

CCl₄ 중에서 Thioacetamide와 N, N-Dimethylacetamide 사이의 수소 결합에 관한 분광학적인 연구

李康鳳 · 金秉哲 · 尹昌柱* · O. D. Bonner** · 崔永翔†

고려대학교 이과대학 화학과

*성심여자대학 화학과

**University of South Carolina, U. S. A.

(1986. 7. 11 접수)

Near-IR Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bonding between Thioacetamide and N, N-Dimethylacetamide in CCl₄

Kang Bong Lee, Byung-Chul Kim, Chang-ju Yun*,

O. D. Bonner**, and Young-Sang Choi†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

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

**Department of Chemistry, University of South Carolina, Columbia, SC 29208, U. S. A.

(Received July 11, 1986)

요 약. Thioacetamide(TA)-CCl₄와 TA-N, N-Dimethylacetamide(DMA)-CCl₄ 용액에서 TA의 $\nu_3 + \text{Amide II}$ 조합띠의 근적외선 스펙트럼을 5°~55°C에서 얻었다. 삼성분계에서 이 조합띠는 단위체 TA, 1:1 TA-DMA 및 1:2 TA-DMA 성분으로 나타나지만, 묽은 용액에서는 단위체 TA와 1:1 복합체만이 나타나며 이를 컴퓨터를 사용해서 각 띠의 형태를 Lorentzian-Gaussian 곱의 함수로 보아 분리하였다. 농도 및 온도에 따른 스펙트럼을 분석하여 1:1 복합체에 대한 평형상수와 열역학적 피라미터들을 구했으며, ΔH° 는 $-14.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이었고 ΔS° 는 $-15.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 이었다.

ABSTRACT. Spectra for the $\nu_3 + \text{Amide II}$ combination band of thioacetamide(TA) were obtained in carbon tetrachloride solutions and in very dilute solutions of TA-N, N-dimethylacetamide(DMA) in carbon tetrachloride in the range of 5~55°C. The combination band in the three component system can be resolved into components due to monomeric TA, 1:1 TA-DMA complex and 1:2 TA-DMA complex. In the dilute solutions the experimental spectrum was resolved by using the computer into its two Lorentzian-Gaussian product components which have been identified with the monomeric TA and the 1:1 complex. The equilibrium constants and thermodynamic parameters of 1:1 complex were determined by analysis of concentration and temperature dependent spectra. The ΔH° and ΔS° for the 1:1 complex were $-14.4 \text{ KJ mol}^{-1}$ and $-15.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, respectively.

1. 서 론

아미드-아미드 및 아미드-물 사이의 수소결합에 대한 연구는 단백질의 구조 및 안정성을 설

명하는데 중요한 기본 자료가 된다. 수용액과 유기 용매속에서 간단한 아미드 화합물이 이루는 수소결합의 세기에 관하여 여러가지 실험적 방법과¹⁻⁹ 이론적인 방법으로¹⁰⁻¹⁶ 많은 연구 결과

들이 발표되었다. 그러나 여러가지 실험상의 제약들 때문에 묽은 용액에서 수소 결합의 세기를 직접 측정하기는 쉬운 일이 아니다.

아미드의 C=O기가 C=S기로 치환된 티오아미드 화합물의 경우 자체회합에 대한 결과는 어느정도 발표 되었으며^{17~19} 이들에게에 대한 수소결합의 세기는 본 연구실에서 thioacetamide(TA) 와 N,N-dimethylformamide(DMF) 및 N,N-dimethylpropionamide(DMP) 사이의 수소결합에 대한 열역학적인 자료를 최근에 발표한 바 있다.^{20~21} 수소주개(hydrogen donor)로서 TA는 자체회합이 매우 약한 물질이며, disubstituted amide는 수소주개의 역할을 할수 없고 수소받개(hydrogen acceptor)로서 작용하기 때문에 수소결합의 세기를 측정할 수 있는 이상적인 계로 생각된다.

