

질소-산소 주계 거대고리 화합물의 분자간 수소결합에 관한 NMR 연구

尹昌柱¹ · 金 廷* · 金始中*

¹성심여자대학 화학과

*고려대학교 이과대학 화학과

(1984. 8. 18 접수)

NMR Investigation on the Intermolecular Hydrogen Bondings of the Macrocyclic Compounds Containing Nitrogen-Oxygen Donor Sets

Chang-Ju Yoon¹, Jeong Kim* and Si-Joong Kim*

Department of Chemistry, Song-Sim College for Women, Bucheon 150-71, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received August, 18, 1984)

요 약. 클로로포름 용액에서 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecane(cryptand 22), 1,7-diaza-4,10,13-trioxacyclopentadecane(cryptand 21), 1,12,15-triaza-5,8-dioxa-3,4:9,10-dibenzocycloheptadecane(N₃O₂) 및 1,12-diaza-5,8-dioxa-3,4:9,10-dibenzocycloheptadecane(N₂O₂)의 분자간 수소결합을 ¹H-nmr 분광법으로 여러 온도에서 조사하였다. 묽은 용액에서 이 화합물들은 -NH 기를 통한 수소결합에 의하여 이합체를 형성한다. 수소결합형성에 대한 평형상수 값의 크기는 cryptand 22 > cryptand 21 > N₃O₂ > N₂O₂의 순위이었다. 이 평형에는 분자구조의 대칭성과 분자내의 -NH 기의 수와 위치가 영향을 미치고 있었다.

ABSTRACT. The intermolecular hydrogen bondings of 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecane(cryptand 22), 1,7-diaza-4,10,13-trioxacyclopentadecane(cryptand 21), 1,12,15-triaza-5,8-dioxa-3,4:9,10-dibenzocycloheptadecane(N₃O₂) and 1,12-diaza-5,8-dioxa-3,4:9,10-dibenzocycloheptadecane(N₂O₂) have been studied in chloroform solutions by ¹H-nmr spectrometry at various temperatures. The molecules dimerize each other with the hydrogen bonds through N-H groups in the dilute solutions. The formation constants of the hydrogen bonds are in the order of cryptand 22 > cryptand 21 > N₃O₂ > N₂O₂. It appears that the constants depend on the molecular symmetry, the number of N-H group, and the localization of N-H groups in the molecule.

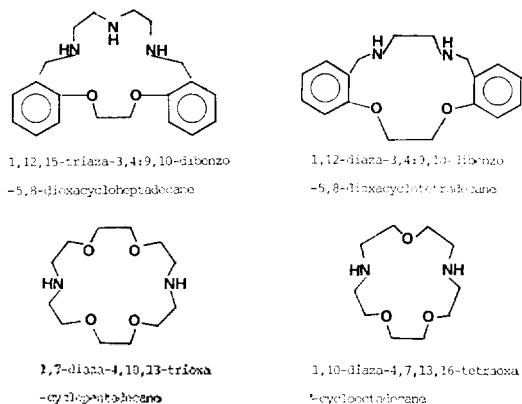
1. 서 론

거대고리의 공동중에 주계원자로 산소단을 포함하는 크라운에테르는 알칼리 금속이나 알칼리토 금속과 안정한 착물을 형성하지만, 질소-산소 주계원자가 포함되어 있는 화합물은 전이 금속과 매우 안정한 착물을 형성하기 때문에 많

은 주목을 끌고 있다¹⁻³. 이 화합물은 Lindoy⁴ 등에 의해 1976년 합성되었고, 그 후 이 계통의 화합물이 계속 합성되면서 이들과 금속이온과의 착물에 관한 연구가 진행되었다⁴⁻⁷. 그러나 지금까지의 연구들은 주로 이 화합물이 참여하는 금속착물의 구조⁸, 착물의 안정도 상수^{5,6}, 반응 메카니즘⁷에 관한 무기화학적 연구가 대부분이

고, 이 거대고리 화합물 자체의 회합에 관한 연구는 드물다.

