

Thioacetamide의 아미노 양성자의 화학적 이동과 N-C(S) 결합 주위의 부자유 회전에 미치는 *n*-알코올 용매 효과

崔鍾顯·崔永翔[†]·尹昌柱^{*}

고려대학교 이과대학 화학과

^{*}성심여자대학 화학과

(1988. 7. 8 접수)

Effects of *n*-Alcohols on the Amino-Proton Chemical Shift and on the Hindered Rotation About N-C(S) Bond of Thioacetamide

Jong-Ho Choi, Young-Sang Choi[†], and Chang-Ju Yoon^{*}

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

^{*} Department of Chemistry, Song - Sim College for Women, Buchon 442-100, Korea

(Received July 8, 1988)

요 약. *n*-알코올 용매에서 티오아세트아미드(TA)의 아미노 양성자의 nmr 화학적 이동과 선모양이 온도를 변화시키면서 구하였다. 아미노 양성자의 화학적 이동변화를 용매의 극성 파라미터 중에서 Reichardt의 $E_T(30)$ 과 연관지어 고찰하였으며, 그들 사이에는 다음의 관계가 있음이 밝혀졌다.

$$\delta_{\text{obs}} = a \cdot E_T(30) + b \cdot (E_T(30))^2$$

여기서 a 는 알코올 용액에서의 용질의 고유한 특성이며, b 는 용질-용매 분자간 상호작용의 특성을 나타내고 있다. 또한 선모양 분석에서 얻은 N-C(S) 결합 주위의 부자유 회전 장애도 아미노 양성자의 화학적 이동의 행동과 유사하게 $E_T(30)$ 과 밀접한 관계가 있음을 알았다.

ABSTRACT. ¹H-nmr chemical shifts and lineshapes of amino-protons of thioacetamide in *n*-alcohols were determined. The chemical shifts are discussed by the Reichardt's solvent polarity parameter, $E_T(30)$. The following relationship between δ_{obs} and $E_T(30)$ was obtained,

$$\delta_{\text{obs}} = a \cdot E_T(30) + b \cdot (E_T(30))^2$$

where a is a characteristic constant for the protons of thioacetamide in *n*-alcohol solutions and b is a constant for the solute(TA)-solvent (*n*-alcohols) interactions. The barrier of the hindered rotation about the N-C(S) bond in TA was obtained by analysis of the lineshape of the amino-protons in TA. The behavior of the hindered rotation as well as chemical shifts of the amino-protons in TA has been found to be closely related to the $E_T(30)$ of *n*-alcohols.

서 론

용질과 용매 분자간의 상호작용은 용액의 구조를 이해하는데 있어서 대단히 중요하다. 이러한 분자간 상호작용을 여러 분광학적 방법을 이용하여 연구하고 있는데, 그중에서 핵자기공명법은 특히 중요한 방법으로 알려져 있다¹. 용질에서 흥미 대상이 되는 핵의 가리움상수와 짝지움상수는 용매

효과를 받는다. 이러한 용매효과와 원천은 두 가지 분자간 상호작용으로 고찰되고 있다. 즉 "비특성적"인 반응장이나 van der Waals 이동과 같은 것과 "특성적"인 수소결합이나 방향족 용매와 극성 용질 사이에서 나타나는 배향효과 같은 것으로 고찰되고 있다.

용질 분자의 ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²³Na 및 ³¹P 등과 같

은 핵들의 화학적 이동 변화를 용매의 극성과 관련 시키려는 연구는 흥미로와 많은 연구가 진행되고 있다²⁻⁴. 많이 사용되는 용매의 극성 파라미터로는 유전상수, 쌍극자 모멘트, 굴절률, 열용량 등을 들 수 있다⁵. 그러나 이들 파라미터들은 용매의 본체 성질(bulk property)의 측정에서 얻어진 것으로, 이들로 복잡한 용질-용매 상호작용을 설명하기에는 부족함이 인식되었다. 그후 많은 실험학자들은 측정이 용이하고 용매의 특성을 잘 나타내주는 실험 파라미터를 열량측정법, 반응속도법, 자외선/가시선 분광법 등을 이용하여 구하였다. 현재 용매의 특성을 나타내는 파라미터가 약 35종 알려져 있다⁶. 이들 중 가장 많이 사용되는 파라미터로는 Gutmann의 주개수(donor number, DN)⁷, Winstein의 용매 친전자성(solvent electrophilicity, Y)⁸, Kosower의 Z-스케일⁹, Kamlet와 Taft의 π -스케일¹⁰ 및 Reichardt $E_T(30)$ ¹¹⁻¹³ 등이 있다.

