

사염화탄소 중에서 Thiopropionamide와 N,N-Dimethylalkylamide 사이의 수소결합에 관한 분광학적 연구

金秉哲·尹昌柱*·宋奎鎬**·崔永翔†

고려대학교 이과대학 화학과

*성심여자대학 화학과

**미국 캘리포니아대학교(리버사이드) 화학과

(1988, 7. 16 접수)

Near-IR Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bonding Between Thiopropionamide and N,N-Dimethylalkylamide in Carbon Tetrachloride

Byung-Chul Kim, Chang-Ju, Yoon*, Kyuseok Song**, and Young Sang Choi†

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

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

**Department of Chemistry, University of California, Riverside, CA 92521, U.S.A.

(Received July 16, 1988)

요약. 사염화탄소 용액중에서 thiopropionamide(TPA)와 N,N-dimethylalkylamides(DMF, DMA, DMP)간의 수소결합에 관한 열역학적 상수를 구하기 위하여 TPA의 근적외선 영역의 흡수띠 중에서 $\nu_2 + \text{amide II}$ 조합띠를 사용하여 5~55°C 범위에서 실험하였다. TPA 단위체와 수소결합을 하고 있는 TPA의 혼합 흡수띠를 Lorentzian-Gaussian product function을 사용하여 개개의 띠로 분리하였다. 컴퓨터로 분해하여 얻은 개개의 흡수띠의 면적을 사용하여 단위체 및 1:1 복합체의 농도를 계산하였고 이로부터 평형상수를 구하였다. 열역학적 상수들은 온도의존 흡수띠를 분석하여 구하였다. TPA와 DMF, DMA 및 DMP간의 1:1 복합체의 ΔH° 는 각각 -12.5, -13.5, -14.1 kJ/mol 이었고 ΔS° 는 각각 -15.2, -17.9, -22.3 J/mol·deg 이었다.

ABSTRACT. The $\nu_2 + \text{amide II}$ combination band of thiopropionamide has been recorded for investigation of Hydrogen bonding between thiopropionamide (TPA) and N,N-dimethylalkylamide (DMF, DMA and DMP) in carbon tetrachloride over the range of 5°C to 55°C. The combination band of monomeric TPA and hydrogen-bonded TPA can be resolved by Lorentzian-Gaussian product function into monomeric TPA and hydrogen-bonded TPA with amides. The association constants (K_1) for the hydrogen-bonded TPA were calculated by the concentrations of the monomeric TPA and the hydrogen-bonded TPA obtained from the computer resolved absorption bands. Thermodynamic parameters for the Hydrogen bonding have been evaluated by the analysis of the temperature dependent spectra. The ΔH° of hydrogen-bonded TPA with DMF, DMA and DMP have been found to be -12.5, -13.5 and -14.1 kJ/mol, respectively. The corresponding ΔS° for the above system were -15.2, -17.9 and -22.3 J/mol·deg, respectively.

서 론

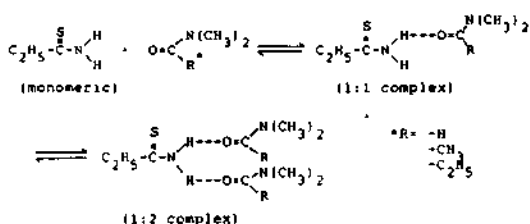
수소결합이 단백질의 2차 및 3차 구조와 DNA의 구조를 유지하는데 가장 중요한 역할을 하고 있다는 것이 알려지고부터 아미드기의 수소결합에

관한 많은 연구가 이루어져 왔다^{1,2}. 특히 유기용매 중에서의 아미드의 회합(association)은 단백질의 내부상태와 매우 유사하여 이에 대한 모델 화합물로 사용하여 단백질의 구조에 대한 많은 정보를 얻을 수 있었다³. 또한 의약품의 경우도 생체내의 의

약품 수용체 (drug receptor)인 단백질과 수소결합에 의해 약효를 나타내므로 유기용매 중에서의 아미드와의 수소결합에 관한 연구는 신의약품 개발에서도 매우 중요한 역할을 하고 있다.

사염화탄소 중에서 thioacetamide(TA)와 DMF, DMA 및 DMP간의 수소결합에 관한 결과는 이미 발표되었으며⁵⁻¹⁰, 본 연구는 사염화탄소 용매 중에서 thioacetamide 대신 thio-propionamide를 사용하여 DMF, DMA 및 DMP간의 수소결합에 관한 열역학적 파라미터를 구하여 비교하고자 한다.

Thiopropionamide(TPA)와 N, N-dimethylalkylamide(DMAA) 사이의 수소결합은 아래와 같이 두단계 평형반응으로 진행된다.