여러가지 방법 중에서 Near-IR 에서 나타나는 $\nu_3 + \text{Amide II combination band}$ 를 조사하여 정량적인 자료를 얻을 때의 장점에 대해서는 이미 발표한 바 있다.^{20~21} 따라서 본 연구에서는 같은 방법으로 불활성 용매인 CCl₄ 속에서 TA-N,N-dimethylacetamide(DMA) 계에 대한 연구로부터 수소결합에 미치는 알킬기의 영향을 정량적으로 조사하였다.

2. 실험

(i) 시약 및 시료용액. TA는 Merck GR 급을 실온에서 24시간 동안 감압하에 건조하여 사용하였다. DMA는 Junsei GR 급을 4Å molecular sieves를 첨가하여 24시간동안 방치하여 일차 탈수한 후 감압 증류하여 사용하였으며, 사염화탄소는 Merck GR 급을 3Å molecular sieves를 넣어 탈수한 후 직접 사용하였다.

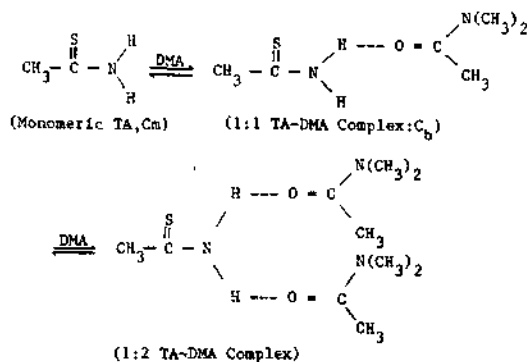
시료 용액은 2M TA의 DMA 용액을 만들어 놓고 100ml의 사염화탄소에 0.05~0.6ml를 첨가하여 제조 하였다. 이와같이 묽은 용액에서는 1:2 TA-DMA 복합체는 거의 형성되지 않음을 확인 하였으며 온도 및 농도 변화에 따른 부피변화를 전과 같이 보정하였다.

(ii) 기기. 근적외선 스펙트럼 측정기기로는 Cary Model 17DX(Varian Co.)를 사용하였으

며 온도조절 장치로는 polyscience사 제품인 polytemp 항온 순환조를($\pm 0.1^\circ\text{C}$) 사용하였다. 측정용기는 2,5 및 10cm의 근적외선용 원통형 셀을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

CCl₄ 속에서 TA와 DMA 사이의 수소결합은 다음과 같이 두 단계로 생각할 수 있다.



TA-DMA-CCl₄ 계에서 선택된 $\nu_3 + \text{Amide II}$ 조합띠의 경우 단위체 TA는 1965nm, 1:1 TA-DMA 복합체는 1970nm 그리고 1:2 TA-DMA 복합체는 2000nm에서 흡수띠가 나타난다. 그러나 TA의 농도가 대단히 묽은 CCl₄ 용액에서는 1:2 복합체를 거의 이루지 않기 때문에 단위체 TA와 1:1 복합체 사이의 상호 평형만을 고려하여 열역학적 자료를 얻었다.

단위체 TA와 1:1 복합체의 흡수띠는 서로 겹쳐서 나타나므로 이들 각각의 양을 단순히 각 파장에서의 흡광도만을 측정하여 얻을 수는 없다. 따라서 이 복합띠를 정확한 방법으로 분리할 필요가 있는데 흡수띠의 성격에 따라 Lorentzian, Gaussian 또는 Lorentzian-Gaussian 곡의 형태로 분리한다. 본 실험에서는 각 흡수띠의 형태를 식 (1)과 같이 Lorentzian-Gaussian의 곡의 함수로 보아 혼합흡수띠를 개개의 흡수띠로 컴퓨터 분해하였을때 좋은 결과를 얻었다.

$$A(\nu)_p = X_1^2 [1 + X_3^2 (\nu - X_2)^2]^{-1} \exp[-X_4^2 (\nu - X_2)^2] \quad (1)$$