Reichardt의 $E_T(30)$ 값은 pyridinium N-phenol beta-ines의 solvatochromic band의 전이, 즉 beta-ine dye가 여러 용매에서 분자내 $\pi-\pi^*$ 전하이동흡수에 해당하는 에너지를 25°C에서 kcal/mol로 나타낸 것이다. 이 파라미터는 용매의 극성과 수소결합능력의 척도로서 쌍극자-쌍극자 및 쌍극자-유발 쌍극자 상호작용, 분산상호작용과 양성자성 용매와의 수소결합이 어떠한 것인가를 정성적으로 알아내는데 편리하게 이용될 수 있다.

본 연구에서는 urea 등과 함께 단백질 변성제로 알려진 amid제 유도체^{14,15} 중에서 티오아세트아미드(thioacetamide, TA)의 두 아미노 양성자에 대한 화학적 이동을 *n*-알코올 용매에서 관찰하여 우선 TA의 두 아미노 양성자의 화학적 이동과 *n*-알코올 용매의 극성 파라미터인 $E_T(30)$ 사이의 관계와 TA의 N-C(S) 결합 주위로의 회전장애에 미치는 *n*-알코올의 효과를 조사하고, 이들 결과로부터 TA와 *n*-알코올 사이의 분자간 상호작용의 특성을 규명하고자 한다. 그러나 본 실험에서는 용매로서 *n*-알코올만을 상용하여 TA와 알코올 사이의 분자간 상호작용을 연구하기 때문에 비특정적인 상호작용과 특성적인 상호작용의 분리는 시도하지 않고 두 종류의 상호작용을 합쳐서 다룬다.

실 험

시약 및 시료. 본 연구에서 사용한 TA는 Sigma사 제품으로 30°C의 진공오븐에 넣어 완전히 건조시킨 후 사용하였고, MeOH는 Aldrich사의 Spectrograde급, EtOH는 Riedel사의 GR급, PrOH는 Merck사의 GR급, *n*-BuOH는 Mall Chrodt사의 GR급, *n*-PenOH는 Junsei사의 EP급, *n*-HexOH는 Wako의 GR급, *n*-HepOH는 Fluka의 GR급을 사용하였다. 각각의 알코올에 4 Å의 분자체를 넣어 수분을 제거하여 사용하였으며, 시료는 모두 0.2 몰랄(*m*)의 TA-알코올 용액이다.

기기 및 장치. 본 연구에서 사용한 실험기기는 Bruker사의 WP 80CW인 80 MHz ¹H-nmr 분광기이다. 시료 셀의 온도조절은 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 항온이 가능한 같은 회사의 B-VT 1000를 분광기에 부착시켜 수행하였다. 내부 기준물질로는 테트라메틸실란(TMS)을 사용하여 TA의 아미노 양성자의 화학적 이동을 조사하였다.