본 연구에서는 클로로포름용액에서 1-10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecane (cryptand 22), 1,7-diaza-4,10,13-trioxacyclopentadecane (cryptand 21), 1,12,15-triaza-5,8-dioxa-3,4:9,10-dibenzocycloheptadecane (N_3O_2) 및 1,12-diaza-5,8-dioxa-3,4:9,10-dibenzocyclotetradecane (N_2O_2)의 NH—N을 통한 거대고리분자



간의 수소결합현상이 거대고리 분자내의 -NH 기의 수와 위치에 따라 어떻게 달라지는 가를 1H -nmr 방법으로 조사하였다.

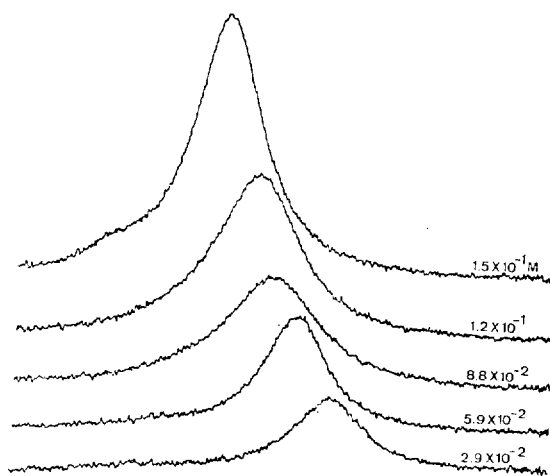


Fig. 1. 1H -NMR chemical shift of -NH peak in N_3O_2 with concentration at 305K.

2. 실험

N_3O_2 와 N_2O_2 의 합성은 L. F. Lindoy 등의 방법을 따라 합성한 다음 분석확인하여 사용하였고^{1,4}, cryptand 22와 cryptand 21은 Merck 사 제품인 Kryptofix 22[®]와 Kryptofix 21[®]을 사용하였다. 클로로포름은 S. I. C. 사의 $CDCl_3$ (99.8%D)를 그대로 사용하였다.

화학적 이동은 Bruker WP80CW 고분해능 nmr 분광기로 80.063MHz에서 내경이 5mm인 시료관을 사용하여 측정하였다. 자기장은 tetramethylsilane(TMS)을 사용하여 내부적으로 locking 하였으며, 자기장의 균일성은 orthodichlorobenzene signal을 사용하여 분해능이 0.1Hz이하가 될때까지 조절하였다. 또한 시료관의 온도는 Bruker B-VT 1000 온도조절 장치를 사용하여 일정히 유지하였다.

데이터는 삼보컴퓨터사의 Trisem 20 개인용 컴퓨터를 사용하여 Newtonian nonlinear regression 방법⁸을 써서 분석하였다.

3. 결 과

클로로포름 용액에서 cryptand 22, cryptand 21, N_3O_2 및 N_2O_2 의 -NH 기 수소핵의 nmr 봉우리

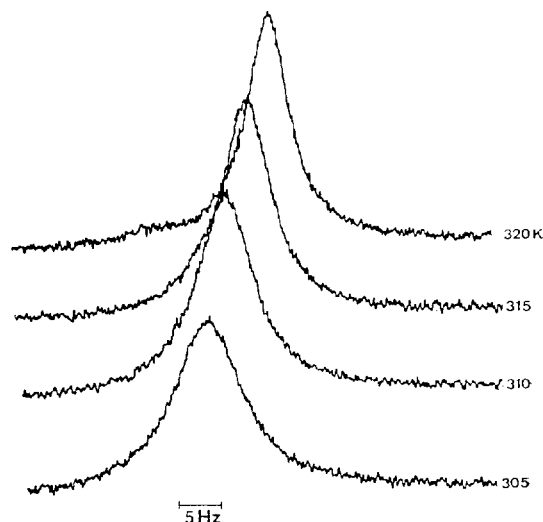


Fig. 2. 1H -NMR chemical shift of -NH peak in N_2O_2 with temperature.

는 1.5-2.5ppm 사이에서 나타나고 있다.

Fig. 1은 N_3O_2 에서 농도변화에 따른 NH-붕우리의 화학적 이동을 보인 것인데 농도가 증가함에 따라 NH-붕우리는 낮은 자기장 쪽으로 이동하였다.