여기에서 TPA는 수소주개 (proton donor)로 작용하고 DMAA는 아미드의 질소원자에 두개의 메틸기가 치환되어 수소받개 (proton acceptor)로만 작용한다. 아미드 사이의 수소결합은 선형 또는 원형 이합체를 형성¹¹⁻¹³ 할 수 있어, TPA의 농도를 높게하고 DMAA의 농도를 진하게 하여 TPA의 자체회합의 가능성을 줄였다. 수소결합에 대한 열역학적인 상수를 얻기위해 적외선 영역에서 실험할 경우는 N-H 신축진동이 N-H 굽힘진동의 배진동에 의해 Fermi resonance¹⁴가 일어나 매우 복잡한 스펙트럼을 나타내며, C-H와 O-H 신축진동에 의해 방해받기 쉽고 또한 흡광도가 크기 때문에 짧은 용기 길이를 사용해야 하며, 또한 KBr cell과 같이 다루기 힘든 용기를 사용해야 하므로 정량성이 떨어진다.

본 실험에서는 TA에서와 같이 수소결합을 이룰 때 방해때가 적고 정량성이 좋은 2.0μ 근저에서 나타나는 조합띠를 사용하고자 한다.

실 험

시 약. 실험에 사용한 시약으로서 thio-propionamide(TPA)는 T, C, I, EP grade를

benzene에서 재결정하여 mp 41, 2°C인 것을 사용하였다. DMF와 DMA는 T, C, I, GR grade를 350°C에서 5시간 건조시킨 3 Å molecular sieve를 첨가하여 24시간 방치 탈수하여 사용하였으며, DMP는 T, C, I, EP grade를 3 Å molecular sieve로 24시간 방치 탈수한 후 감압증류하여 사용하였다. 사염화탄소는 Merck GR grade에 3 Å molecular sieve를 가하여 24시간 방치 탈수하여 사용하였다. 시료용액은 TPA와 DMAA를 1:9 몰 비율로 섞어 TPA-DMAA 용액(stock solution)을 만든 후에 용매와 중량비로 섞어 만들었다. 시료용액의 부피는 온도에 따라 변화되므로 각 용액은 50 ml 비중병을 사용하여 각 온도에서의 비중을 측정하여 TPA와 DMAA의 농도를 계산하였다. Table 1에 사염화탄소 중에서의 시료농도를 실었다. 흡수띠의 세기를 측정할 때 대조액으로는 TPA-DMAA 용액 대신에 DMAA를 용매에 동량 첨가시켜 사용하였다.

기 기. Near-IR spectrophotometer는 Cary model 17 DX (Varian)를 사용하였고 측정기기는 5 cm와 10 cm 길이의 원통형 특수 수정용기(NIR용)를 사용하였다. 온도조절장치로 Poly-science사의 Polytemp(정확도=±0.1°C) 항온 순환조를 사용하였다.

결과 및 고찰

근적외선 스펙트럼의 띠 선택과 분해. 아미드의 수소결합을 연구하기 위한 근적외선 흡수띠로는 1400 nm와 1550 nm 사이에서 나타나는 overtone band와 1950 nm와 2150 nm 사이에서 나타나는 조합띠를 사용할 수 있다. 그러나 Fig. 1에서 보는 바와 같이 overtone band는 여러 다른 흡수띠와 겹침이 심하여 수소결합 연구에 사용하

Table 1. Initial concentration of thiopropionamide and DMAA in carbon tetrachloride at 25°C (Unit: mM)

Stock soln. (V/V %)	DMF		DMA		DMP	
	TPA	DMF	TPA	DMA	TPA	DMP
0.2	2.82	23.9	2.54	22.1	1.97	17.4
0.4	5.59	47.3	4.93	42.9	3.91	34.5
0.6	7.95	67.2	6.88	59.9	5.82	51.4
0.8	11.30	95.5	8.92	77.6	8.06	71.1
1.0	11.16	119.7	11.23	97.7	9.76	86.2

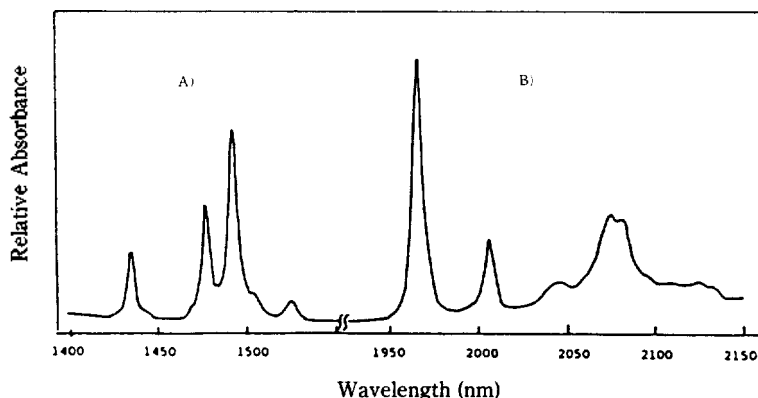


Fig. 1. Near-IR spectrum of 3 mM thiopropionamide in carbon tetrachloride at 25 °C. (A) Overtone band zone, (B) Combination band zone.