결 과

Fig. 1은 TA를 여러가지 *n*-알코올 용매에 녹였을 때 관찰된 TA의 아미노 양성자의 스펙트럼

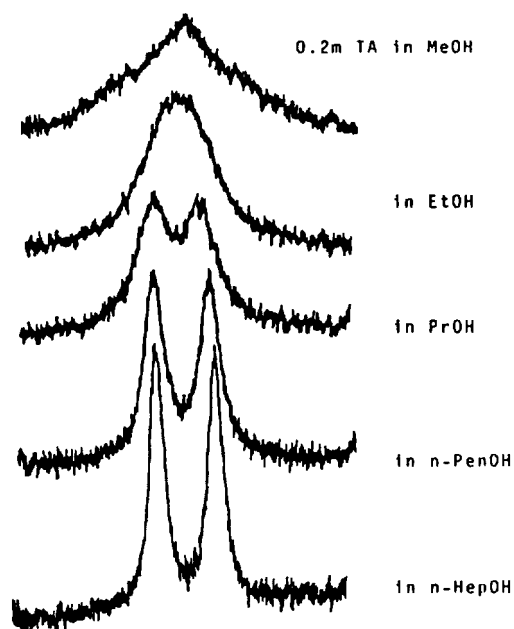


Fig. 1. ¹H-nmr spectra of 0.2m TA amino protons in 5 alcohol solvents at 309 K.

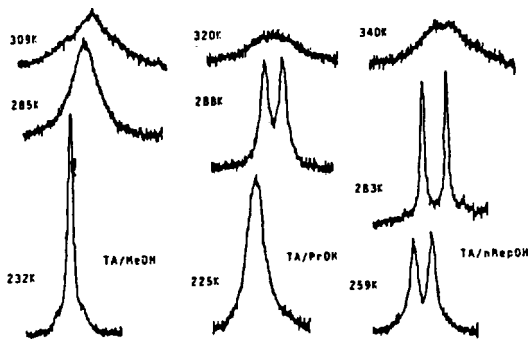


Fig. 2. ¹H-nmr spectra of 0.2M T A amino protons in 3 alcohol solvents at various temperatures.

을 309K에서 얻은 것이다. 메탄올 용액에서는 삼중선이 겹친 넓은 공명선이 관찰되고, 에탄올 용액에서는 넓은 단일선, 프로판올 용액부터는 용매의 알킬 사슬이 길어질수록 뚜렷하게 구별되는 이중선이 관찰되며 선 나비는 더욱 좁아지고 있다. 이와 같은 현상은 용매의 알킬 사슬이 길어질수록 전기 사극자 모우멘트를 갖는 TA의 N(I=1)과 양성자의 짝지움이 풀리고 N-C(S) 결합 주위의 회전 장애가 점점 크게 나타나기 때문이다.

Fig. 2는 아미노 양성자 스펙트럼의 온도변화에 따른 선모양 변화를 알아보기 위하여 메탄올, 프로판올, *n*-헥탄올 용액에서 얻은 것을 대표적으로 나타낸 것이다. 메탄올 용액에서는 온도가 낮아짐에 따라 삼중선이 단일선으로 바뀌면서 선 폭도 줄어들고 있다. 프로판올 용액에서는 온도가 낮아짐에 따라 회전 장애가 관찰되나 온도를 더 낮추어 주면 다시 단일선이 되고 있다. 이는 TA의 시스-와 트랜스-양성자의 화학적 이동의 온도의존성이 다르기 때문에 나타나는 현상이다¹⁶. *n*-헥탄올 용액에서는 *n*-프로판올 용액에서보다 분명한 이중선이 관찰되고 있는데 이것은 *n*-헥탄올 용액에서 회전 장애가 더 큼을 보여준다. 온도를 더 낮추면 화학적 이동의 온도의존성이 다른 두 양성자의 스펙트럼이 프로판올 용액에서처럼 합쳐지는 모습을 보여준다. 본 논문에서의 시스와 트랜스 지정은 비등방성으로 인한 가리움을 많이 받은 양성자를 트랜스로 정하였다¹⁷.

Fig. 3과 Fig. 4는 온도변화에 따른 화학적 이동의 변화를 그림으로 나타내 보인 것으로 TA-MeOH계와 TA-PrOH계를 대표적으로 나타내었다. 온도가 내려갈수록 화학적 이동이 증가함을 보여주고 있는데 이는 TA의 두 아미노 양성자

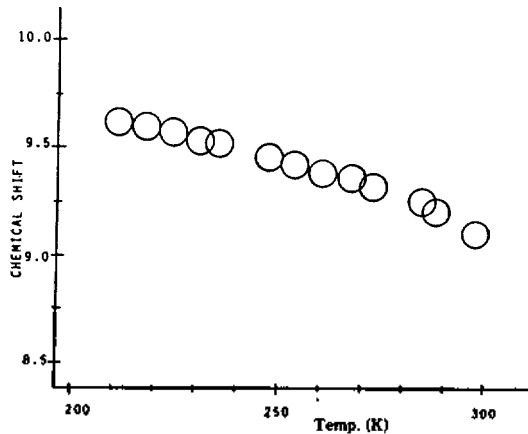


Fig. 3. Plot of chemical shift variation as a function of Temperature for TA in MeOH.