Fig. 2는 N_3O_2 에서 온도 변화에 따른 NH-붕우리의 화학적 이동을 보인 것인데 온도가 증가함에 따라 NH-붕우리는 높은 자기장 쪽으로 이동하였다. cryptand 22, cryptand 21 및 N_2O_2 의 농도와 온도 변화에 따른 화학적 이동도 같은 현상을 보이고 있다.

네가지 거대고리 화합물의 농도 변화에 따른 화학적 이동과 각 농도에서 온도 변화에 따른 화학적 이동의 변화를 Table 1, 2, 3 및 4에 수록하였다.

4. 고 찰

수소결합체에 대한 1H -nmr 스펙트럼을 분석하는데 있어서 가장 중요한 인자는 수소결합에 참여하는 작용기, -AH에 있는 양성자신호가 수소결합을 형성할 때 나타나는 화학적 이동이다. 수소결합을 포함한 분자들 사이의 회합에 의한 화학적 이동은 일반적으로 낮은 자기장(down-field) 방향으로 이동하며, 그 크기는 약 4ppm 정도이고 그 이상은 흔하지 않다⁹.

본 연구에서 사용한 거대고리 화합물의 농도 증가에 따른 NH-양성자의 화학적 이동도 모두

Table 1. Concentration dependence of the NH-chemical shift in cryptand 22.

Concentration (m)	Chemical shift (Hz)				
	288K	298K	308K	318K	328K
9.0×10^{-4}	139.9	135.1	127.2	122.8	117.5
1.8×10^{-3}	149.9	141.7	131.2	126.4	120.7
2.7×10^{-3}	155.5	148.3	136.2	130.6	124.7
3.6×10^{-3}	191.9	151.9	140.2	134.8	127.7
4.5×10^{-3}	166.1	155.9	143.8	136.8	130.3
5.4×10^{-3}	169.7	159.5	148.0	139.4	132.9
6.3×10^{-3}	172.7	162.1	149.4	143.0	134.7
7.2×10^{-3}	175.5	164.3	151.8	144.6	136.5
8.1×10^{-3}	177.1	166.3	155.0	146.0	138.3
9.0×10^{-3}	179.1	168.3	155.6	147.2	140.1

Table 2. Concentration dependence of the NH-chemical shift in cryptand 21

Concentration (m)	Chemical shift (Hz)				
	288K	298K	308K	318K	328K
8.0×10^{-4}	141.8	135.1	128.5	123.8	118.2
1.7×10^{-3}	147.2	139.7	132.7	127.4	121.8
2.5×10^{-3}	154.4	145.5	136.5	131.4	126.0
3.3×10^{-3}	158.4	149.7	140.9	135.8	131.2
4.2×10^{-3}	161.6	153.5	145.1	138.2	132.2
5.0×10^{-3}	167.0	156.7	146.9	140.8	135.2
5.9×10^{-3}	171.2	160.9	151.1	143.4	138.4
6.7×10^{-3}	174.8	163.5	152.7	145.4	139.6
7.5×10^{-3}	177.4	164.7	154.9	147.2	141.6
8.3×10^{-3}	180.2	166.9	155.9	149.2	145.0

Table 3. Concentration dependence of the NH-chemical shift in N_3O_2

Concentration (m)	Chemical shift (Hz)				
	288K	298K	310K	320K	330K
8.01×10^{-4}	134.4	130.4	124.7	119.4	116.1
1.6×10^{-3}	138.0	133.4	127.1	121.2	117.7
2.4×10^{-3}	141.6	135.4	130.0	123.6	120.3
3.2×10^{-3}	143.8	137.4	130.9	125.4	122.3
4.0×10^{-3}	146.4	138.6	132.7	127.2	123.5
4.8×10^{-3}	148.4	141.0	134.1	128.6	124.7
5.6×10^{-3}	149.6	142.8	135.9	130.3	126.7
6.4×10^{-3}	151.4	144.4	138.1	131.4	127.7
7.2×10^{-3}	152.8	145.6	138.7	132.8	129.3
8.0×10^{-3}	153.2	147.0	139.7	134.0	130.3

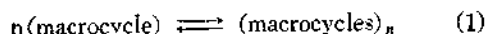
Table 4. Concentration dependence of the NH-chemical shift in N_2O_2