여기서 $A(\nu)_p$ 는 파장 ν 에서의 흡광도, X_1 은 λ_{max} 에서의 흡광도, X_2 는 흡수극대파장(λ_{max}), X_3 는 Lorentzian성 반띠너비(Half band width)

의 역수, X_4 는 $\sqrt{\ln^2/bg}$ 로서 Gaussian 성 반파 나비(bg)의 역수, 그리고 Lorentzian-Gaussian 비는 $X_3/(X_3+X_4)$ 로 표시한다. 컴퓨터에 의한 스펙트럼의 분해를 위해서는 비선형 최소자승법을 사용했으며 자세한 내용은 이미 발표되었다.

근적외선 스펙트럼을 분해하여 단위체 및 복합체의 농도를 계산하는 과정에서 몰당 흡광계수 대신에 몰당 면적을 사용하였다. 왜냐하면 TA와 CCl_4 의 이성분계에 대한 실험에서 흡광계수는 온도 뿐만 아니라 수소결합의 정도에 따라 변하지만, TA 1 분자당 근적외선의 흡수량은 이들 요인에 무관하게 일정함을 보였으므로^{20,21} 본 연구에서도 같은 계에 대해서 이미 얻은 단위체 TA의 몰당 면적의 값 20.4를 사용하여 농도를 계산하였다.

TA-DMA- CCl_4 계에서 TA의 농도 변화에 따른 $\nu_3 + \text{Amide II}$ 조합띠를 Fig. 1에 나타냈다. 여기서 점들은 실험 값들이며 선들은 컴퓨터 분해로 얻는 단위체 TA, 1:1 복합체 및 계산된 전체 흡수띠를 표시하는데 Lorentzian-Gaussian 곡으로 분해 했을 때 계산값과 실험값이 매우 잘 일치함을 보여준다. 한편 일정 농도의 시료용액에 대하여 온도변화에 따른 흡수띠의 변화를 Fig. 2에 나타냈다.

Fig. 1에서는 예상한대로 TA의 농도가 증가할수록 단위체 TA는 줄어들고 반면에 1:1 복합체의 양은 증가함을 보여 주고 있으며, Fig. 2에서는 온도가 증가할수록 단위체 TA의 농도가 증가함을 알 수 있다. 1:2 복합체가 형성되지 않은 묽은 용액에서 분해하여 얻은 단위체 TA와 1:1 복합체 사이의 평형상수를 다음과 같이 몰농도로 나타낼 수 있다.

$$C_b/C_m = K \cdot C_d \quad (2)$$

여기서 C_b 는 1:1 복합체의 몰농도이며, C_m 은 단위체 TA의 몰농도이고, C_d 는 DMA의 단위체 몰농도로서 DMA의 총 농도에서 1:1 복합체의 농도를 빼준 값이다. 위 식에서 몰농도를 활동도로 표시해야 하나 측정된 농도 범위가 매우 묽은 용액이므로 활동도 계수를 1로 보아 그대로 몰농도를 사용하였다.

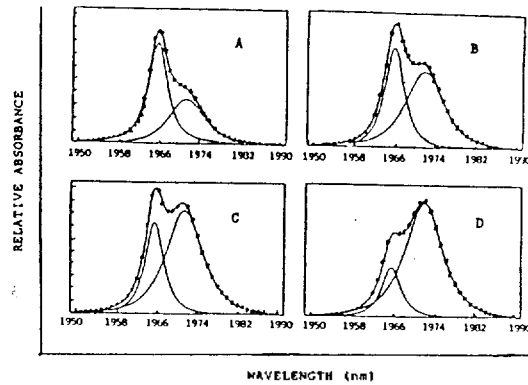


Fig. 1. Concentration dependence of the area of monomeric TA and 1:1 complex TA in TA-DMA- CCl_4 solution at 25°C. A. 0.1% TA solution; B. 0.2% TA solution; C. 0.3% TA solution; D. 0.6% TA solution.

