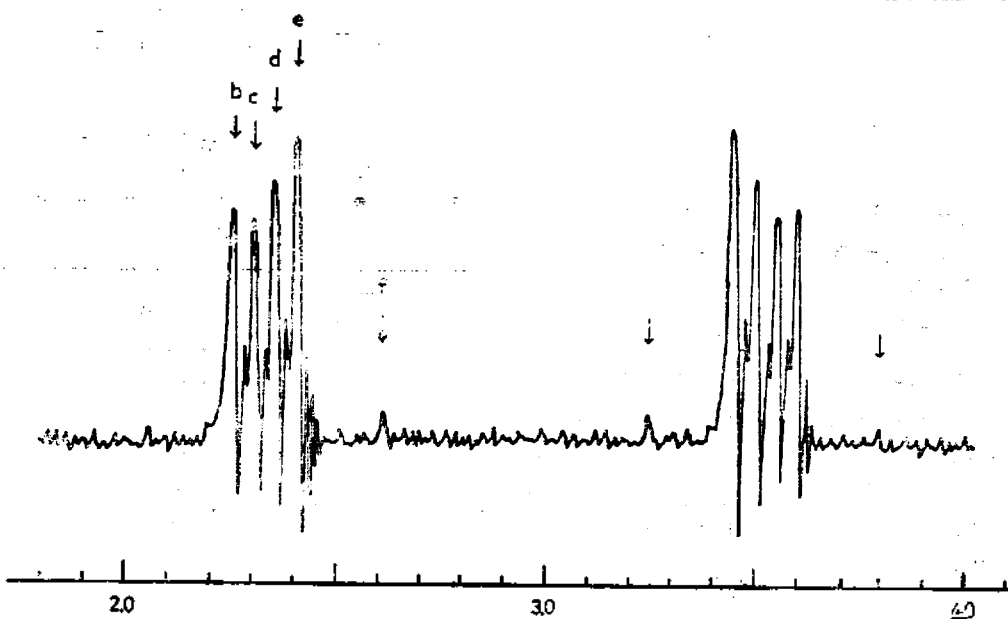


Fig. 1. 60MHz pmr spectrum of *trans*-2-butenedial bishydrazone.

Line number:	(a) 10&5	(b) 2&1	(c) 9&6	(d) 7&12	(e) 4&3	(f) 11&8
Line position:	52.70	40.17	37.20	34.20	31.20	18.67 (relative to $\nu_A + \nu_B/2$)

Table 1. Stationary state wave functions and energies of AA'BB' system.

State	Wave function	Energy
s_2	s_2	$\nu_A + \nu_B + \frac{1}{4}K + \frac{1}{2}N$
$1s_1'$	$\cos\varphi(1s_1) - \sin\varphi(2s_1)$	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}K - \frac{1}{2}R_1$
$2s_1'$	$\sin\varphi(1s_1) + \cos\varphi(2s_1)$	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}K - \frac{1}{2}R_1$
$1s_0'$	$a_{11}(1s_0) + a_{12}(2s_0) + a_{13}(3s_0) + a_{14}(4s_0)$	Q_1
$2s_0'$	$a_{21}(1s_0) + a_{22}(2s_0) + a_{23}(3s_0) + a_{24}(4s_0)$	Q_2
$3s_0'$	$a_{31}(1s_0) + a_{32}(2s_0) + a_{33}(3s_0) + a_{34}(4s_0)$	Q_3
$4s_0'$	$a_{41}(1s_0) + a_{42}(2s_0) + a_{43}(3s_0) + a_{44}(4s_0)$	Q_4
$1s_{-1}'$	$\cos\varphi(1s_{-1}) + \sin\varphi(2s_{-1})$	$-\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}K + \frac{1}{2}R_1$
$2s_{-1}'$	$-\sin\varphi(1s_{-1}) + \cos\varphi(2s_{-1})$	$-\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}K - \frac{1}{2}R_1$
s_{-2}	s_{-2}	$-(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}K + \frac{1}{2}N$
$1a_1'$	$\cos\psi_+(1a_1) + \sin\psi_+(2a_1)$	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{4}K - \frac{1}{2}R_2$
$2a_1'$	$\sin\psi_+(1a_1) + \cos\psi_+(2a_1)$	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{4}K + \frac{1}{2}R_2$
$1a_0'$	$\cos\theta a(1a_0) - \sin\theta a(2a_0)$	$-\frac{1}{4}K + \frac{1}{2}R_4$
$2a_0'$	$\sin\theta a(1a_0) + \cos\theta a(2a_0)$	$-\frac{1}{4}K - \frac{1}{2}R_4$
$1a_{-1}'$	$\cos\psi_-(1a_{-1}) - \sin\psi_-(2a_{-1})$	$-\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{4}K + \frac{1}{2}R_3$
$2a_{-1}'$	$\sin\psi_-(1a_{-1}) + \cos\psi_-(2a_{-1})$	$-\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{4}K - \frac{1}{2}R_3$