Concentration (m)	Chemical shift (Hz)				
	288K	298K	308K	318K	328K
8.0×10^{-4}	132.2	128.0	123.8	119.4	115.4
1.6×10^{-3}	135.2	130.2	125.8	121.2	117.4
2.4×10^{-3}	137.8	132.2	127.4	122.8	118.8
3.2×10^{-3}	140.4	134.4	129.0	124.4	120.8
4.0×10^{-3}	142.6	135.6	130.4	125.8	121.2
4.8×10^{-3}	143.8	136.8	131.8	127.0	123.0
5.6×10^{-3}	146.0	138.4	133.8	128.2	124.6
6.4×10^{-3}	147.2	140.0	134.4	129.8	125.8
7.2×10^{-3}	148.4	140.8	135.6	130.2	126.2
8.0×10^{-3}	148.8	142.0	136.6	131.6	128.4

낮은 자기장 방향으로 이동하였다. 그러므로 용액에서 농도 변화에 따른 분자간 회합이 $-NH\cdots N$ 의 수소결합 형성으로 이루어지고 있다고 생각할 수 있다.

계의 온도를 증가시키면 수소결합의 약화 내지는 단절이 일어나므로 NH -양성자의 화학적 이동은 높은 자기장 쪽으로 이동할 것이다. 본 실험의 결과는 이를 훌륭하게 뒷받침하고 있다.

한편 $NH\cdots N$ 에 의한 회합은 다음과 같은 반응의 평형으로 나타낼 수 있다.



H. S. Gutowsky 와 A. Saika¹⁰는 극성용매에서 분자들의 회합이 수소결합을 통해 이루어질 때, (1)과 같은 평형계의 평형상수와 수소결합에 참여하는 양성자의 화학적 이동 사이의 관계를 정립하여 수소결합에 참여하는 양성자의 화학적 이동을 다음과 같이 나타내었다.

$$\delta = \sum_n n \frac{C_n}{C} \delta_n \quad (2)$$

여기서 C 는 용질의 몰 농도, C_n 은 n -mer의 농도, n 은 n -mer의 화학적 이동을 나타내고, $n=1, 2, 3, 4\cdots$ 이다.

n -mer 회합의 평형에 대해서는 다음과 같은 평형식이 성립한다.

$$K_{1n} = \frac{C_n}{C_1^n} \quad (3)$$

따라서 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다¹⁰.

$$\delta = \frac{(\delta_1 C_1 + 2\delta_2 K_{12} C_1^2 + \cdots + n\delta_n K_{1n} C_1^n)}{(C_1 + 2K_{12} C_1^2 + \cdots + nK_{1n} C_1^n)} \quad (4)$$

조사대상이 되는 농도 범위에서 단지 한가지 종류의 회합만이 일어나고, 만약 이 회합이 이합체의 형성이라면, 식 (4)는 식 (5)와 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$\delta = \frac{(C_1 \delta_1 + 2\delta_2 K_{12} C_1^2)}{C} \quad (5)$$

여기서 $C = C_1 + 2K_{12} C_1^2$ 이다. 순수한 단위체의 화학적 이동 δ_1 은 수소결합을 이루는 작용기에 있

는 양성자의 화학적 이동을 무한히 묶은 농도까지 외연장시키면 얻을 수 있다.

한편 Huggins¹¹ 등은 용질의 농도가 아주 묶을 경우, 용액에는 단위체와 이합체만이 존재한다고 가정하고 회합상수, K_{12} 를 구하는 방법을 제안하였다.

$$\left(\frac{d\delta}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = 2K_{12}(\delta_2 - \delta_1) \quad (6)$$

그러나 용액에 이합체 이외의 보다 고차적인 회합이 가능하므로 식 (6)으로 δ_2 를 구하는 데는 무리한 점이 있을 것으로 생각되지만, 본 연구에서는 거대고리 화합물의 농도 범위가 $10^{-3}M$ 이상을 넘지 않으므로, 용액에 단위체와 이합체만이 존재한다고 가정하여 실험으로부터 얻은 농도변화에 따른 화학적 이동의 변화를 식 (6)에 fitting시켜 δ_2 와 K_{12} 를 구할 수 있을 것이다. 그리고 δ_2 를 사용하여 다시 실험 데이터를 식 (5)에 fitting 시켜서 보다 정확한 K_{12} 값을 구하기로 하였다 이 결과를 Table 5에 수록하였다.

