

사염화탄소 중에서 Thioacetamide 와 N, N-Dimethylpropionamide 간의 수소 결합에 관한 분광학적 연구

金秉哲 · 宋奎錫 · 金 健† · 崔永翔

고려대학교 이과대학 화학과

(1985. 7. 11 접수)

Near-IR Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bonding between Thioacetamide and N, N-Dimethylpropion- amide in Carbon Tetrachloride

Byung-Chul Kim, Seok-Kyu Song, Keon Kim and Young-Sang Choi

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received July 11, 1985)

요 약. Thioacetamide (TA)-CCl₄ 용액과 TA-DMP-CCl₄ 용액에 대한 ν_3 +Amide II 조합띠의 근적외선 스펙트럼을 5°~55°C 범위에서 얻었다. 이 띠 부근에서 생기는 DMP와 용매의 약한 흡수띠는 대조액을 사용하여 보상하였다. 복합된 스펙트럼은 컴퓨터를 사용하여 각띠의 형태를 Lorentzian-Gaussian 곱의 합수로 보아 두 개의 띠로 분리하였고 이는 각각 TA 단위체와 TA-DMP의 1:1복합체임을 확인하였다. 매우 묽은 CCl₄ 용액 중에서 TA-DMP 농도 및 온도 의존스펙트럼을 분석하여 TA와 DMP 간의 수소결합에 대한 평형상수와 열역학적 파라미터를 구하였다. TA와 DMP 간의 ΔH° 는 -14.6 kJmol^{-1} 이었고 ΔS° 는 $-16.2 \text{ Jmol}^{-1}\text{deg}^{-1}$ 이었다.

ABSTRACTS. Near-ir spectra have been obtained for the ν_3 +Amide II combination thioacetamide(TA) band in CCl₄ and TA-DMP in CCl₄ in the range of 5 to 55°C. Absorbance of the weak bands of the DMP and solvent has been compensated. The spectra are analyzed by the computer resolution into two Lorentzian-Gaussian product bands which have been identified with monomeric TA and 1:1 TA-DMP complex. Equilibrium constants and thermodynamic parameters for the hydrogen bonding between TA and DMP have been evaluated by the analysis of the concentration and temperature dependent spectra for the very dilute CCl₄ solutions. The ΔH° and ΔS° of TA and DMT have been found to be -14.6 kJmol^{-1} and $-16.2 \text{ Jmol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.

서 론

아미드의 수소결합이 단백질의 구조와 안정성에 가장 중요한 역할을 하고 있음이 알려지고부터 많은 사람들이 아미드-물과 아미드-아미드간의 수소결합에 대하여 연구해왔다. O. D. Bonner와 Y. S. Choi는 근적외선 분광법을 사용하여 물

과 아미드간의 수소결합의 상대적 세기를 비교하였고¹⁻³, J. N. Spencer 등은 열량계 및 적외선 분광 광도법을 이용하여 아미드-물 및 아미드-아미드간의 수소결합 엔탈피를 구하였다^{4,5}. 또한 Del Bene⁶, Johansson^{7,8} 및 Otterson^{9,11} 등은 수소결합의 세기를 분자궤도 합수를 이용하여 계산하였다.

그 밖에 열량계¹², NMR¹³, IR^{5, 14, 15}, Raman^{14, 3} 등을 이용하여 수소결합에 대한 열역학적 파라미터를 구하였다.

이러한 아미드 뿐 아니라 수소받게 (hydrogen acceptor) 물질로서 치오아미드류의 자체 회합 (self association)에 관한 연구도 E Gentric 등¹⁶ Griffiths 등¹⁷과 Gramstad 등¹⁸에 의해 이루어졌다. 그러나 수소주게 (hydrogen donor) 물질로서 C=O가 C=S로 치환된 치오아미드의 수소결합에 관한 연구는 아직 이루어지지 않고 있어 본 연구에서는 이에 대한 수소결합의 세기를 나타내는 열역학적 파라미터를 구해보고자 한다. 본 연구에서는 치오아미드로서 Thioacetamide(TA)를 선정하였다. Thiourea의 경우는 2개의 -NH₂가 존재하여 스펙트럼이 복잡하고 또한 용매로 사용하는 CCl₄에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 측정이 곤란하다. 수소받게 물질로서는 두개의 메틸기가 질소원자에 치환된 N, N-Dimethylpropionamide (DMP)를 사용하여 수소주게의 성질을 완전히 제거했다.

용매로 사용한 CCl₄는 용매와 용질간의 수소결합이 거의 없는 불활성 용매로 이러한 수소결합 연구에 가장 많이 쓰이는 용매이다.

수소결합의 분광학적 열역학적 파라미터를 구하는 방법으로 IR, NMR 등 여러 방법이 있으나 근적외선 방법이 가장 좋은 것으로 알려져 있다.