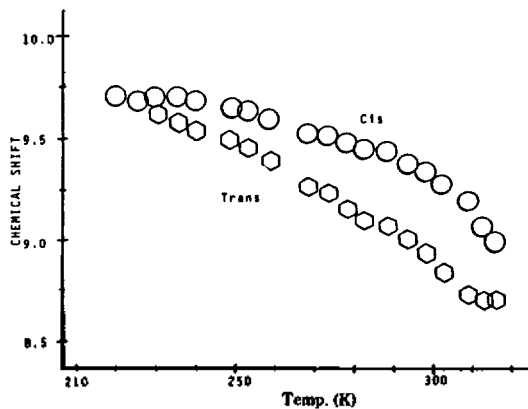


Fig. 4. Plot of chemical shift variation as a function of Temperature for TA in PrOH.

와 알코올의 히드록시 산소와의 수소결합이 강해지기 때문에 나타나는 현상이라고 볼 수 있다. Fig. 4는 위에서 설명한 두 양성자의 화학적 이동의 온도의존성 차를 보여주고 있다.

고 찰

TA 아미노 양성자의 화학적 이동과 $E_T(30)$ 사이의 관계. Fig. 5는 알코올 용액에서 TA-아미노기의 두 양성자의 화학적 이동을 여러 *n*-알코올 용매의 $E_T(30)$ 과 연관시켜본 그림이다. 화학적 이동을 용매의 $E_T(30)$ 으로 직접 도시는 대신에 화학적 이동(δ)을 $E_T(30)$ 으로 나눈 값이 용매의 $E_T(30)$ 변화에 따라 어떻게 변하는가를 도시하였다. $\delta/E_T(30)$ 과 $E_T(30)$ 사이에 좋은 선형관계가 성립하며 최소 자승법을 이용하여 얻은 관계식을 상관계수와 함께 식 (1a)와 (1b)에 나타내었다.

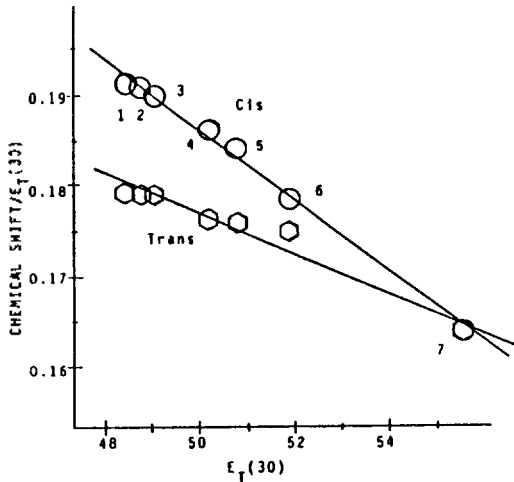


Fig. 5. Plot of $E_T(30)$ vs. $\delta/E_T(30)$ for amino protons of TA in 1: *n*-HepOH, 2: *n*-HexOH, 3: *n*-PenOH, 4: *n*-BuOH, 5: PrOH, 6: EtOH, 7: MeOH.

$$\delta_{cis}/E_T(30) = 0.386 - 3.99 \times 10^{-3} \cdot E_T(30);$$

$$r = -0.998 \quad (1a)$$

$$\delta_{trans}/E_T(30) = 0.283 - 2.13 \times 10^{-3} \cdot E_T(30);$$

$$r = -0.976 \quad (1b)$$

각각의 상관계수가 보여주는 바와 같이 $\delta/E_T(30)$ 과 $E_T(30)$ 사이에는 좋은 선형관계가 얻어졌으며 위의 식은 여러 알코올 용매 분자에 의해 유발된 TA의 아미노 양성자의 화학적 이동이 용매의 극성 파라미터인 $E_T(30)$ 의 1승 항과 2승 항의 합으로 잘 설명되고 있음을 나타내고 있다. Table 1은 298 K에서 측정된 값에서 얻은 Fig. 5의 내용을 정리한 것이다.