Fig. 3, 4, 5 및 6은 $-NH$ 기의 화학적 이동을 측정된 값과 fitting 데이터를 사용하여 식 (5)에 의해 계산한 값을 도시한 것인데 비교적 잘 일치하고 있다. 그러므로 묶은 용액에서는 이합체만이 존재한다고 말할 수 있다.

한편 K_{12} 는 $\text{cryptand22} > \text{cryptand21} > N_3O_2 > N_2O_2$ 의 순서로 작아지는데 그 까닭은 분자의 구조와 수소결합에 참여하는 $-NH$ 기의 수로 밝혀 수가 있다. 즉 분자의 구조를 살펴보면, cryptand 22는 D_{2h} point group에 속하며, cryptand 21

Table 5. The temperature dependence of log K value for dimerization of the macrocyclic compounds

Compounds	K_{12}				
	288K	298K	308K	318K	328K
Cryptand22	1.72	1.60	1.56	1.50	1.38
Cryptand21	1.60	1.52	1.44	1.32	1.19
N_3O_2	1.48	1.37	1.27 ^a	1.08 ^b	0.94 ^c
N_2O_2	1.37	1.23	1.10	0.88	0.70

^a the value at 310K. ^b the value at 320K. ^c the value at 330K.

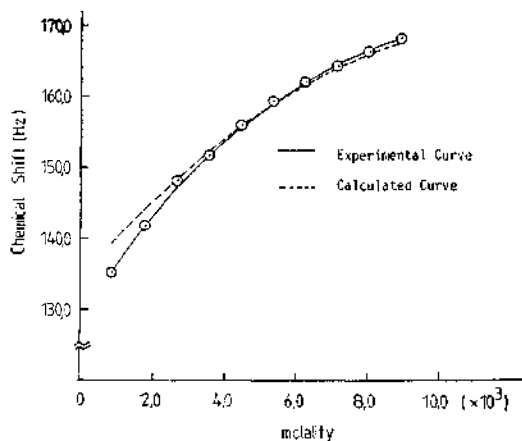


Fig. 3. The plot of -NH chemical shift curve fitting in cryptand 22 at 298K.

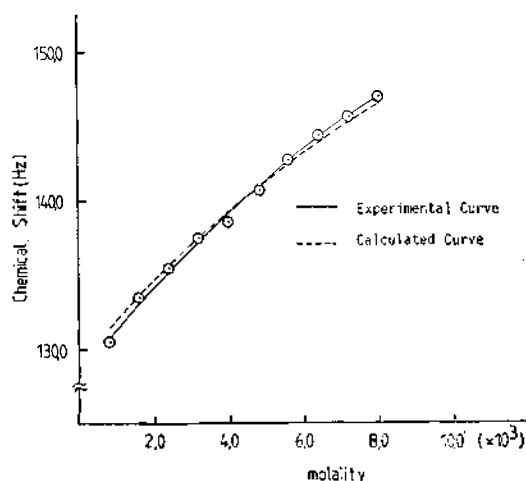


Fig. 5. The plot of -NH chemical shift curve fitting in N_3O_2 at 298K.

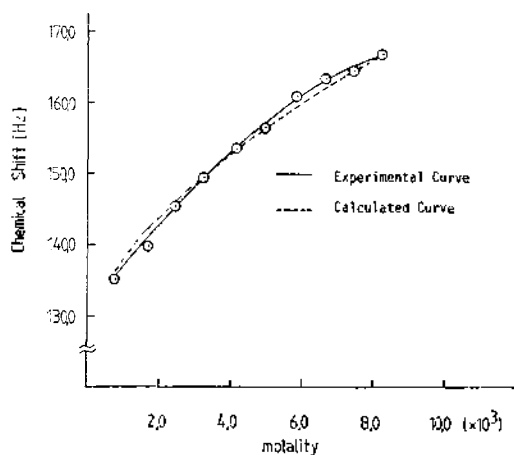


Fig. 4. The plot of -NH chemical shift curve fitting in cryptand 21 at 298K.