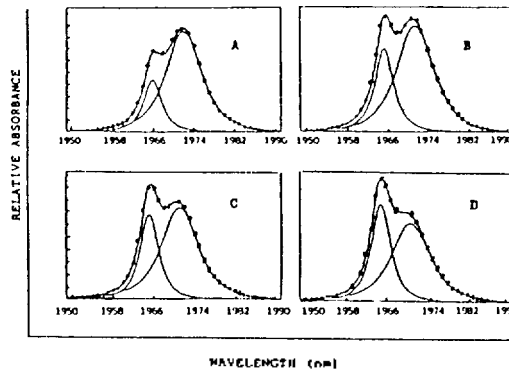


Fig. 2. Temperature dependence of the area of monomeric TA and 1:1 complex TA of 0.4% TA solution in CCl_4 . A. 5°C; B. 25°C; C. 35°C; D. 55°C.

각 시료 용액의 스펙트럼으로부터 구한 단위체 TA 및 1:1 복합체의 계산된 농도를 온도별로 Table 1~6에 나타냈다. Fig. 3은 식 (2)에서 C_d 에 대해 C_b/C_m 을 도식한 것이며, 기울기로부터 평형상수 K 를 구하였다.

TA와 DMA 사이의 수소결합의 세기를 나타내는 표준 엔탈피 변화(ΔH°)는 vant't Hoff 식으로부터 얻었다.

$$\frac{d((R \ln K))}{d(1/T)} = -\Delta H^\circ \quad (3)$$

Fig. 4는 $R \ln K$ 를 $1/T$ 에 대해서 그린 것으로 그 기울기로부터 ΔH° 를 구했으며 ΔG° 와 ΔS° 는 아래식으로 각각 구하여 Table 7에 나

Table 1. Calculated TA and DMA concentrations by computer resolution of ν_3 +amide II combination band of TA at 5°C

Computer resolved concentration (mM)		
mono TA	TA-DMA	free DMA
0.72	0.21	4.50
0.99	0.63	8.80
1.12	1.11	13.70
1.38	1.78	17.40
1.46	2.58	21.41
1.55	3.08	25.70
1.39	3.54	34.80

Table 2. Calculated TA and DMA concentrations by computer resolution of ν_3 +amide II combination band of TA at 15°C

Computer resolved concentration (mM)		
mono TA	TA-DMA	free DMA
0.76	0.22	4.50
1.03	0.60	8.80
1.21	1.05	13.40
1.55	1.70	17.20
1.67	2.65	21.00
1.83	3.06	25.40
1.63	3.65	34.20

Table 3. Calculated TA and DMA concentrations by computer resolution of ν_3 +amide II combination band of TA at 25°C

Computer resolved concentration (mM)		
mono TA	TA-DMA	free DMA
0.78	0.21	4.40
1.07	0.45	8.90
1.23	0.81	13.30
2.00	1.68	17.00
2.08	2.23	21.20
2.19	3.00	25.10
2.41	4.22	33.20

Table 4. Calculated TA and DMA concentrations by computer resolution of ν_3 +amide II combination band of TA at 35°C

Computer resolved concentration (mM)		
mono TA	TA-DMA	free DMA
1.00	0.16	4.50
1.10	0.39	8.90
1.60	0.75	13.20
2.01	1.39	17.20
2.14	2.01	21.20
2.57	2.72	25.00
2.70	4.02	33.00

Table 5. Calculated TA and DMA concentrations by computer resolution of ν_3 +amide II combination band of TA at 45°C

Computer resolved concentration (mM)		
mono TA	TA-DMA	free DMA
1.01	0.14	4.40
1.00	0.35	8.70
1.69	0.69	13.10
2.05	1.35	17.10
2.60	1.90	20.90
2.86	2.69	24.70
3.35	3.69	32.80

Table 6. Calculated TA and DMA concentrations by computer resolution of ν_3 +amide II combination band of TA at 55°C