IR의 경우 N-H 신축진동 (stretching vibration)은 N-H 굽힘진동 (bending vibration)의 배진동 (overtone)에 의해 Fermi Resonance¹⁹가 일어나 매우 복잡한 스펙트럼으로 나타나며, C-H 신축진동과 O-H 신축진동에 의해 방해받기 쉽고 또한 흡광도가 크기 때문에 짧은 용기길이 (Cell pathlength)를 사용해야 하며, 또한 KBr Cell과 같이 다루기 힘든 용기를 사용해야하므로 정량성이 떨어진다. 근적외선 영역에서는 많은 배진동 또는 조합진동띠 (combination band)가 나타나며, 스펙트럼 분리가 보다 잘 일어나므로 필요에 따라 흡수띠 (absorption band)의 선정이 용이하며, 흡광도에 따라서 용기길이를 임의로 선택할 수 있는 특수 quartz cell을 사용할

수 있으므로 정량성이 좋다. 따라서 본 연구에서는 근적외선 영역중에서 방해띠가 매우 적은 N-H의 비조화 신축진동과 Amide II의 조합띠를 사용하여 TA와 DMP간의 열역학적 파라미터를 구하였다.

2. 실험

실험에 사용한 시약으로서 Thioacetamide(TA)는 Merck GR 급을 benzene에서 재결정하여 m. p. 113°C의 것을 사용하였다.

N, N-Dimethylpropionamide (DMP)는 TCI (Japan) 급을 350°C에서 5시간 건조시킨 3Å Molecular Sieves를 첨가하여 24시간 방치 탈수한 후 감압 증류하여 사용하였다. Carbon tetrachloride는 Merck GR 급에 3Å Molecular Sieves를 가하여 탈수하여 사용하였다.

시료용액은 20°C에서 CCl₄ 100ml에 대하여 0.107 몰분율 TA의 DMP 용액을 0.05~1ml를 첨가하여 제조하였다. 온도에 따라 CCl₄의 부피가 변화되어 TA 및 DMP 농도가 변화되므로 각 온도에서 25ml Pycnometer를 사용하여 CCl₄의 밀도를 측정하고, 이에 따라 각 온도에서의 부피를 구하였다. TA-DMP 용액의 사용량은 CCl₄에 대하여 최대 1% 이므로 이것은 온도변화에 따른 부피변화는 전체용액의 부피에 별다른 영향을 주지 않으며, 또한 CCl₄와의 혼합에 따른 부피변화 역시 큰 영향이 없으므로 20°C의 TA-DMP 용액의 부피를 각 온도에서 모두 동일한 것으로 보았다. 이러한 매우 희석된 시료용액 중에서는 거의 TA-DMP 1:2 복합체는 형성되지 않으므로 본실험에서는 1:1 복합체까지만을 관찰하여 열역학적 파라미터를 구하였다. 대조액으로는 TA-DMP 용액 대신에 DMP를 동량 첨가하여, 실험과장 영역에서 생기는 DMP의 약한 흡수띠를 보상하였다.

사용한 기기는 근적외선 스펙트럼 측정 기기로 Cary Model 17DX (Varian Co.)와 온도조절 장치로 Polyscience 사의 제품인 polytemp (온도 조절정도 ±0.1°C) 항온 순환조를 사용하였다. 시료 용액측정용기는 10cm와 5cm의 실린더셀을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

아미드의 N-H 배진동과 조합때에 관해서는 Krikorian^{20,21}에 의해서 자세히 확인되었다. Fig. 1은 0.001M TA의 CCl₄ 용액의 1950nm에서 2160nm 사이의 근적외선 스펙트럼으로 각 띠는 Krikorian의 결과와 일치함을 확인하였다. Band A는 N-H의 비조화 신축진동(ν_3)과 Amide II의 조합때로 본실험에서는 이 띠를 사용하였다. 왜냐하면 Band B, C, D는 TA-DMP의 수소결합에 의해 생성된 다른 흡수띠에 의해 매우 많은 방해로 받기 때문이다.

Fig. 2는 0.1 몰분율 TA의 DMP 용액에 CCl₄를 첨가하여 점차적으로 희석하면서 얻은 근적외선 스펙트럼으로 Curve A의 TA-DMP 이성분계에서는 2000nm에서 TA-DMP 1:2 복합체의 ν_3 +Amide II 조합때가 나타나다가 점점 CCl₄에 의해 희석되면서 1:2 복합체의 조합때는 점차 감소하고 1970nm에서 1:1 복합체의 조합때가 증가한다.

Curve C에서는 실질적으로 거의 1:2 복합체는 보이지 않고 주로 1:1 복합체만이 주축을 이룬다. 이를 더 희석해 나가면 Curve D와 같이 1965nm에서 TA 단위체가 나타남을 볼 수

있다. 이상과 같은 결과는 우리가 기대한 바와 같고 따라서 1:1 복합체 및 1:2 복합체의 흡수띠 지정은 정확한 것임을 알 수 있다.