$$\cos 2\theta a : \sin 2\theta a : 1 = M : L : R_4, \quad \cos 2\varphi : \sin 2\varphi : 1 = \delta : N : R_1, \quad \cos 2\psi_{\pm} : \sin 2\psi_{\pm} : 1 = (\delta \pm M) : L : \sqrt{(\delta \pm M)^2 + L^2},$$

$$R_1 = \sqrt{\delta^2 + N^2}, \quad R_2 = \sqrt{(\delta + M)^2 + L^2}, \quad R_3 = \sqrt{(\delta - M)^2 + L^2}, \quad R_4 = \sqrt{M^2 + L^2}.$$

$$\delta = \frac{\sqrt{E_1 \times E_3}}{\sqrt{2(E_9 \times E_{11} + E_{10} \times E_{12})}} = \frac{70.80}{70.67} \left. \vphantom{\frac{\sqrt{E_1 \times E_3}}{\sqrt{2(E_9 \times E_{11} + E_{10} \times E_{12})}}} \right\} 70.74$$

$$K = E_5 - E_6 + E_2 - E_4 - N = 15.57$$

$$M = (E_9 \times E_{11} - E_{10} \times E_{12}) / \delta = -15.66$$

$$N = E_1 - E_3 = 8.97$$

$$L = \{(E_9 - E_{11})^2 - M^2\}^{\frac{1}{2}} = 9.91$$

위의 값들과 s_0 상태의 에너지 $Q_1 \sim Q_4$ 로써 14 가지 轉移에 대한 line 의 위치를 계산할 수 있는 데 $Q_1 \sim Q_4$ 의 값은 s_0 상태의 Hamiltonian 행렬의 固有值를 구하여 얻을 수 있다. 계산 결과는 Table 2 와 같다. 여기서 보면 몇 개의 line 들이 실제 피이크에서 크게 벗어나는 것을 볼 수 있다. 모든 line 들의 정확한 위치의 측정은 불가능하므로 파라미터의 값을 조금씩 다르게 잡아 보고 가장 적당한 값을 취했다. 각 파라미터는 特定한 line 들만 크게 움직이고 다른 line 에 대

Table 2. Line positions for $\delta=70.74$, $K=15.57$, $M=-15.66$, $L=9.91$, $N=8.97$.

Line	Calcd.	Obsvd.
1. $1s_1' \rightarrow s_2$	40.14	40.17
2. $1s_0' \rightarrow 1s_1'$	40.29	40.17
3. $s_{-2} \rightarrow 1s_{-1}'$	31.17	31.20
4. $1s_{-1}' \rightarrow 2s_0'$	31.17	31.20
5. $3s_0' \rightarrow 2s_1'$	52.48	52.70
6. $2s_{-1}' \rightarrow 4s_0'$	37.08	37.20
7. $4s_0' \rightarrow 2s_1'$	34.23	34.20
8. $2s_{-1}' \rightarrow 3s_0'$	18.81	18.67
9. $2a_0' \rightarrow 2a_1'$	37.25	37.20
10. $2a_{-1}' \rightarrow 1a_0'$	52.75	52.70
11. $1a_0' \rightarrow 2a_1'$	18.72	18.67
12. $2a_{-1}' \rightarrow 2a_0'$	34.22	34.20
13. $1s_0' \rightarrow 2s_1'$	111.60	
14. $2s_{-1}' \rightarrow 2s_0'$	102.48	

해서는 거의 영향을 주지 않는다¹⁰. K 값은 line 5, 6, 7, 8을 좌우한다. line 5, 6, 8이 오차가 큰 것으로 생각되는데 line 5, 6, 7, 8은 K가 J_{AB} 에 해당하는 pseudo AB형 quartet이므로 K 값을 크게 해 줌으로써 line 5와 8의 오차를 작게 할 수 있다.