Computer resolved concentration (mM)		
mono TA	TA-DMA	free DMA
1.13	0.12	4.10
1.25	0.30	8.70
1.70	0.68	13.10
2.15	1.10	17.20
2.71	1.82	20.60
2.89	2.37	24.70
3.41	3.27	32.80

타냈다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4)$$

$$R \ln K = -\Delta H^\circ / T + \Delta S^\circ \quad (5)$$

본 실험의 온도범위 (5~55°C)에서는 ΔH° 와

ΔS° 는 실험 오차내에서 변화가 없음을 알 수 있으며 이들 계산된 열역학적 자료와 이미 구한 TA-DMF 및 TA-DMP 계에 대한 값들을 Table 8에 모았다.

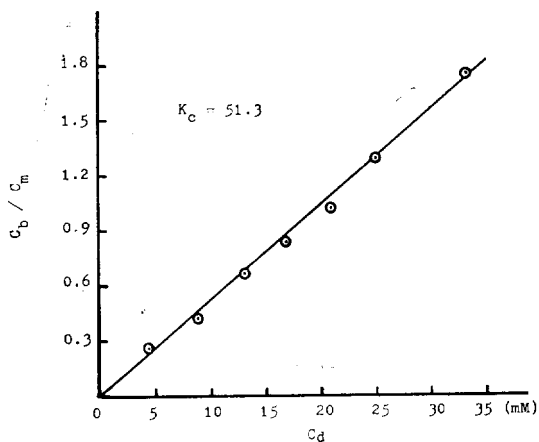
Table 7. Spectroscopic thermodynamic parameters for the hydrogen bonding between TA and DMA in CCl₄

	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
<i>K</i>	75.6	65.4	51.3	42.1	36.3	30.1
ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	-10.1	-9.9	-9.8	-9.6	-9.4	-9.3
ΔH° (kJ·mol ⁻¹)				-14.4		
ΔS° (J·mol ⁻¹ deg ⁻¹)				-15.6		

Table 8. Thermodynamic parameters for the hydrogen bonding of TA-DMF, TA-DMA, and TA-DMP at 25°C

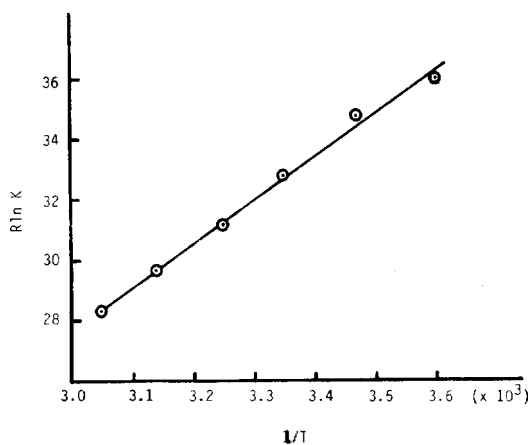
parameters	TA-DMF ^a	TA-DMA ^a	TA-DMP ^b
ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	-14.2	-15.3	-15.4
ΔS° (J·mol ⁻¹ deg ⁻¹)	5.58	0.76	0.37
ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	-15.8	-15.5	-15.5

^a reference 20. ^b reference 21.

Fig. 3. A plot of C_b/C_m vs C_d (concentration of free DMA) at 25°C.

TA-DMA 사이의 수소결합 에너지는 -14.4 kJ·mol⁻¹로서 Spencer¹ 등이 구한 acetamide-DMA 사이의 1:1 복합체의 결합에너지 -15.6 kJ·mol⁻¹ 보다 약간 작은 값이다. 이것은 C=O가 C=S로 바뀔 때 수소주개 역할이 작아졌기 때문이라 생각된다.

TA-DMA 계와 비교하면 TA-DMA 계가 약 1 kJ 만큼 더 강한 수소결합을 이루는데 이는 카르보닐기에 알킬기가 치환되면 카르보닐기에 전하밀도를 증가시켜 더 강한 수소결합을 이룬다는 이론적인 계산결과^{10~13}는 물론 아마이드-아

Fig. 4. A plot of $R \ln K$ vs $1/T$ for TA with DMA.