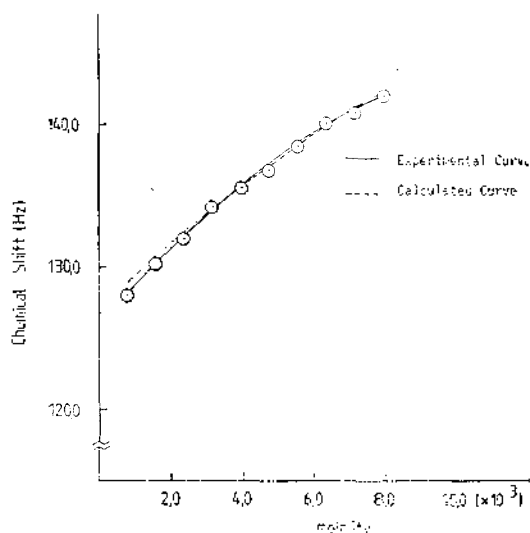


Fig. 6. The plot of -NH chemical shift curve fitting in N_2O_2 at 298K.

은 C_{2v} point group에 속한다. 따라서 cryptand 22가 cryptand 21보다 대칭성이 더 크다. 또한 N_3O_2 와 N_2O_2 는 모두 C_{2v} point group에 속하며 cryptand 21과 다른 점은 수소결합에 참여하는 -NH 기가 분자 내에서 한쪽으로 편재되어 있다는 점이다.

본 연구의 결과는 이러한 분자구조의 차이가 이합체 형성의 평형에 영향을 미쳐서 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 즉 대칭성이 제일 큰 cryptand 22의 K_{12} 값이 제일 크고, N_2O_2 의 K_{12} 값이 제일 작은 것으로 보아, 수소결합에 분자

구조의 대칭성과 수소결합에 참여하는 -NH 기의 분자내 위치가 평형에 큰 요인으로 작용하는 것으로 생각되며, N_3O_2 의 K_{12} 값이 N_2O_2 의 그것보다 더 큰 이유는 N_3O_2 가 N_2O_2 보다 -NH 기를 1개 더 가지고 있기 때문이라고 생각된다.

다음에, K_{12} 에 미치는 온도 영향을 살폈는데, 온도가 증가하면 K_{12} 값은 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 수소결합의 형성이 억제되

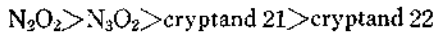
Table 6. Thermodynamic parameters for dimerization of the macrocyclic compounds at 25°C

Compounds	$-\Delta G^{\circ}_{HB}$ (KJ·mol ⁻¹)	$-\Delta H^{\circ}_{HB}$ (KJ·mol ⁻¹)	$-T\Delta S^{\circ}_{HB}$ (KJ·mol ⁻¹)
Cryptand22	8.83	14.4	5.57
Cryptand21	8.06	18.3	10.2
N ₃ O ₂	7.81	23.6	15.7
N ₂ N ₂	6.99	26.8	19.8

기 때문이라고 생각된다.

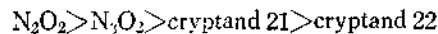
한편, 여러온도에서 K_{12} 의 값으로부터 수소결합에 의한 이합체형성에 따른 열역학 parameter를 Gibbs-Helmholtz 관계식으로부터 계산하여 Table 6에 나타내었다.

수소결합 형성에 대한 표준 엔탈피 변화, ΔH°_{HB} 는 모두 음의 값을 가지며 그 절대값의 순위는 다음과 같다.



따라서 cryptand 22가 가장 약한 수소결합을 이루고 있고, N₂O₂가 가장 센 수소결합을 이룰 수 있다. 그런데 평형상수, K_{12} 는 cryptand 22가 제일 크므로 수소결합에 의한 이합체화에는 엔트로피 변화가 큰 영향을 주고 있음을 짐작하게 된다.

수소결합 형성에 대한 표준 엔트로피 변화, ΔS°_{HB} 의 절대값은 다음과 같은 순서를 가진다.



