

## 리간드 N-Benzylisonitrosoacetylacetone Imine 의 구조

李炳倬<sup>†</sup> · 吳岱鑾\* · 李興洛\*

<sup>†</sup>경북대학교 공과대학 재료공학과

\*경북대학교 화학과

(1988. 1. 6 접수)

## The Structure of Ligand, N-benzylisonitrosoacetylacetone Imine

Byung Kyo Lee<sup>†</sup>, Dae Sub O\*, and Heung Lark Lee\*

<sup>†</sup>Department of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University,

\*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received January 6, 1986)

**요약.** 이미 합성된 N-benzylisonitrosoacetylacetone imine<sup>1</sup>의 유기용매내에서의 구조변화를 측정하기 위하여 여러가지 유기용매에서의 핵자기공명스펙트럼 및 Carbon-13 핵자기공명 DEPT 스펙트럼 등의 분광학적인 자료를 이용하였다. 그 결과 이 시약은 monoxime 의 일종으로 용매 중에서 *syn*-형과 *anti*-형의 기하이성질체가 공존하고 있으며 각각이 토우토메리현상을 일으키고 있다.

**ABSTRACT.** In order to study the changes for the structure of N-benzylisonitrosoacetylacetone imine synthesized already in organic solution, nmr and carbon-13nmr DEPT spectra of the this reagent have been studied. Based on the present studies, it is suggested that this reagent is monoxime having *syn*- and *anti*- form isomers and has tautomers in solution respectively.

### 서론

$\alpha$ -Isonitroso- $\beta$ -diketone 류의 한가지인 Isonitrosoacetylacetone ( $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ , 이하 H-IAA 로 줄임)은 1902년 Wolff 등<sup>2,3</sup>이 처음 합성한 이래 이 시약의 금속착물에 대한 연구<sup>4-10</sup>와 그의 분석화학적 응용에 대한 연구<sup>3</sup>가 보고되어 왔다. 그러나,  $\alpha$ -Isonitroso- $\beta$ -diketone imine 류는  $\alpha$ -Isonitroso- $\beta$ -diketone 류와 같이 monoxime 의 일종으로 여러가지 금속과 착물을 잘 만드므로<sup>5-13</sup> 분석시약으로 활용될 가치가 충분히 있다.

본 연구에서는  $\alpha$ -Isonitroso- $\beta$ -diketone imine 유도체의 하나인 N-benzylisonitrosoacetylac-

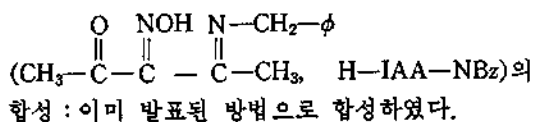
tone imine ( $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{N}-\text{CH}_2-\phi}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ , 이하 H-IAA-NBz)을 이미 발표된 합성법<sup>1</sup>으로 합성하고 원소분석, 적외선흡수스펙트럼, 핵자기공명스펙트럼, Carbon-13 핵자기공명스펙트럼 및 질량스펙트럼 등으로 그 구조를 확인하였다. 그리고 여러가지 유기용매에서의 핵자기공명스펙트럼과 Carbon-13 핵자기공명 DEPT (Distortion Enhancement by Polarization Transfer) 스펙트럼 등의 분광학적인 자료를 써서 이 시약의 유기용매내에서의 분자구조변화를 구명하였다.

### 실험

**시약 및 기기.** 시약은 모두 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 사용한 기기로서

원소분석(C, H, N)에는 Hewlett-pachard, HP-185B, C. H. N. Analyzer, 적외선 흡수스펙트럼(KBr pellet 법을 씌)은 Backman, IR 4250, spectrophotometer, 핵자기공명스펙트럼(용매로  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6$  및  $\text{acetone}-d_6$  를 씌)은 Bruker, WP 80SY 및 AM200, spectrophotometer, Carbon-13 핵자기공명스펙트럼과 Carbon-13 핵자기공명 DEPT 스펙트럼은 Bruker, AM 200, spectrophotometer, 질량스펙트럼은 Hewlett-pachard ELCOMP, HP-985, Mass spectrometer 및 melting point는 Gallen Kamp, 4302F, melting point apparatus로 측정하였다.