용질-용매 사이에 여러가지 상호작용이 존재할 때 연구대상이 되는 용질 핵의 가리움상수 σ 는 다음과 같다¹⁸.

$$\sigma = \sigma_{gas} + \sigma_b + \sigma_a + \sigma_{H-B} + \sigma_w + \sigma_E \quad (2)$$

여기서 σ_{gas} 는 용질 분자가 기체상태로 존재할 때, 즉 용매의 영향을 고려하지 않은 용질 핵의 고유한 가리움상수이다. σ_b 는 외부 표준물질을 사용할 때 용액과 외부 표준물질 사이의 분체 자기 자화율 차이에서 생기는 것으로 보정을 하여 주어야 한다. σ_a 는 용매 분자의 자기 자화율의 비등방성으로 인해 생기는 효과다. σ_{H-B} 는 수소결합과 같은 특수한 상호작용에 의한 효과로 다음에 설명할 σ_E 효과가 크게 나타나는 특수한 경우로 볼 수 있어서 이 항

Table 1. Chemical shift/ $E_T(30)$ for TA amino protons in *n*-alcohol solvents at 298 K

Solute	Solvent	$E_T(30)^a$	δ_{cis}^b	$\delta/E_T(30)$	δ_{trans}^b	$\delta/E_T(30)$
TA	MeOH	55.5	9.08	0.164	9.08	0.164
	EtOH	51.9	9.23	0.178	9.08	0.175
	PrOH	50.7	9.34	0.184	8.93	0.176
	<i>n</i> -BuOH	50.2	9.33	0.186	8.83	0.176
	<i>n</i> -PenOH	49.1	9.32	0.190	8.80	0.179
	<i>n</i> -HexOH	48.8	9.30	0.191	8.74	0.179
	<i>n</i> -HepOH	48.5	9.26	0.191	8.68	0.179

^a $E_T(30)$: kcal/mol, ^b ppm.

은 σ_E 에 포함시킬 수 있다¹⁹. σ_w 는 London력에 의해 약하게 나타나는 효과로 σ_{H-B} 효과가 있는 경우에는 이를 무시할 수 있다²⁰. σ_E 는 용매와 용질 상호작용에 의해 생긴 전기장 효과로 용매의 극성과 관련이 있다.

기준물질로 내부 기준물질을 사용하거나 외부 기준물질을 사용할 때라도 보정을 하여주면 σ_b 는 제외할 수 있고, σ_E 에 σ_{H-B} 와 효과가 적은 σ_w 를 포함시키면 (2)식은 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다. σ_a 는 알코올 용액에서는 무시된다²¹.

$$\sigma \approx \sigma_{gas} + \sigma_E \quad (3)$$

즉 용질의 연구대상 핵의 가리움상수는 용질 핵의 고유한 값과 용매의 극성과 관련이 있는 σ_E 의 합으로 주어질 수 있으며 이러한 경우 용질 핵의 가리움상수는 전기장 효과에 의해 크게 영향 받을 것으로 생각할 수 있다.

Onsager는 용질-용매 상호작용으로 인하여 생긴 전기장 효과를 반응장 개념을 도입하여 설명하였다²². 반응장은 영구 쌍극자모멘트를 갖는 용질 분자 주위에 등방성이며 균질의 편극 가능한 용매가 둘러싸여 동공을 형성할 때 생기는 전기장으로 정의되고 있다. Lovell은 동공이 구형일 때 반응장과 용매의 유전상수와의 관계를 유도하였다²³.

$$R = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2.5} \cdot \frac{\mu}{a} \quad (4)$$

여기서 α 는 용질의 편극도, ϵ 는 용매의 유전상수이며 μ 는 용질 분자의 쌍극자모멘트이다.