Fig. 2의 Curve D에서 보는 바와 같이 TA 단위체와 TA-DMP 1:1 복합체의 흡수띠는 서로 겹쳐서 나타나며, 따라서 TA 단위체와 TA-DMP 1:1 복합체의 양을 단순히 각 파장에서 흡광도만을 측정하여 구할 수 없다. 이의 정확한 계산을 위해서는 복합된 흡수띠를 두개의 곡선으로 분리하여야 한다. Pitha와 Jones²²에 의하던 적외선 흡수스펙트럼에서 완전히 분리된 흡수띠는 Lorentzian의 형태를 나타내고, 이것이 물리적 또는 기계적인 인자에 의해 Gaussian 섭동(Perturbation)이 일어나며, 따라서 적외선 흡수스펙트럼은 Lorentzian과 Gaussian의 곱의 형태로 나타내야 한다고 주장하고 있다. Tadashi Kato 등²³은 에탄올의 자체회합에 관한 연구에서 에탄올 단위체의 O-H 신축진동은 Lorentzian 형태로 보고 복합체는 Gaussian의 형태로 보고 있으며, Bonner와 Choi¹⁻³는 물과 아미드의 수소결합에 관한 연구에서 물의 단위체, 물-아미드 1:1 복합체와 1:2 복합체가 서로 심하게 겹쳐 있는 근적외선 스펙트럼에서 물의 조합때의 형태를 Gaussian 함수로 컴퓨터 분해하여 매우 정

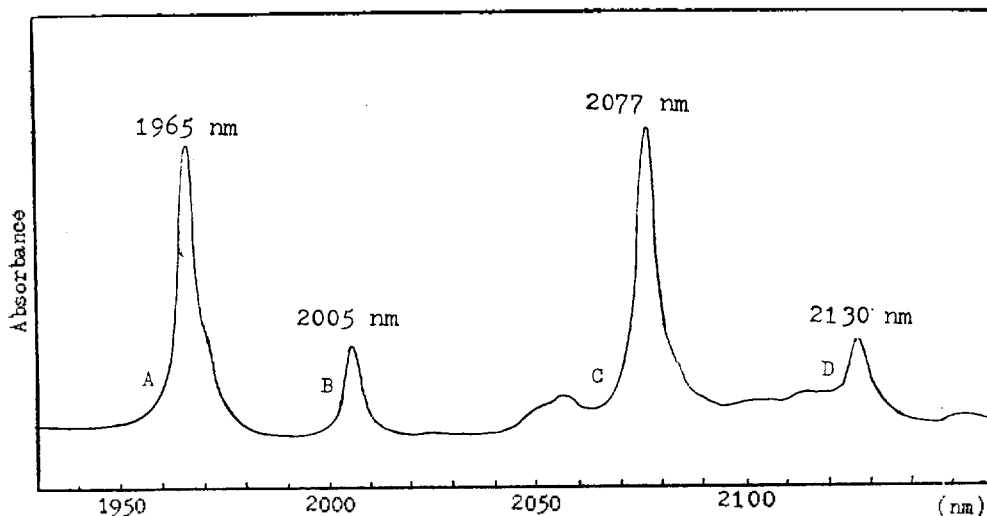


Fig. 1. Near-infrared spectrum of $1.00 \times 10^{-3}M$ TA in CCl₄ solvent. Band A: ν_3 +Amide II combination band. Band B: ν_1 +Amide II combination band. Band C: ν_3 +Amide III combination band. Band D: ν_1 +Amide III combination band.

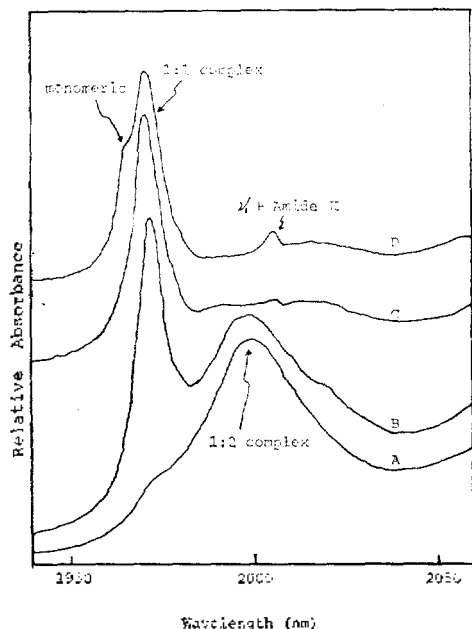


Fig. 2. Spectra of dilutions of TA-DMP solutions with carbon tetrachloride. The ratio of TA to DMP remains constant at 1 to 9. Curve A; volume fraction of $\text{CCl}_4=0.00$. B; $\text{CCl}_4=0.75$. C; $\text{CCl}_4=0.95$. D; $\text{CCl}_4=0.99$.

밀한 결과를 얻었다. 이상의 결과를 종합해 보면 단위체의 분리된 스펙트럼은 Lorentzian에 가깝고, 이것이 수소결합을 할수록 또한 흡수띠가 서로 많이 겹칠수록 Gaussian 성동이 크게 일어남을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 각 흡수띠의 형태를 식 (1)과 같이 Lorentzian-Gaussian의 곱의 함수로 모아 혼합 스펙트럼을 개개의 흡수띠로 컴퓨터분해하였다.

$$A(\nu)_p = x_1 + [1 + x_3^2 (\nu - x_2)^2]^{-1} \cdot \exp[-x_4^2 (\nu - x_2)^2] \quad (1)$$

여기에서 $A(\nu)_p$ 는 파장 ν 에서의 흡광도, x_1 은 λ_{\max} 에서의 흡광도, x_2 는 흡수극대 파장(λ_{\max}), x_3 는 Lorentzian 성 반띠너비 (half band width)의 역수, x_4 는 $\sqrt{\ln 2}/bg$ 로 Gaussian 성 반띠너비(bg)의 역수에 비례하는 항을 각각 의미한다. 또한 이 흡수띠의 Lorentzian성 비는 $x_3/(x_3 + x_4)$ 로 표현된다.²²

컴퓨터에 의한 스펙트럼의 분해를 위해 비선형 최소자승법을 사용하였다.