N-benzylisnitrosoacetylacetone Imine



### 결과 및 고찰

**N-benzylisnitrosoacetylacetone Imine(H-IAA-NBz) 합성.**

H-IAA-NBz의 합성결과는 원소분석, 적외선 스펙트럼, 핵자기공명스펙트럼 및 질량스펙트럼 등의 자료가 이미 발표된 연구<sup>1</sup>와 잘 일치하였다. 본 연구에서는 이 시약의 구조해석을 목적으로 하고 있으므로 이미 발표된 연구<sup>1</sup>에서 취급하지 않은 구조해석 부분만을 제시하고자 한다.

먼저 적외선흡수스펙트럼은 Fig.1과 Table 1에 나타낸 바와 같이 파수  $2500\text{cm}^{-1}$  부근과  $1800\text{cm}^{-1}$  부근에 나타나는 broad 한 띠는 매우 특징적인 띠이다.  $2500\text{cm}^{-1}$  부근의 broad 한 띠는

O-H의 강한 수소결합 때문에 나타나는 신축진동이며,  $1850\text{cm}^{-1}$  부근의 broad 한 띠는 O-H의 강한 수소결합 때문에 나타나는 굽힘진동(bending vibration)에 의한 흡수띠로 추정된다<sup>21,22</sup>. Table 1로부터 알 수 있는 바와 같이 H-IAA, H-IAA-NBz 및 H-IBA는 C-H기(aromatic 및 aliphatic), C=O기, C=N기 및 N-O기의 신축진동이 예상되는 파수에 잘 나타나고 있다<sup>14,18-20</sup>. 그러나 H-IAA-NBz 스펙트럼에는  $2599\text{cm}^{-1}$ 와  $1850\text{cm}^{-1}$ 에 broad 한 띠가 특징적으로 나타나고 있지만 H-IAA 및 H-IBA의 스펙트럼에는 이 위치에 아무런 흡수띠가 없다. 이것은 Freeman 등<sup>22,23</sup>이 Salicylidene-O-methoxyaniline, Salicylidene-O-hydroxyaniline 및 Salicylidene-O-hydroxybenzylamine 등의 분자내 수소결합을 분광학적인 방법으로 연구하여 분자내에서 O-H...N=C의 수소결합이 일어나므로서 6-membered ring의 conjugate chelate가 형성될 때에 O-H기의 신축진동의 흡광이  $3300\text{cm}^{-1}$ 에서  $2300\text{cm}^{-1}$ 로 이동한다고 제안한 결과와 잘 일치하고 있다. 곧  $2500\text{cm}^{-1}$ 의 broad 한 띠는 O-H기의 분자내 수소결합 때문에 O-H기의 신축진동이 훨씬 낮은 에너지장으로 이동한 현상이다<sup>21,22,24-26</sup>. 또한  $1850\text{cm}^{-1}$ 의 broad 한 띠는 O-H기의 굽힘진동현상으로 본다. 이 띠도 Biggotto 등<sup>21,22</sup>, Blinc 등<sup>28</sup> 및 Bruger 등<sup>29</sup>이 nickel dimethylglyoximate의 구조를 밝히는 연구에서 O-H 굽힘진동의 띠가  $2000\sim 1750\text{cm}^{-1}$ 이 나타난다고 제안한 연구결과와 잘 일치하고 있다.

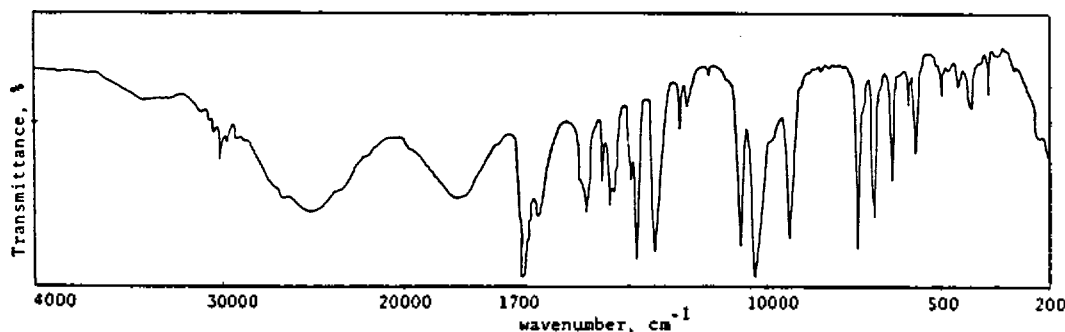


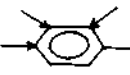

Fig.1. FT Infrared spectrum of N-benzylisnitrosoacetylacetone imine (KBr pellet).