Buckingham²⁴은 반응장 R 을 전기장 효과에 기인한 σ 와 연관시켜 다음의 관계식을 얻었다.

$$\sigma = -a' \cdot R \cdot \cos \theta - b' \cdot R^2 \quad (5)$$

여기서 θ 는 반응장과 관심이 있는 X-H 결합 사이의 각도이고, $a' = 2 \times 10^{-12}$, $b' = 10^{-18}$ 이다. (4) 식을 (5)식에 대입하면

$$\sigma = -a' \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2.5} \cdot \frac{\mu}{a} \cos \theta - b' \cdot \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2.5}\right)^2 \cdot \left(\frac{\mu}{a}\right)^2 \quad (6)$$

로 나타낼 수 있다. 따라서 용질 핵의 화학적 이동을 용매의 유전상수의 함수로 나타낼 수 있다. 즉 화학적 이동은 $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2.5}$ 의 1승, 2승 및 고차항의 합에 비례한다. 이러한 결과는 본 연구에서 수행한 TA/n-ROH계에서 얻은 아미노 양성자의 화학적 이동이 $E_T(30)$ 에 의존하는 경향과 유사함을 보여주고 있다.

Fig. 6은 각 알코올의 $E_T(30)$ 과 $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2.5}$ 사이에 비교적 좋은 선형관계가 있음을 보여주고 있다. 따라서 TA-아미노기의 양성자 화학적 이동은 용질의 극성을 나타내는 파라미터인 $E_T(30)$ 과 밀접한 관계가 있는 것을 알았으며, (1)식의 내용을 일반화한 다항식 형태로 정리하면 (7)식과 같다.

$$\delta_{\text{obs}} = a \cdot E_T(30) + b \cdot (E_T^*(30)) \quad (7)$$

여기서 a 의 의미는 Fig. 1에서 찾아낼 수 있다. $\delta_{\text{obs}}/E_T(30)$ vs. $E_T(30)$ 도식의 절편은 a 의 값을 제공한다. a 는 용매의 극성 파라미터 $E_T(30)$ 이 0에 접근함에 따라, 즉 용매의 극성이 존재하지 않는 가상 상태에서의 용질의 화학적 이동값으로 그

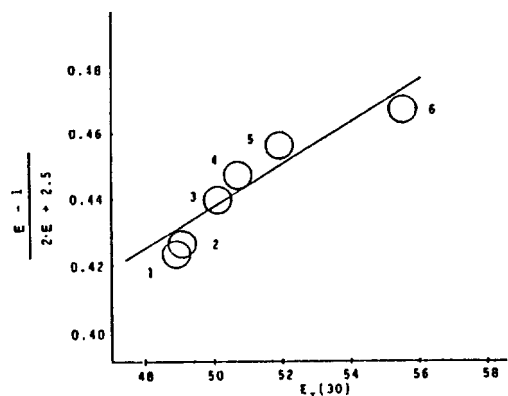
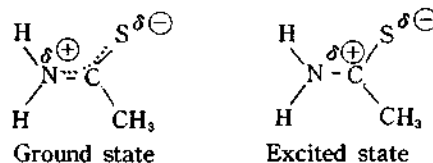


Fig. 6. Plot of correlation between $E_T(30)$ and $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2.5}$ 1:n-HexOH, 2:n-PenOH, 3:n-BuOH, 4:PrOH, 5:EtOH, 6:MeOH.

양성자의 알코올 용매에서의 고유한 특성이라고 할 수 있다. $E_T(30)$ 의 자승 항은 전기장의 자승 항에 비례함으로 (7)식의 두 번째 항이 영이 아니라면 이 효과는 분자 사이의 van der Waals 힘이나 수소결합과 같은 분자간 상호작용의 원인 때문에 생기는 것이라고 할 수 있다. 따라서 상수 b 를 용질-용매 상호작용의 특성으로 고려할 수 있는데 이것에 비특성적 및 특성적 분자간 상호작용이 모두 포함되어 있다. 상수 a 와 b 에 관한 이론적 고찰이 현재 본 연구진에 의해 개발되고 있는 중이다.