비선형 최소자승법에서는 처음에 $x_1 \sim x_4$ 의 각 파라미터의 추정값을 대입하여야 하며, 이때 경우에 따라 각 파라미터의 값이 진값으로 수렴되지 않는 경우가 있다. 이를 막기 위하여 여러방법이 사용되나²² 본 실험에서는 단순히 각 파라미터의 최대변화를 20%로 제한하였고, 이때 다른 어떤 방법보다도 가장 신속하게 또한 정확하게 각 파라미터의 값을 구할 수 있었다. 또한 컴퓨터분해시 각 파라미터의 변화율이 0.01% 이하가 되었을 때 반복을 멈추도록 하였다.

식 (1)은 적분 불가능이고, 또한 반띠너비 ($\Delta\lambda$)도 식에 의해 풀 수 없었기 때문에 컴퓨터를 사용하였다. 흡수띠의 면적은 단순히 파장을 미세하게 세분하여 곡선과 만난점들과 사다리꼴의 형태로 보아 각 사다리꼴의 합으로 구하였다. 반띠너비는 $A(\nu)_p = \frac{1}{2} x_1$ 즉 λ_{\max} 에서의 흡광도의 반이 되는 ν 의 값을 컴퓨터로 구하고 $\Delta\lambda = 2(\nu - x_2)$ 의 식으로부터 구하였다.

Fig. 1에서 $\nu_3 + \text{Amide II}$ 조합띠를 자세히 보면 1965nm에서 흡수극대가 나타나고, 1971nm 근처에서 확인 되지 않은 작은 흡수띠가 존재하는 것을 볼 수 있다. 이 위치는 TA-DMP 1:1 복합체가 나타나는 흡수띠와 거의 일치하므로 TA의 자체 회합이나 불순 물로 존재할 가능성이 있는 물-TA 간의 수소결합으로도 볼 수 있다. 그러나 Spencer 등⁵과 Graham 등¹³의 NMA에 관한 자체회합 연구에서 보면 NMA의 자체회합 평형상수는 30미만이며, TA의 경우는 황의 전기 음성도가 산소보다 적으므로 자체회합의 평형 상수는 이보다 훨씬 적을 것이 예상된다. 따라서 본 실험에서는 TA 농도가 $10^{-3}M$ 에서는 자체회합이 거의 이루어지지 않을 것을 예상할 수 있다($K=10$ 일 때 1%)

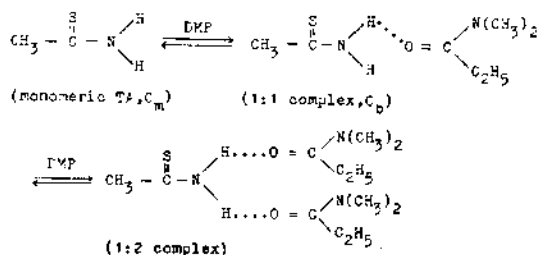
또한 물과의 상호작용에 관해서는 Griffiths 등¹⁷의 Thioamide류의 자체회합연구에서 물포화 CCl_4 용액 (0.01%)에서도 물-용질간의 상호작용이 거의 없다고 주장하고 있다. TA의 자체회합에 관해서 좀 더 구체적으로 살펴보기 위하여 TA- CCl_4 이성분계에 대하여 온도변화 실험을 하였다.

Table 1은 일정농도의 TA- CCl_4 이성분계의

ν_3 +Amide II 조합띠를 온도변화에 따라 그린 스펙트럼을 컴퓨터 분해하여 얻은 결과를 수록한 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 ν_3 +Amide II 조합띠 및 미확인 Shoulder 흡수띠의 몰당 면적이 온도변화에 대하여 거의 변화되지 않는 것으로 보아 이는 TA의 자체회합이나 불순물로 존재할 가능성이 있는 물-TA 간의 수소결합으로 볼 수 없다.

따라서 이것은 TA에서 나타나는 미확인된 다른 흡수띠로 사료되어 앞으로의 계산에서는 총 TA 농도에 비례하는 값으로 고려하여 1:1 복합체의 면적에서 이를 빼주어 보강하였다. 또한 온도가 상승할 수록 흡광계수는 점차적으로 감소하는 것을 볼 수 있고, 반띠나비는 점점 커지는 것을 볼 수 있다. 그러나 몰당 면적은 거의 변화가 일어나지 않는다. 이것은 실험온도 범위에서는 분자당 근적외선의 흡수량은 변화되지 않고 온도상승에 따라 단순히 에너지 분포상태가 넓어져 흡수띠의 높이는 감소하고 띠너비 (band width)는 증가하는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 흡광계수를 사용하는 것보다 몰당면적을 사용하는 것이 편리한 것을 알 수 있다.