Table 1. Important infrared spectral data for isonitrosoacetylacetone (H-IAA), N-benzylisonitrosoacetylacetone imine (H-IAA-NBz) and isonitrosobenzoylacetone (H-IBA). (unit: cm<sup>-1</sup>)

compounds	<sup>ν</sup> C-H (arom)	<sup>ν</sup> C-H (aliph)	<sup>ν</sup> OH	<sup>δ</sup> OH
H-IAA	—	3000 2900	3200	—
H-IAA-NBz	3050	2900	2500br*	1850br*
H-IBA	3050	2900	3400	—

\*br: broad,

Table 2. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectral data for N-benzylisonitrosoacetylacetone imine in CDCl<sub>3</sub> (50.32MHz)

Functional group	ppm	Functional group	ppm
O    -C-	190.26		122.51 128.25 129.71
NOH    -C-	164.92	-CH <sub>2</sub> -	50.11
N-    -C-	151.61	O    -C-CH <sub>3</sub>	22.40
	135.16	N-    -C-CH <sub>3</sub>	16.95

carbon-13 핵자기공명스펙트럼은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 이 스펙트럼은 용매 CDCl<sub>3</sub>에서 측정된 것이므로 주로 *syn*-form의 것이다. H-IAA-NBz의 각 작용기의 carbon-13핵자기공명스펙트럼의 위치는 문헌<sup>30</sup>에 보고된 값과 잘 일치하고 있다.

**N-benzylisonitrosoacetylacetone Imine (H-IAA-NBz)의 용액에서의 구조**

N-benzylisonitrosoacetylacetone Imine(H-IAA-NBz)의 *syn*-형과 *anti*-형 : α-Isonitroso-β-diketone imine 유도체인 H-IAA-NBz은 monoxime으로서 oxime기(=N-O-H)를 가지고 있어 O-H기의 배열위치에 따라 구조 (I)의 (a) 및 (b)와 같이 *syn*-형과 *anti*-형의 기하이성질체가 공존할 수 있다.

구조(I)의 *syn*-형과 *anti*-형을 확인하기 위하여 용매의 종류에 따른 양성자핵자기공명스펙트럼과 carbon-13핵자기공명 DEPT 스펙트럼의 변화를 조사해석하여 용매중에서 H-IAA-NBz의 분자구조를 구명하였다.

양성자핵자기공명스펙트럼 : CDCl<sub>3</sub> 용매에서 측정한 H-IAA-NBz의 양성자핵자기공명스펙트럼인 Fig.2을 살펴보면 4.2 ppm, 2.15 ppm 및 2.05 ppm 위치에 작은 피크들이 나타나 있다.

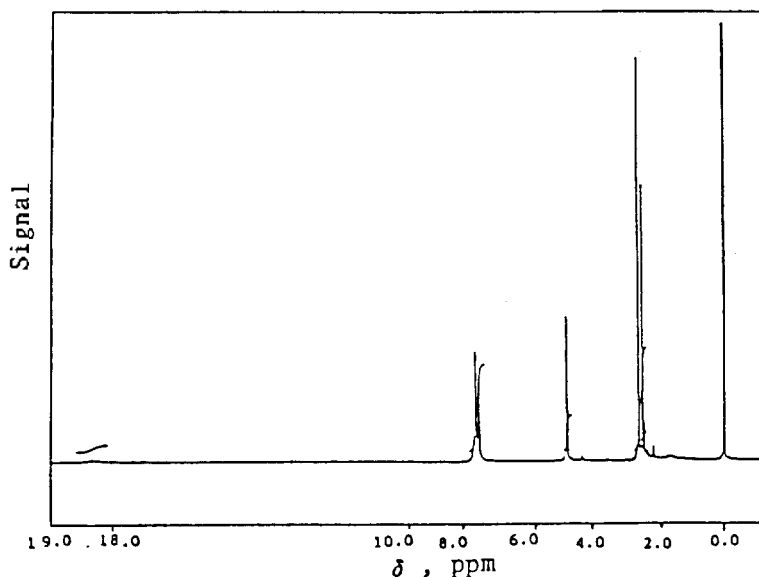


Fig.2. Proton nuclear magnetic resonance spectrum of N-benzylisonitrosoacetylacetone imine in CDCl<sub>3</sub> with TMS as internal standard(200MHz).