미드 수소결합에 대한 Raman 분광학적인 결과²²와도 잘 일치한다.

한편 TA-DMP 계와 TA-DMA 계를 비교해 볼 때 단순히 알킬기 전자방출 효과만을 고려한다면 TA-DMP 계가 약 1kJ 만큼 큰 ΔH° 값을 가질 것으로 기대할 수 있으나 약간만이 클 뿐이다. 이는 알킬기의 전자방출 효과는 크지만 큰 알킬기에 의한 입체적인 장애요인도 무시할 수 없음을 보여 준다.

ΔS° 값을 비교해 보면 TA-DMF > TA-DMA > TA-DMP 순으로 작아진다. 이는 DMP가 더 큰 구조를 갖고 있어 수소결합을 이룰 때 회전운동에 더 큰 제한을 받기 때문이라 추정된다.

4. 결 론

TA의 ν_3 +Amide II 조합띠를 Lorentzian과 Gaussian의 곱의 형태로 스펙트럼을 정확히 분해할 수 있으며 흡광도에 의해 정량하는 것보다 몰당 면적에 의해 수소결합에 따른 열역학적 자료를 얻음이 편리함을 알았다. 아마이드의 C=O

기에 알킬기가 치환되었을때 수소결합의 세기에 미치는 영향을 정량적으로 고찰할 수 있었으며, 이 실험방법은 다른 방법에 의해서 얻기 힘든 묽은 용액에서의 수소 결합의 세기를 직접 측정할 수 있는 장점이 있어 다른 계에 대해서도 많이 적용할 수 있으리라 기대된다.

본 연구는 문교부의 기초과학 육성연구비 지원으로 수행되었음에 이에 감사하는 바이다.

인용문헌

1. J.N. Spencer, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1236 (1981).
2. J.N. Spencer *et al*, *Can. J. Chem.*, **58**, 1372 (1980).
3. J.N. Spencer *et al* *J. Phys. Chem.*, **82**, 563 (1978).
4. O.D. Bonner and Y.S. Choi, *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1975 (1975).
5. T. Ottersen and H.H. Jensen, *J. Molec. Struct.*, **28**, 223 (1975).
6. T.H. Lilley *et al*, *J.C.S. Faraday I*, **76**, 906 (1980).
7. L.L. Graham and C.Y. Chang, *J. Phys. Chem.*, **75**, 776 (1971).
8. L.L. Graham and C.Y. Chang, *ibid*, **75**, 776, 784 (1971).
9. D.J. Gardiner and A.J. Lees and B.P. Straughan, *J. Molec. Struct.*, **53**, 15 (1979).
10. J.E. Del Bene, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1387 (1978).
11. J.E. Del Bene, *ibid*, **100**, 1395 (1978).
12. A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg and J. McKelvey, *ibid*, **96**, 3794 (1974).
13. A. Johansson and P.A. Kollman, *ibid*, **94**, 6196 (1972).
14. T. Ottersen, *J. Molec. Struct.*, **26**, 365 (1975).
15. T. Ottersen and H.H. Jensen, *ibid*, **26**, 375 (1975).
16. P.J. Rossky and M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1913 (1979).
17. E. Gentric *et al*, *Tetrahedron Letter*, **18**, 251 (1977).
18. P.J.F. Griffiths and G.D. Morgan, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 1899 (1972).
19. T. Gramstad and J. Sandstrom, *ibid*, **25A**, 31 (1969).
20. Y.S. Choi, Y.D. Huh and O.D. Bonner, *Spectrochim. Acta*, **41A**, 1127 (1985).
21. Y.S. Choi, *et al*, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 599 (1985).
22. J.A. Yu and Y.S. Choi, *ibid*, **27**, 399 (1983).