TA와 DMP 간의 수소결합은 다음과 같은 단계 반응이다.



TA 단위체의 몰당 면적은 TA-CCl₄ 이성분계의 스펙트럼을 컴퓨터 분해에 의하여 손쉽게 구할 수 있으나 TA-DMP 1:1 복합체의 몰당 면적은 쉽게 구할 수 없다. 그것은 DMP의 농도가 높은 영역 즉 1:2 복합체가 형성되지 않는 영역에서 다음과 같은 식(2)에 의해 구할 수 있다.

$$C_t - C_m = C_b = A_b / E_b \quad (2)$$

여기에서 C_t 는 총 TA 농도이고, C_m 은 컴퓨터 분해에 의해 계산한 TA 단위체 농도, C_b 는 TA-DMP 1:1 복합체 농도이고, E_b 는 1:1 복합체의 몰당면적, A_b 는 1:1 복합체의 면적이다. Fig. 3은 0.001M TA의 CCl₄용액에 DMP를 소량씩 첨가하면서 그린 스펙트럼을 컴퓨터 분해에 의해 계산한 면적을 그래프로 표현한 것이다. 여기에서 $A_t - A_m$ 은 단위체의 면적의 감소를 의미하고 A_b 는 생성된 TA-DMP 1:1 복합체의 면적을 의미하므로 그림에서 보는바와 같이 그

Table 1. Temperature dependence of spectral parameters of the ν_3 +Amide II combination band of 0.001M TA in CCl₄

	Absorption coefficient	Bandwidth (nm)	Molar Area of monomeric TA	Molar Area of unassigned band
5°C	3.94	4.21	20.4	6.0
15°C	3.88	4.27	20.3	6.2
25°C	3.67	4.41	20.3	6.1
35°C	3.49	4.47	20.5	5.9
45°C	3.31	4.59	20.6	5.9
55°C	3.16	4.71	20.4	6.0
	average ± SD		20.4 ± 0.1	6.0 ± 0.1

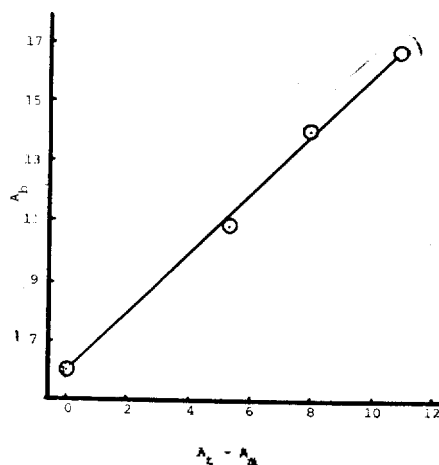


Fig. 3. Spectral area variation of monomeric TA and TA-DMP 1:1 complex as increasing DMP concentration in 1mM TA in CCl₄ solution at 5°C. A_t : Molar area of monomeric TA (20.4). A_m : Area of monomeric TA/total TA conc. A_b : Area of 1:1 complex/total TA conc.

기울기는 1로 몰당 면적이 서로 같은 것을 알 수 있다.

이를 좀더 확인하기 위하여 시료용액에 대하여 식(2)을 이용하여 $C_c - C_m$ 에 대하여 A_b 를 도시하면 이 직선의 기울기는 E_b 를 의미하며 그 값은 20.4로 TA 단위체와 동일한 것을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합해 보면 흡광계수는 온도에 따라 또한 수소결합에 따라 모두 변하지만 몰당면적은 변하지 않는다. 즉 TA 1분자당 근적외선의 흡수량은 온도변화 ($5^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$) 또는 수소결합의 유무에 관계없이 항상 일정함을 알 수 있다.

TA-DMP의 농도변화에 따른 TA 단위체와 TA-DMP 1:1 복합체의 스펙트럼의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. TA-DMP 농도가 증가할수록 1:1 복합체의 농도가 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 우리가 예상하는 와바 같다. 또한 일정농도의 시료용액에 대한 온도변화를 Fig. 5에 나타냈다. 여기에서도 온도가 상승할수록 1:1 복합체의 농도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이것은 온도가 상승할수록 수소결합이 감소된다는 의미로 이것 역시 우리가 예상한 바와 같다.