그러므로 이합체화 평형에 대하여 ΔH°_{HB} 와 $T\Delta S^{\circ}_{HB}$ 는 서로 경쟁적으로 영향을 준다고 판단되는데, 엔트로피 변화값으로부터 N₂O₂에서 수소결합에 의한 ordering process가 제일 크게 일어나고 있음을 알 수 있다.

한편, 엔탈피 변화와 엔트로피 변화 사이의 관계를 조사하면 수소결합을 이루는 작용기에 대한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 7은 $-\Delta H^{\circ}_{HB}$ 를 $-\Delta S^{\circ}_{HB}$ 에 대하여 도시한 것인데, 이들 사이에는 직선적인 관계가 성립한다. 이와 같은 현상은 Pimentel과 McClellan¹²이 밝힌 바와 같이, 수소결합이 단지 한가지 작용기에 의하여 형성될 경우에는, 엔탈피 변화가 더 큰 음의 값을 가질수록 결합의 세기가 증가하고, 따라서 분

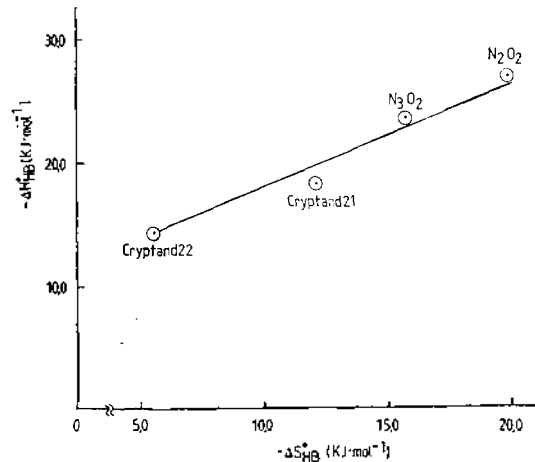


Fig. 7. Correlation between ΔH°_{HB} and ΔS°_{HB} for system of the macrocyclic compounds.

자구조의 규칙성도 커지므로 엔트로피변화의 감소를 수반하게 되어 직선 관계가 나타난다. 그러나 두 가지 이상의 작용기에 의해 수소결합이 형성될 경우에는 각 작용기들의 수소결합에 대한 기여도가 다르므로 엔탈피 변화와 엔트로피 변화 사이의 관계는 직선을 나타내지 않는다.

그러므로 본 연구에서의 이와 같은 현상은 이합체화는 단순히 -NH기에 의하여 수소결합 형성이 이루어진다고 말할 수 있다.

본 연구는 1982년도 한국과학재단 연구비의 일부로 이루어진 것이며 저자들은 재단 당국에 사의를 표한다.

인용문헌

1. L. F. Lindoy, H. C. Lip, L. F. Power and J. H. Rea, *Inorg. Chem.*, **15**, 1724 (1976).
2. K. R. Adam, G. Anderegg, L. F. Lindoy, H. C. Lip, M. McPartlin, J. H. Rea, R. J. Smith & P. A. Tasker, *Inorg. Chem., Gothic* 2056 (1980).
3. K. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, H. C. Lip, B. W. Skelton and A. F. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 4645 (1983).
4. K. R. Adam, L. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, B. W. Skelton and A. H. White, *J. C. S. Dalton*,

- 74(1981).
5. G. Anderegg, A. Ekstrom, L. F. Lindoy & R. J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2670(1980).
 6. S. J. Kim, C. J. Yoon and M. H. Cho, in press.
 7. A. Ekstrom, L. F. Lindoy, R. J. Smith, H. J. Goordain, M. McPartlin and T. A. Tasker, *J. C. S. Dalton*, 1027 (1979)
 8. K. Ebert and H. Edrer, "Computeranwendungen in der Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
 9. G. Geiseler and H. Seidel, "Die Wasserstoffbrückenbindung", p. 76, Vieweg, Braunschweig, 1977.
 10. H. S. Gutowsky and A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1688 (1953).
 11. C. M. Huggins, G. C. Pimentel & J. H. Shoolery, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1311 (1956).
 12. G. C. Pimentel & A. L. McClellan, Hydrogen Bonding Ann. *Rev. Phys. Chem.*, **22**, 347(1977).