Line 6은 도리어 오차가 커지나 line 9와의 平均值가 測定値에서 그다지 벗어나지 않는다. 이와 같이 하나 하나의 line들은 측정치에서 좀 벗어나더라도 중첩된 두 line의 中心이 측정치에 가깝도록 調節하는 것이 타당할 것이다. N 값을 漸次的으로 변화시켜 line 1, 2, 3, 4를 調節할 수 있으며 M 값을 변화시켜 line 9, 10, 11, 12를 調節할 수 있다. L 값은 line 1, 3, 4 이외의 line에 작은 영향을 미친다. L 값은 위의 식에서 볼 수 있듯이 line 9와 11의 위치 그리고 M 값으로부터 알 수 있는데 line 9와 11이 중첩된 line들에 대하여 같은 쪽에 있으므로 M 값이 정해지면 좁은 範圍에 限定된다. 이와 같이 하여 가장 적당한 파라미터의 값으로서 $\delta=70.73$, $K=15.74$, $M=-15.62$, $N=8.90$, $L=10.04$ 를 取하였고 이 값들에 의한 line의 위치는 Table 3과 같다.

2. Intensity. AA'BB' system 의 intensity는

Table 3. Line positions for $\delta=70.73$, $K=15.74$, $M=-15.62$, $L=10.04$, $N=8.90$.

Line	Calcd.	Obsvd.
1	40.09	40.17
2	40.27	40.17
3	31.19	31.20
4	31.20	31.20
5	52.66	52.70
6	37.09	37.20
7	34.20	34.20
8	18.63	18.67
9	37.29	37.20
10	52.75	52.70
11	18.72	18.67
12	34.18	34.20
13	111.56	
14	102.50	

Corio"가 定式化한 것을 Pople^{3,4} 등이 발표한 Hamiltonian 行列에 맞게끔 修訂하면 Table 4와 같이 된다.

s_0 상태의 波動함수의 係數는 s_0 상태의 Hamiltonian 행렬을 對角化시키는 행렬을 구하여 얻을 수 있다.

結 果

이상의 방법으로 구한 line의 위치와 intensity를 line의 順序대로 Table 5에 나타내었다.

trans-2-Butenedial bishydrazone의 chemical shift와 coupling constant의 값은 다음과 같이

Table 4. Relative intensities of AA'BB' system.

Line	Relative intensity
1	$2(1 - \frac{N}{R_1})$
2	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{a_{11} + (1-Q_1)a_{41} - Q_1a_{21}\}^2$
3	$2(1 + \frac{N}{R_1})$
4	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{Q_1a_{12} + (1+Q_1)a_{42} + a_{22}\}^2$
5	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{Q_1a_{13} + (1+Q_1)a_{43} + a_{23}\}^2$
6	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{a_{14} + (1-Q_1)a_{44} - Q_1a_{24}\}^2$
7	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{Q_1a_{14} + (1+Q_1)a_{44} - Q_1a_{24}\}^2$
8	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{a_{13} + (1-Q_1)a_{43} - Q_1a_{23}\}^2$
9	$\frac{2(Q_1 - Q_2)^2}{(1+Q_2^2)(1+Q_4^2)}$
10	$\frac{2(1 - Q_3Q_4)^2}{(1+Q_3^2)(1+Q_4^2)}$
11	$\frac{2(1 + Q_2Q_4)^2}{(1+Q_2^2)(1+Q_4^2)}$
12	$\frac{2(Q_3 + Q_4)^2}{(1+Q_3^2)(1+Q_4^2)}$
13	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{Q_1a_{11} + (1+Q_1)a_{41} + a_{21}\}^2$
14	$\frac{2}{1+Q_1^2} \{a_{12} + (1-Q_1)a_{42} - Q_1a_{22}\}^2$

$$Q_1 = \frac{N}{\delta + R_1}, \quad Q_2 = \frac{-L}{\delta - M + R_2}, \quad Q_3 = \frac{-L}{\delta - M + R_3},$$

$$Q_4 = \frac{-L}{M + R_4}.$$

Table 5. Calculated and observed line positions and intensities for A spectrum of *trans*-2-butenedial bishydrazone.