평형상수를 구하기 위하여 식(3)를 사용하였다.

$$C_b/C_m = K_1 \cdot C_d \quad (3)$$

여기에서 C_d 는 DMP 단위체의 농도로서 총 DMP 농도에서 TA-DMP 1:1 복합체의 농도를 빼준 것으로 본 실험의 영역에서는 1:2 복합체가 별로 생기지 않으며 또한 DMP의 농도가 TA에 비하여 월등히 많으므로 1:2 복합체는 고려하지 않았다. 본 실험에서 총 TA 및 DMP의 농도는 온도별 CCl_4 의 밀도를 감안하여 보정하였고, 식(3)의 농도 표현은 활동도로 표시하여야 하나 측정된 농도범위가 매우 넓기 때문에 활동도 계수를 1로 보아 그대로 몰 농도를 사용하였다. 상기 식(3)를 이용하여 C_d 에 대하여 C_b/C_m 을 도시하던 이때의 기울기가 평형상수가 되므로 이로부터 평형상수를 구했다. 각 시료용액의 스펙트럼으로부터 컴퓨터 분해에 의해 구한 TA 단위체 및 TA-DMP 1:1 복합체의 각 온도별 함량을 Table 2~7에 나타내었다. 또한

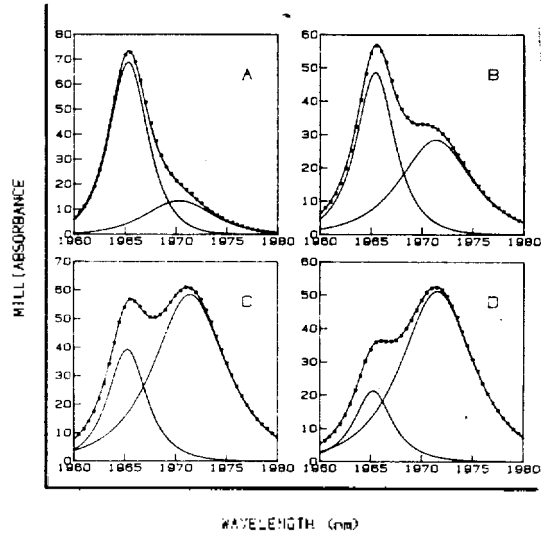


Fig. 4. Concentration dependence of the area of monomeric TA and 1:1 Complex TA in TA-DMP- CCl_4 solution. A; 0.001M TA in CCl_4 . B; 0.2% TA solution. C; 0.6% TA solution. D; 1.0% TA solution. ●; observed value, —; calculated value

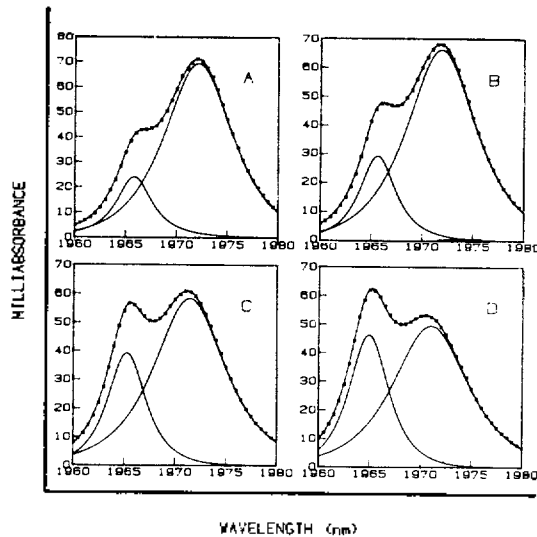


Fig. 5. Temperature dependence of the area of monomeric TA and 1:1 Complex TA of 0.6% TA solution in CCl_4 . A; 5°C . B; 15°C . C; 35°C . D; 45°C . ●; observed value, —; calculated value.

각 온도별 C_d 에 대한 C_b/C_m 의 도시를 Fig. 6에 나타내었고, 이 기울기로부터 각 온도별 평형상수를 구하였다.

평형상수로 부터 TA와 DMP 간의 수소결합

Table 2. Calculated TA and DMP concentration by computer resolution of ν_3 +Amide II combination band of TA at 5°C

Total concentration (mM)		Computer resolved concentration (mM)		
TA	DMP	mono. TA	TA-DMP	Free DMP
0.53	4.4	0.41	0.13	4.3
1.05	8.8	0.66	0.47	9.3
2.10	17.6	0.98	1.18	16.4
3.15	26.4	1.08	2.01	24.4
4.20	35.1	1.21	3.01	32.1
6.28	52.6	1.28	4.56	48.0
8.36	70.0	1.21	5.95	64.0
10.43	87.3	1.22	7.24	80.1

Table 3. Calculated TA and DMP concentration by computer resolution of ν_3 +Amide II combination band of TA at 15°C

Total concentration (mM)		Computer resolved concentration (mM)		
TA	DMP	mono. TA	TA-DMP	Free DMP
0.52	4.4	0.45	0.09	4.3
1.04	8.7	0.74	0.35	8.4
2.08	17.4	1.08	1.03	16.4
3.11	26.1	1.31	1.83	24.2
4.15	34.7	1.42	2.75	32.0
6.21	51.9	1.52	4.48	47.5
8.26	69.1	1.48	6.04	63.1
10.30	86.2	1.60	7.33	78.9

Table 4. Calculated TA and DMP concentration by computer resolution of ν_3 +Amide II combination band of TA at 25°C

Total concentration (mM)		Computer resolved concentration (mM)		
TA	DMP	mono. TA	TA-DMP	Free DMP
0.51	4.3	0.44	0.12	4.2
1.03	8.6	0.76	0.30	8.3
2.05	17.2	1.18	0.89	16.3
3.08	25.8	1.43	1.69	24.1
4.10	34.3	1.62	2.58	31.7
6.14	51.4	1.75	4.24	47.1
8.17	68.3	1.90	5.77	62.6
10.19	85.3	1.84	7.32	77.9