Table 3. Proton nuclear magnetic resonance spectral data for N-benzylisonitrosoacetylacetone imine in the various solvent (80MHz) (unit: ppm)

solvent group	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub> +DMSO -d <sub>6</sub> (1 : 1)	CDCl <sub>3</sub> +DMSO -d <sub>6</sub> (99 : 1)	Acetone-d <sub>6</sub>
-OH	15.9	—	—	—	—
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.3 (63)	7.3 (135)	7.3 (48)	7.3 (79)	7.3 (44)
-CH <sub>2</sub> -	4.6 (23) 4.2 (2)	4.65 (19) 4.15 (29)	4.65 (8) 4.15 (10)	4.65 (25) 4.15 (4)	4.8 (3) 4.6 (6) 4.2 (8)
-CH <sub>3</sub>	2.6 (35) 2.4 (40) 2.1 (3)	2.40 (54) 2.15 (28)	2.45 (21) 2.15 (6)	2.45 (30) 2.15 (5)	2.4 (17) 2.2 (43)*
		2.16 (27) 2.05 (51)	2.26 (7) 2.05 (19)	2.26 (40) 2.05 (8)	2.26 (14)

.Arabic figures in the parenthesis are integral value of each peak. \*Impurity of acetone peak.

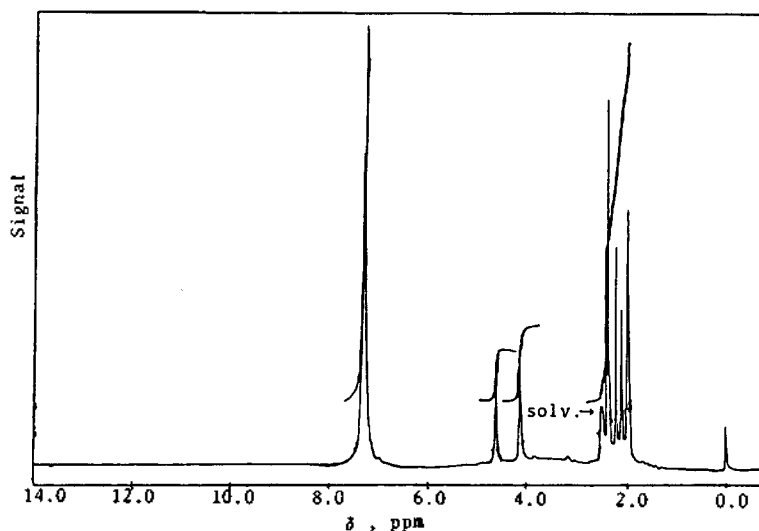
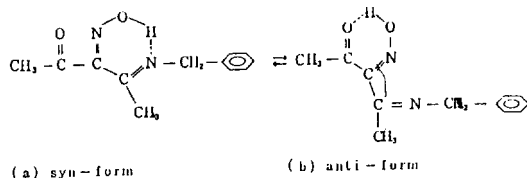


Fig. 3. Proton nuclear magnetic resonance spectrum of N-benzylisonitrosoacetylacetone imine in DMSO-d<sub>6</sub> with TMS as internal standard (80 MHz).

이들 피이크를 assign 하기 위하여 DMSO-d<sub>6</sub> 용매 중에서 양성자핵자기공명스펙트럼을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 이들 스펙트럼을 비교하여 보면 CDCl<sub>3</sub> 용매에서는 4.2 ppm 에 작은

피이크가 나타났으나, DMSO-d<sub>6</sub> 용매에서는 4.2 ppm 에 보다 큰 피이크가 나타났고 2.05 ppm 과 2.15 ppm 의 작은 피이크도 같은 위치에서 피이크의 세기가 훨씬 커졌다. 이것은 H-IAA-NBz 이 용매의 종류에 따라 그 분자구조가 바뀌기 때문인 것으로 추정할 수 있다. 따라서 용매의 종류와 혼합비율을 바꾸어 부피비를 CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>(1 : 1), CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>(99 : 1) 및 acetone-d<sub>6</sub> 등으로 양성자핵자기공명스펙트럼을 그려서 그 데이터를 Table 3에 나타내었다.