TA의 N-C(S) 결합 주위로의 회전장애. 이중결합 성격을 띤 아미드의 탄소-질소결합 주위로의 부자유회전에 관한 연구는 nmr을 이용한 동적 특성 연구에 기본적이고도 중요한 역할을 수행하여 왔다^{25,26}. TA의 N-C(S) 결합 주위로의 회전장애도 N-C(S) 결합이 갖는 이중결합적 성질에서 생기는 것으로 회전과정에 대한 바닥상태와 들뜬 상태를 나타내면 아래 그림과 같다.



위의 구조에서 알 수 있는 것은 수소결합과 같은 용질-용매 상호작용이 바닥상태보다는 들뜬 상태에서 더 큰 영향을 미칠 수 있는 것으로 예측된다²⁷. TA/n-ROH계에서 알킬 사슬이 길어질수록 용매의 점성도는 증가하며 용매의 극성은 줄어든다. 그러므로 알킬 사슬이 길어질수록 내부 회전은 방해받게 되며 아울러 극성이 작아져 회전과정의 들뜬 상태를 안정화시키는 정도가 줄어들게 되어 ΔG^* 는 증가하는 경향을 보여줄 것이다.

TA/n-ROH계에 대한 회전장애 ΔG^* 는 온도변화에 따른 아미노기의 양성자 스펙트럼을 분석하여 스펙트럼의 무게점 온도에서의 회전속도상수를 구하여 다음의 Gutowsky-Holm 식²⁸에 넣어 구하였다. 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 앞에서 예측한 바와 같이 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라 ΔG^* 는 증가하고 있다.

$$\Delta G^* = 19.14 \cdot T_c \cdot \{9.97 + \log(T_c / \Delta\nu)\} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

여기서 $\Delta\nu$ 는 두 양성자의 공명진동수 차(Hz)이

Table 2. Rotational barrier/ $E_T(30)$ for 0.2m TA in various *n*-alcohol solvents

Solute	Solvent	$E_T(30)^a$	$\Delta\nu^b$	T_c	ΔG^c	$\Delta G/E_T(30)$
TA	MeOH	55.5				
	EtOH	51.9	16.8	310	66.7	1.29
	PrOH	50.7	34.5	325	68.1	1.34
	<i>n</i> -BuOH	50.2	40.8	333	69.4	1.38
	<i>n</i> -PenOH	49.1	44.0	342	71.1	1.45
	<i>n</i> -HexOH	48.8	45.6	353	73.4	1.50
	<i>m</i> -HepOH	48.5	46.5	355	73.7	1.52

^a $E_T(30)$: kcal/mol, ^b ΔG : kJ/mol, ^c $\Delta\nu$: Hz.

며 T_c 는 뭉개짐 온도(K)이다.

회전장애에 대한 ΔG^* 를 알코올의 $E_T(30)$ 의 함수로 조사하여 Fig. 7에 도시하였다. 시스 및 트랜스-양성자에 대한 화학적 이동의 결과와 유사하다. 즉 회전장애에 대한 활성화 자유에너지 변화도 화학적 이동의 변화와 같은 행동을 보이고 있다. 이와 같은 사실은 본 실험계와 같은 분자간 상호작용이 뚜렷한 계에서 용질내의 내부 회전장애는 화학적 이동이 보이는 행동을 그대로 나타내고 있다고 할 수 있다. Fig. 8은 시스-양성자의 화학적 이동 $\delta_{cis}/E_T(30)$ 과 활성화 자유에너지 변화 $\Delta G^*/E_T(30)$ 사이의 관계를 나타내 보이고 있다. 좋은 선형관계가 나타나고 있는데 이는 위의 설명을 뒷받침하고 있다.