Table 5. Calculated TA and DMP concentration by computer resolution of ν_3 +Amide II combination band of TA at 35°C

Total concentration (mM)		Computer resolved concentration (mM)		
TA	DMP	mono. TA	TA-DMP	Free DMP
0.50	4.3	0.44	0.09	4.2
1.04	8.5	0.80	0.28	8.2
2.03	17.0	1.27	0.78	16.2
3.04	25.5	1.48	1.52	23.9
4.05	33.9	1.92	2.13	31.8
6.06	50.8	2.03	3.99	46.8
8.07	67.5	2.14	5.56	62.0
10.07	84.3	2.24	7.03	77.2

Table 6. Calculated TA and DMP concentration by computer resolution of ν_3 +Amide II combination band of TA at 45°C

Total concentration (mM)		Computer resolved concentration (mM)		
TA	DMP	mono. TA	TA-DMP	Free DMP
0.50	4.2	0.41	0.14	4.1
1.00	8.4	0.76	0.26	8.1
2.00	16.8	1.27	0.73	16.0
3.00	25.1	1.64	1.34	23.8
4.00	33.5	1.91	2.11	31.4
5.99	50.1	2.36	3.53	46.6
7.97	66.7	2.48	5.06	61.6
9.94	83.2	2.54	6.82	76.4

Table 7. Calculated TA and DMP concentration by computer resolution of ν_3 +Amide II combination band of TA at 55°C

Total concentration (mM)		Computer resolved concentration (mM)		
TA	DMP	mono. TA	TA-DMP	Free DMP
0.50	4.1	0.44	0.10	4.1
0.99	8.3	0.76	0.23	8.1
1.98	16.6	1.31	0.61	16.0
2.97	24.8	1.63	1.27	23.6
3.95	33.1	2.08	1.81	31.3
5.92	49.5	2.47	3.33	46.2
7.87	65.9	2.78	4.60	61.3
9.82	82.2	2.87	6.58	75.6

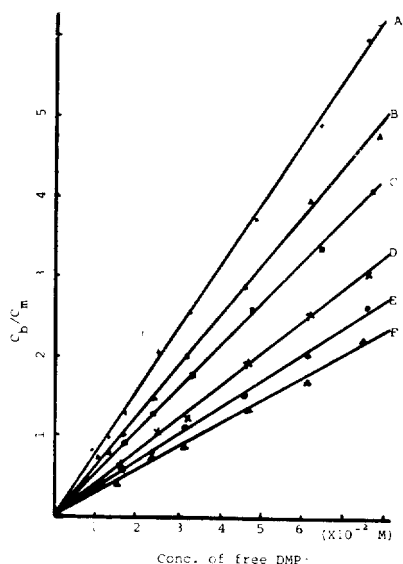


Fig. 6. C_b/C_m vs Conc. of free DMP plot. Slope means equilibrium constant. A; 5°C. B; 15°C. C; 25°C. D; 35°C. E; 45°C. F; 55°C.

의 세기를 나타내는 표준 엔탈피 변화(ΔH°)는 아래의 van't Hoff 식으로부터 $-\text{Rln}K$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시하여 그 접선으로부터 구할 수 있었다.

$$\frac{d(\text{Rln}K)}{d(1/T)} = -\Delta H^\circ \quad (4)$$

Fig. 6의 기울기로부터 구한 평형상수를 사용하여 $\text{Rln}K$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시하면 기울기는 거의 직선이다. 이것은 본 실험의 온도범위(5~55°C)에서는 ΔH° 는 일정하다는 것을 의미하며 따라서 다음의 식(7)로부터 실험오차 범위내에서 ΔS° 는 변화가 없음을 알 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

$$\text{R} \ln K = -\Delta H^\circ/T + \Delta S^\circ \quad (7)$$

직선은 최소자승법으로 구하였고, 기울기로부터 ΔH° 그리고 접점으로부터 ΔS° 를 구하여, 그 결과를 Table 8에 수록하였다.

4. 결 론

TA 단위체와 TA-DMP 1 : 1 복합체의 ν_3+

Table 8. Spectroscopic Thermodynamic Parameters for the Hydrogen Bonding of TA and DMP

	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
K	78.0	61.5	50.0	41.5	34.5	30.0
ΔG° (kJmol ⁻¹)	-10.1	-9.9	-9.8	-9.6	-9.4	-9.3
ΔH° (kJmol ⁻¹)	-14.6 ± 0.7*					
ΔS° (Jmol ⁻¹ deg ⁻¹)	-16.2 ± 2.2*					

* 95% confidential interval.

Amide II 조합체의 형태는 Lorentzian 이나 Gaussian 단일형태로 볼수 없고, 본 실험에서 사용한 바와 같이 이 두개의 피크의 형태로 보아야만 정확히 스펙트럼을 분해할 수 있다. 또한 이러한 수소결합에 관한 근적외선 분광법 연구에 있어서는 흡광도에 의해 정량하는 것 보다 면적에 의해 계산하는 것이 더욱 편리하며, 본 실험에서 구한 바와 같이 온도 변화에 의해서나 또는 수소결합에 의해서도 몰당 면적에는 별다른 변화를 보이지 않는다.