Table 3으로부터 알 수 있는 바와 같이 phenyl 기의 피이크의 위치는 7.3ppm 으로 일정하며



(I)

phenyl 기 : methylene 기 : methyl 기의 상대적 인 적분치 비율도  $\text{CDCl}_3$  에서 1 : 0.39 : 1.23,  $\text{DMSO}-d_6$  에서 1 : 0.36 : 1.19,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(1 : 1)$  에서 1 : 0.38 : 1.19,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(99 : 1)$  에서 1 : 0.38 : 1.1 및  $\text{acetone}-d_6$  에서 1 : 0.39 : 1.68(impurity 포함)으로서 이론치인 5 : 2 : 6 즉 1 : 0.4 : 1.2와 거의 일치하여 변하지 않았다. methylene 기와 methyl 기의 피이크는 위치(ppm)와 상대적 적분치가 변하고 있다. 즉 용매가  $\text{DMSO}-d_6$  와  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(1 : 1)$  일 때에는 4.65ppm 과 4.15ppm 에 2 종류의 methylene 기의 피이크가 나타났으며, 2.40 과 2.45, 2.16 과 2.26, 2.16 및 2.05ppm 에 4 종류의 methyl 기 피이크 상대적 적분치 비율이 거의 비슷한 세기로 나타났다. 그러나  $\text{DMSO}-d_6$  의 양을 1%로 감소시키면 2 종류의 methylene 기 피이크 중에서 높은 자장쪽(4.15ppm)의 것이 많이 줄어들며, 4 종류의 methyl 기 피이크 중에서 2.15와 2.05ppm 의 피이크도 많이 줄었다. 순수한  $\text{CDCl}_3$  용매 중에서는 4.15ppm 의 methylene 기의 피이크와 2.15와 2.05ppm 의 methyl 기의 피이크는 거의 0까지 줄어들며, 4.6ppm 에 한개의 methylene 기의 피이크와 2.6 과 2.4ppm 에 2 종류의 methyl 기의 피이크만이 나타났다.

이상 methylene 기와 methyl 기의 피이크 변화로 보아서 H-IAA-NBz 는 그 분자내에 들어있는 monoxime 중의 O-H 기의 배열위치에 따라 *syn*-형과 *anti*-형이 존재한다는 사실(구조(I)의 a 와 b)로서 잘 설명할 수 있다. 곧  $\text{CDCl}_3$  용매 중에서는 구조(I)의 (a) *syn*-형이 지배적으로 많으며,  $\text{DMSO}-d_6$  용매 중에서는 구조(I)의 (b) *anti*-형과 (a) *syn*-형이 비슷한 비율로 존재하고 있음을 뜻한다. 즉 *syn*-형에서는  $\text{=N-O-H} \cdots \text{N-CH}_2\phi$  의 수소결합이 잘 이루어지므로 methylene 기의 피이크가 더 낮은 자장 쪽으로 이동하여 4.6ppm 에 단일 피이크가 나타나게 된다<sup>31-33</sup>. 그러나  $\text{DMSO}-d_6$  는  $\text{CDCl}_3$  에 비하여 dipolemoment 와 dielectric constant ( $\text{CDCl}_3$ :  $\mu=1.15$ ,  $\epsilon=4.806$ ,  $\text{DMSO}$ :  $\mu=3.90$ ,

$\epsilon=46.68$ )가 크므로 *anti*-형의 수소결합이 더 잘 일어나는 것으로 추정된다. 따라서 *anti*-형의 methylene 기는 *syn*-형의 methylene 기 보다 가리움효과가 더 크기 때문에 더 높은 자장 쪽으로 이동하여 4.15ppm 에서 나타난 것으로 생각된다<sup>31, 34-35</sup>.

또한  $\text{acetone}-d_6$  용매에서는  $\text{DMSO}-d_6$  용매에 서와는 달리 4.2ppm 에 1개의 methylene 기의 피이크가 나타났으나, 4.6ppm 의 methylene 기의 피이크는 4.6과 4.8ppm 에서 doublet( $J=4$  Hz)으로 갈라져 나타났다. 이것은  $\text{acetone}-d_6$  용매에서는 *syn*-형이 구조(II)의 (a)와 같이 tautomerization 으로 인하여 생긴  $\text{NH-CH}_2-\phi$  의 NH 기의 영향으로  $-\text{CH}_2-$  기가 doublet 으로 갈라진 것으로 추정된다<sup>8</sup>.