Line	Line positions			Intensities*				
	Calcd.	Obsvd.	Error	Calcd.	Obsvd.	Error		
13	111.56							
14	102.53							
10	52.75	52.71	52.70	+0.01	0.102 ₂	0.202 0.06	0.07	-0.01
5	52.66							
2	40.27	40.18	40.17	+0.01	1.735	3.485 1.00	1.00	0.00
1	40.09							
9	37.29	37.19	37.20	-0.01	1.731	3.483 1.00	0.97	+0.03
6	37.09							
7	34.20	34.19	34.20	-0.01	1.899	3.797 1.09	1.14	-0.05
12	34.18							
4	31.20	31.20	31.20	0.00	2.249	4.499 1.29	1.32	-0.03
3	31.19							
11	18.72	18.68	18.67	+0.01	0.269	0.532 0.15	0.16	-0.01
8	18.63							

*The intensity of peak_{2,1} was taken as 1.

決定되었다.

$$\nu_A = 2.35(\tau)$$

$$\nu_B = 2.53(\tau)$$

$$J_{AA'} = 0.06 \pm 0.05$$

$$J_{BB'} = 15.68 \pm 0.05$$

$$J_{AB} = 9.47 \pm 0.05$$

$$J_{AB'} = 0.57 \pm 0.05$$

考 察

Line 이 중첩된 피이크에 있어서 splitting 의 정도와 높이로 본 intensity 의 계산치와 측정치 의 誤差는 서로를 檢證해 볼 수 있는 관계에 있다. Splitting 의 間隔이 작을 수록 intensity 는 커질 것이다. 계산 결과에 의하면 피이크_{9,6} 은 피이크_{2,1} 보다 더 크게 피이크_{7,12}와 피이크_{4,3} 은 피이크_{2,1} 보다 더 작게 splitting 되어 있으므로 피이크_{9,6} 의 intensity 는 측정치가 계산치보다 작게 나타나며 피이크_{7,12}와 피이크_{4,3} 은 측정치가 계산치보다 크게 나타날 것으로 생각되는데 사실 그러하다는 것은 계산이 정확했다는 것을 大略的이나마 말해준다고 볼 수 있다.

AA'BB' system 이외의 다른 system 의 스펙트

럼에 있어서도 line 이 중첩되어 있는 경우에 이 방법을 써서 정확한 internal check 을 期할 수 있는 경우가 있을 것이다. Spin system 에 따라 parameter 가 다르며 parameter 의 변화에 따른 spectrum 의 변화도 다양하므로 이 방법은 모든 spectrum 에 適用시킬 수 있는 一般性을 가지고 있지는 않을 것으로 생각된다. 이 방법의 成敗 여부는 parameter 와 NMR 상수의 값을 줄은 범위 에 限定시킬 수 있는 情報를 어느 정도로 spectrum 으로 부터 얻어낼 수 있느냐에 달려있을 것이다. 이 방법은 수많은 시행 착오를 거쳐야 하는데 parameter 의 변화에 따른 위치의 변화를 정확하게 把握하고 계산을 computer programming 한다면 시간을 대폭 節約할 수 있을 것이다.

引 用 文 獻

1. Hak-ki Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 334 (1969)
2. Hak-ki Lee and Lynn B. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 623 (1973).
3. J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein,

- Can. J. Chem.*, **35**, 1060 (1957).
4. J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", Chapter 6, McGraw Hill, New York, 1959.
 5. B. Dischler and G. Englert, *Z. Naturforsch.*, **16a**, 1180 (1961).
 6. E. Lustig, E. P. Regelis, N. Duy and J. A. Feretti, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3953 (1967).
 7. M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1842 (1960).
 8. P. C. Lauterbur and R. J. Kurland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3405 (1962).
 9. R. J. Abraham, "The Analysis of High Resolution NMR Spectra", P. 105, Elsevier, Amsterdam, 1971.
 10. D. M. Grant and R. C. Hirst, *J. Chem. Phys.*, **38**, 470 (1963).
 11. P. L. Corio "Structure of High-resolution NMR Spectra", P. 380, Academic Press, New York, 1966.