TA-DMP 간의 수소결합 에너지는 -14.6 kJ mol⁻¹로 Spencer 등⁴이 구한 Acetamide-DMA 1 : 2 복합체의 6.7 kcal mol⁻¹(28.0 kJmol⁻¹, 1 : 1 복합체는 이 값의 약 1/1.8로 -15.6kJ.mol⁻¹참고문헌4)와 비교해 보면 약간 적은 값으로, 이는 C=O가 C=S 보다 N-H의 수소주체역활을 크게 만든다는 것을 의미한다.

또한 Choi 등²⁷의 TA-DMF 간의 수소결합 연구 결과와 비교해보면 Table 9에서 보는 바와 같이 TA-DMP간의 수소결합에너지 보다 약간 낮은 값을 갖는 것을 볼 수 있으며, 이는 DMP의 C=O에 결합된 에틸기가 전자방출 효과가 있어 더 강한 수소결합을 하는 것으로 추정된다. ΔS° 의 값을 비교해 보면 TA-DMP가 더 낮은 값을 갖는데 이는 DMP가 더 큰 구조를 갖고 있어 수소결합시 회전운동에 더 많은 제한을 받기 때문인 것으로 추정된다.

물의 O-H...O 간의 수소결합의 세기에 대해서는 많은 연구가 이루어졌으나, 그 값은 Table 9에서 보는 바와 같이 많은 편차가 있다. 그러나

Table 9. Thermodynamic parameters for the hydrogen bonding of TA-DMP and TA-DMF at 25°C

Parameter	TA-DMP	TA-DMF ²⁷	Water
ΔH° (kJmol ⁻¹)	-14.6	-13.4	-11.1 ²⁴ , -11.7 ²⁵ , -14.3 ²⁶
ΔS° (Jmol ⁻¹ deg ⁻¹)	-16.2	-10.6	
ΔG° (kJmol ⁻¹)	-9.8	-10.1	

물의 수소 결합의 세기는 대략 -11.1 kJmol⁻¹에서 -14.3 kJmol⁻¹ 범위로 TA-DMP 간의 수소 결합의 세기보다 적은 것을 알수 있다^{25,27}.

본 연구는 문교부의 연구비 지원으로 수행되었음에 이에 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

- O. D. Bonner and Y. S. Choi, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1723 (1974).
- O. D. Bonner and Y. S. Choi, *ibid.*, **78**, 1727 (1974)
- O. D. Bonner and Y. S. Choi, *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1975 (1975).
- J. N. Spencer et al, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1236 (1981).
- J. N. Spencer et al, *Can. J. Chem.*, **58**, 1372 (1980).
- J. E. Del Bene, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 1387 (1978).
- A. Johansson, P. Kolkman, S. Rothenberg and J. Mckelvey, *ibid.*, **96**, 3794 (1974).
- A. Johansson and P. A. Kollmann, *ibid.*, **94**, 61 96 (1972).
- T. Otterson, *J. Mol. struct.*, **26**, 365 (1975).
- T. Otterson and H. H. Jensen, *ibid.*, **26**, 375 (1975).
- T. Otterson and H. H. Jensen, *ibid.*, **28**, 223 (1975).
- T. H. Lilley et al, *J. C. S. Faraday I*, **76**, 906 (1980).
- L. L. Gram and C. Y. Chang, *J. Phys. Chem.*, **75**, 776 (1971), 784 (1971).
- D. J. Gardiner, A. J. Lees and B. P. Straughan, *J. Mol. Struct.*, **53**, 15 (1979).
- A. V. Iogansen, G. A. Kurkchi and L. A. Dementjeva, *ibid.*, **35**, 101 (1976).
- E. Gentric et al., *Tetrahedron Letter*, **18**, 251-254 (1977).
- P. J. F. Griffiths and G. D. Morgan, *Spectrochim. Acta.*, **28A** 1899 (1972).
- T. Gramstad and J. Sandstrom, *ibid.*, **25A** 31 (1969).
- P. Vinkler, W. Walter and G. Keresztury, *ibid.*, **36A**, 935 (1980).
- S. E. Krikorian and Mina Mahpour, *ibid.*, **29A**, 1233 (1973).
- S. E. Krikorian, T. A. Andrea and M. Mahpour, *ibid.*, **32A**, 1477 (1976).
- J. Pitha and R. N. Jones, *Can. J. Chem.*, **44**, 3031 (1966).
- T. Kato, S. Hyodo and T. Fujiyama, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1010 (1978).
- O. D. Bonner and G. B. Woolsey, *J. Phys. Chem.*, **72**, 899 (1968).
- G. Scatchard, G. M. Kavanagh and L. B. Ticknor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3715 (1952).
- G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1546 (1965).
- Y. D. Huh, Y. S. Choi, and O. D. Bonner, *Spectrochim. Acta.*, **41A**, September 1985.