또한 용매의 종류에 따라 phenyl 기, *syn*-형과 *anti*-형의 methylene 기 및 methyl 기 등 피이크의 상대적인 적분치 비율을 보면 용매  $\text{CDCl}_3$  에서는 2.7 : 1 : 3.0,  $\text{DMSO}-d_6$  에서는 2.7 : 1 : 3.1,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(1 : 1)$  에서는 2.6 : 1 : 2.9,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(99 : 1)$  에서는 2.6 : 1 : 2.9 이고,  $\text{acetone}-d_6$  에서는 2.6 : 1 : 4.3 (4.3에는 acetone 의 불순물인 acetone 피이크도 포함되어 있음)으로서 이론치인 2.5 : 1 : 3.6과 거의 일치한다.

이상 용매종류에 따른 양성자핵자기공명스펙트럼의 변화와 이들 스펙트럼의 적분치의 비율로 보아서 H-IAA-NBz 의 분자구조는 위와 같은 용매내에서 *syn*-형과 *anti*-형이 공존하고 있음을 확인할 수 있다. 또 용매의 종류에 따라 변하는 2 종류의 methylene 기 피이크의 적분치로부터 *syn*-형과 *anti*-형의 공존비율을 알 수 있다. 곧 *syn*-형의 공존비율은  $\text{CDCl}_3$  에서 92%,  $\text{DMSO}-d_6$  에서 40%,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(1 : 1)$  에서 44%,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(99 : 1)$  에서 86% 및  $\text{acetone}-d_6$  에서 53%(불순물 아세톤 피이크 포함)이다.

Carbon-13 핵자기공명 DEPT 스펙트럼 : 구조(I) (a) *syn*-형과 (b) *anti*-형을 재확인하기 위하여 용매  $\text{DMSO}-d_6$  와  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6(1 : 1)$

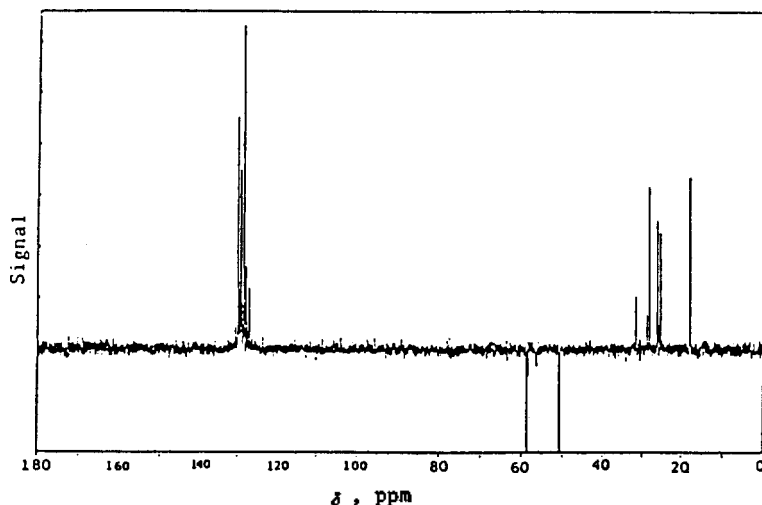


Fig. 4. Carbon-13 nuclear magnetic resonance DEPT spectrum of N-benzylisonitrosoacetylacetone imine in  $\text{CDCl}_3$  and 50%  $\text{DMSO}-d_6$  (or  $\text{DMSO}-d_6$ ) with TMS as internal standard (50.32 MHz).

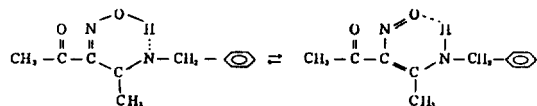
정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 에서 Carbon-13 핵자기공명 DEPT 스펙트럼을 측 있는 바와 같이 H-IAA-NBz 은 순수한 용매  $\text{DMSO}-d_6$  중에서도나  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$  (1 : 1) 중 에서 50.8과 58.6ppm 에 바탕선 아래에 2종류 의 methylene 기의 피이크가 나타났다. 또 126. 79~130.27 ppm 사이에서 바탕선 위에 10개 이 상의 phenyl 기 피이크가, 17.64, 25.16, 25.92 및 27.93 ppm 에 4종류의 methyl 기의 피이크가 나타났다<sup>30</sup>. 이것은 H-IAA-NBz 가 구조 (I)의 (a), (b)와 같은 *syn*-, *anti*-형의 이성질체현상 때문인 것으로 해석된다. 곧 58.5 ppm 에서 바 탕선 아래에 나타난 것은 *syn*-형의 methylene 기의 피이크이며, 51.0 ppm 에서 바탕선 아래에 나타난 피이크는 *anti*-형의 methylene 기의 피 이크이다. 또한 17.64~27.93 ppm 사이에서 바 탕선 위에 4종류의 methyl 기 피이크가 나타난 것은 *syn*-형의 2개 methyl 기와 *anti*-형의 2 개의 methyl 기가 동격이 아니기 때문인 것으로 추정된다<sup>9</sup>. 이상의 결과로 부터 H-IAA-NBz 의 분자구조는 *syn*-형과 *anti*-형의 기하이성질체가  $\text{DMSO}$  용액 중에서 공존하는 것으로 해석할 수 있다.