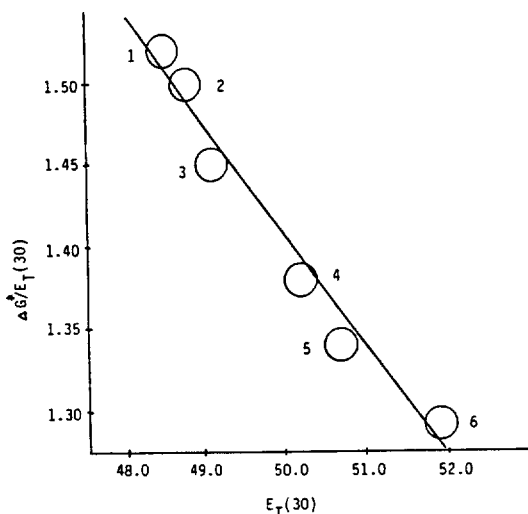


Fig. 7. Plot of $E_T(30)$ versus rotational barrier/ $E_T(30)$ for TA 1:*n*-HepOH, 2:*n*-HexOH, 3:*n*-PenOH, 4:*n*-BuOH, 5:PrOH, 6:EtOH.

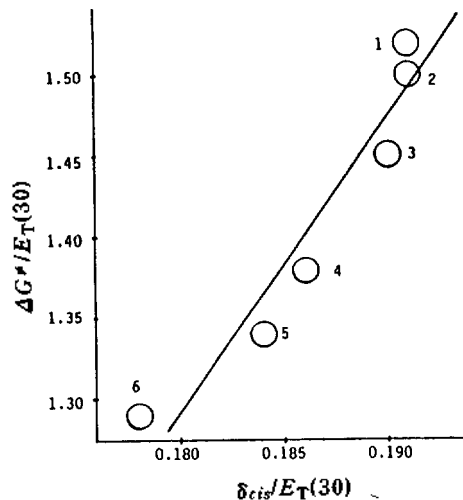


Fig. 8. Plot of $\delta_{cis}/E_T(30)$ versus $\Delta G^*/E_T(30)$ for TA 1:*n*-HepOH, 2:*n*-HexOH, 3:*n*-PenOH, 4:*n*-BuOH, 5:PrOH, 6:EtOH.

본 연구는 문교부의 기초과학 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사하는 바이다.

인용문헌

1. P. Laszlo, *Prog. NMR. Spectroscopy* (1967).
2. R. W. Taft, *Reprints of Papers Presented at the Symposium on LFE Correlations, Durham/N.C.*, p. 265ff, October, 1964.
3. U. Mayer, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 1697 (1979).
4. E. G. Bloor, *Can. J. Chem.*, **46**, 3425 (1968).
5. B. P. Johnson, *Anal. Chem.*, **58**, 2354 (1986).
6. H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas, and M. Redshaw, "Molecular Interaction," Vol. III. John Wiley & Son, New York, 1982.
7. V. Gutmann and E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 257 (1966).
8. S. Winstein, A. H. Fainberg, and E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4146 (1957).
9. E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958).
10. M. J. Kamlet and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 377 (1976).
11. C. Reichardt, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **4**, (1965).
12. C. Reichardt, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **18**, 98 (1979).
13. K. Dimroth, C. Reichardt, *et al.*, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).

14. J. A. Gordon and W. P. Jencks, *Biochemistry*, **2**, 47 (1963).
15. O. D. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2898 (1977).
16. W. Walter, E. Schaumann, and H. Rose, *Org. Magn. Resonance*, **5**, 191 (1973).
17. W. Walter, M. F. Sieveking, and E. Schaumann, *Tetrahedron Letters*, **10**, 839 (1974).
18. A. D. Buckingham, T. Schaefer, and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **32**, 4 (1960).
19. W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **28**, 601 (1958).
20. E. D. Becker "High Resolution NMR," 2nd Ed., Academic Press, London, 1980.
21. M. J. Stephan, *Mol. Phys.*, **1**, 223 (1958).
22. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
23. W. S. Lovell, Ph. D. Dissertation, Princeton, 1963.
24. A. D. Buckingham, *Can. J. Chem.*, **38**, 300 (1960).
25. L. M. Jackman, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," Academic Press, New York, 1975.
26. W. E. Stewart and T. H. Siddal, *Chem. Rev.*, **70**, 517 (1960).
27. T. Drakenberg, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 1743 (1972).
28. H. G. Gutowsky and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).