이상에서 설명한 바와 같이 용매의 종류에 따

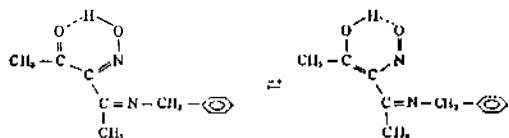
른 H-IAA-NBz 의 양성자핵자기공명스펙트럼의 해석결과와 Carbon-13 핵자기공명 DEPT 스펙 트럼의 해석결과를 종합하여 보면 H-IAA-NBz 은 용매  $\text{DMSO}-d_6$  중에서 *syn*-형과 *anti*-형이 공 존하고 있으며 용매의 종류에 따라서 그 공존비 율이 다르다고 결론지을 수 있다.

N-benzylisonitrosoacetylacetone Imine(H-IAA -NBz)의 토우토메리 현상 : H-IAA-NBz 은 여 러가지 용매 중에서 구조(II)의 (a)와 (b)처럼 *syn*-형과 *anti*-형의 자각이 토우토메리 현상을 나타낼 수 있다<sup>36,37</sup>.

이것은 carbon-13 핵자기공명 DEPT 스펙트럼 의 58.3과 56.0 ppm 에서 바탕선 아래에 주피이 크 보다 세기가 아주 약한 2개의 피이크가 나 타나는 것과 31.32, 28.54, 25.14 및 25.16ppm 에서 바탕선 위에 주피이크 보다 세기가 아주 약한 4개의 피이크가 나타나는 것으로 설명할 수 있다. 곧 바탕선 아래의 2개의 약한 피이크 는 구조(II)에서 나타낸 바와 같이 *syn*-형과 *anti*-형의 토우토메리현상으로 생긴 methylene 기의 피이크이며, 바탕선 위의 4개의 약한 피 이크는 토우토메리현상으로 생긴 methyl 기의 피 이크로 해석된다. 또 126.79~130.27 ppm 사이 에서 바탕선 위에 phenyl 기의 피이크가 10개



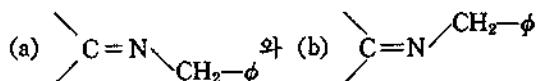
(a) tautomerization of syn-form



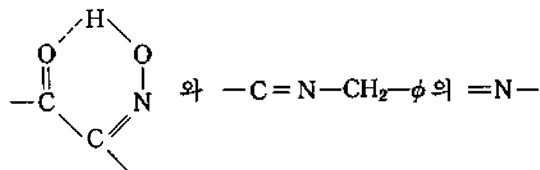
(b) tautomerization of anti-form

(II)

이상 나타난 것도 역시 투우토메리현상 때문인 것으로 생각된다. 그리고 anti-form 에서 예상되는 isomer 로서

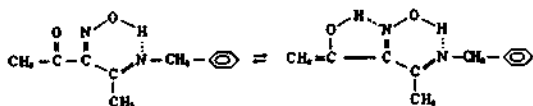


이 있을 것으로 예상된다. 그러나



사이에 complex 가 형성되어야 하고 또한 의들의 bulky 한 group 의 입체적 장애 때문에 (a)와 같은 구조로 되어 있을 것이다.

이 화합물의 투우토메리현상은 구조(III)으로도 나타낼 수 있을 것이다. 그러나 carbon-13 핵자기공명 DEPT 스펙트럼을 보면 CH<sub>2</sub>=기의 피이크로 예상되는 114 ppm 부근에서 바탕선 아래에 아무런 피이크가 나타나지 않으므로 구조(III)과 같은 투우토메리현상은 나타나지 않는 것으로 해석된다.



Another form of N-benzylisonitrosoacetylacetone imine tautomer

(III)

또 이 화합물의 carbon-13 핵자기공명스펙트럼에는 methyl기의 피이크가 바탕선 위에 세게 나타난다. 그러나 이 화합물의 일부분이 투우토

메리현상을 일으키면 methyl기 피이크의 세기가 약하게 되고 약간 낮은 자기장 쪽에 나타나게 되므로 센 피이크와 약한 피이크의 세기로부터 tautomerization 이 일어나는 비율을 계산할 수 있다. 곧 이들 2종류의 methyl기의 피이크 세기의 합은 센 피이크가 25.6, 약한 피이크가 6.1ppm 이므로 이 화합물이 DMSO 용액 중에서 투우토메리현상을 일으키는 비율은 19.2%이다. 그러나 이 화합물의 투우토메리현상은 너무나 복잡하므로 양성자핵자기공명스펙트럼으로서는 투우토머의 비율을 정확하게 측정하기가 어렵다.

인 용 문 헌

1. B.K. Lee, D.S.O and H.L. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, (2), 201, (1986);
2. L. Wolff, P. Bock, G. Lorantz and P. Trappe, *Ann.*, 325, 139 (1902).
3. "Beilstein Handbuch der Organische Chemie", Band I, Edwards Brothers, Inc., Berlin (1944), p.807.
4. U.B. Talwar and B.C. Haldar, *Anal. Chem.*, **38**, 1929 (1966).
5. C. Djordjevic, J. Lewis and R.S. Nyholm, *Chem. Ind.*, 122 (1959).
6. C. Djordjevic, J. Lewis and R.S. Nyholm, *ibid.* 4778 (1962).
7. K.G. Das, D.N. Sen and N. Thankaranjan, *Tetrahedron Lett.*, 869 (1968).
8. A.V. Ablov and V.N. Zubarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1563 (1968).
9. M.J. Lacey, C.C. Patel, J.S. Channon and P.J. Collin, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279 (1970).
10. K.S. Bose, B.C. Sharma and C.C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120 (1973).
11. M.J. Lacey and C.G. Macdonald, *Chem. Comm.*, 1206 (1971).
12. M.H. Lee, D.S.O and K.W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 19 (1978).
13. D.S.O, M.H. Lee, S.H. Kim, J.H. Park and H.W. Lee, *ibid.*, **26**, 31 (1982).
14. P.J. MacCarthy, R.J. Hovey, K. Ueno and A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5820

- (1955).
15. H.F. Holtzclaw, Jr., J.P. Collman and P.M. Alire, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1100 (1958).
  16. R.J. Hovey, J.J. Oconnell and A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3189 (1959).
  17. H.J. Harries, G.P. Parry and J. Burgess, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1941 (1978).
  18. N.J. Patel and B.C. Haldar, *J. Inorg. Chem.*, **29**, 1037 (1967).
  19. U.B. Talwar and B.C. Haldar, *ibid.* **32**, 213 (1970).
  20. S.B. Khatavkar and B.C. Haldar, *J. Ind. Chem. Soc.*, Lv. 14 (1978).
  21. A. Bigotto, G. Costa, V. Galasso and G. De Alti, *Spect. Acta.*, **26** (A), 1939 (1970).
  22. A. Bigotto, V. Galasso and G. De Alti, *ibid.*, **27** (A), 1037 (1967).
  23. H.H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2900 (1961).
  24. M.M. Aly and F.A. EL-SAID, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 287 (1981).
  25. B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2873 (1956).
  26. O. Yamaguchi, T. Sakurai and A. Nakahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4164 (1979).
  27. O.R. Wulf, U. Liddeland and S.B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2287 (1936).
  28. R. Blinc and D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 4536 (1958).
  29. K. Brugger, I. Ruff and F. Ruff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 179 (1965).
  30. G.C. Levy, R.L. Lichater, and G.L. Nelson: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1980) pp.50~115.
  31. G.J. Karabatsos, J.D. Graham and F.M. Vane, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 753 (1962).
  32. G.J. Karabatsos and R.A. Taller, *ibid.*, **85**, 3624 (1963).
  33. C.E. Looney, W.D. Phyllips and E.L. Raily, *ibid.*, **79**, 6136 (1957).
  34. H. Kuma and J. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49**, 2115 (1976).
  35. I. Masuda, M. Tamaki and K. Shinra, *ibid.*, **42**, 157 (1969).
  36. R.J.W. Le Fevre and H. Welsch, *J. Chem. Soc.*, 2230 (1949).
  37. R.J.W. Le Fevre and H. Welsch, *ibid.* 1009 (1949); 2230 (1941).