기 어려우나 조합띠의 경우는 thioacetamide의 연구에서와 같이⁵⁻⁷ $\nu_a + \text{amide II}$ 조합띠가 뚜렷이 분리되고 흡광계수도 커서 본 연구에 매우 적합한 흡수띠임을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 $\nu_a + \text{amide II}$ band를 사용하였다.

Fig. 2는 0.1 몰분율 TPA-DMA 용액을 사염화탄소로 희석하면서 얻은 $\nu_a + \text{amide II}$ 조합띠의 스펙트럼이다. $\nu_a + \text{amide II}$ 조합띠는 수소결합을 할 때 장파장쪽으로 이동한다. 이는 ν_a 는 수소결합에 의해 장파장쪽으로 이동하고 amide II는 단파장으로 이동하나 이동의 크기가 ν_a 쪽이 크므로 결과적으로 장파장쪽으로 이동하는 것이다. TPA-DMA 용액의 농도가 증가할수록 1:1 복합체 농도와 1:2 복합체의 농도가 증가할 것이며 복합체의 흡수띠는 TPA 단위체 띠보다 장파장쪽에서 나타날 것을 예상할 수 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 농도가 증가할수록 1966 nm의 단위체 흡수띠는 감소하고 1972 nm의 1:1 복합체 흡수띠가 증가하며 12.8% TPA-DMA 용액에서는 1993 nm 위치에서 1:2 복합체 흡수띠가 나타남을 볼 수 있다.

TPA 단위체와 TPA-DMA 1:1 복합체의 흡수띠는 서로 겹쳐서 나타나며, 따라서 TPA 단위체와 TPA-DMA 1:1 복합체의 양을 단순히 각 파장에서의 흡광도만을 측정하여 구할 수 없다. 이의 정확한 계산을 위해서는 복합된 흡수띠를 두 개의 곡선으로 분해하여야 한다. 일반적으로 이러한 흡수띠를 분해하는 방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫째는 흡수띠의 형태함수(band shape function)를 이용하는 방법이고¹⁵⁻¹⁷, 둘째는 여러

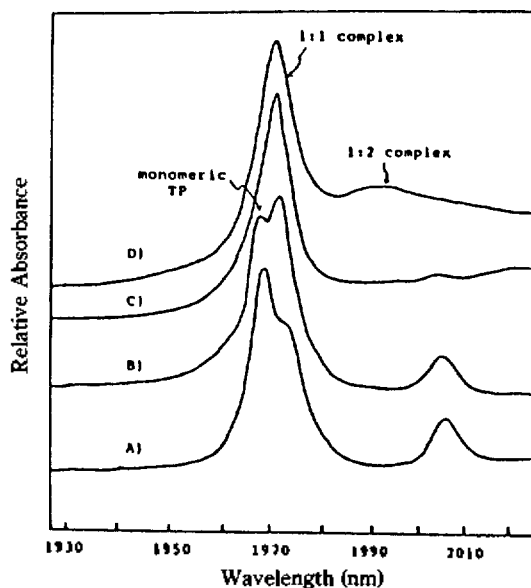


Fig. 2. Variation of $\nu_a + \text{amide II}$ combination band of thiopropionamide with concentration of 0.1 mole fraction of thiopropionamide in DMA solution in carbon tetrachloride at 25 °C. (A) 0.2% TPA-DMA solution; (B) 0.4% TPA-DMA solution; (C) 3.2% TPA-DMA solution; (D) 12.8% TPA-DMA solution.

파장 및 농도에서 얻은 자료를 중선형 회귀분석(multiple linear regression analysis)을 이용하는 parameterized matrix modeling 방법^{18,19}이다. 그러나 조합띠나 배진동띠의 근적외선 영역에서 Pitha와 Jones 등¹⁷은 여러개의 흡수띠가 서로 심하게 겹쳐있는 스펙트럼을 Lorentzian과 Gaussian의 곱 함수를 사용하여 분해할 때 매우 좋은 결과를 얻었고, TA-아미드계에 대해서도 같은 방법으로 분해하여 훌륭한 결과를 얻었다⁵⁻⁷.

미확인 흡수띠의 해석. Fig. 3은 25°C에서 3 mM TPA의 사염화탄소 용액의 근적외선 흡수띠이다. 1967nm에서 ν_a +amide II 조합띠가 나타나고 2008nm에서 ν_s +amide II 조합띠가 나타나는 것을 볼 수 있다. 그런데 ν_a +amide II 조합띠의 우측에 미확인 흡수띠가 겹쳐져 있는 것을 볼 수 있다. 이 미확인 흡수띠는 TPA-DMAA의 1:1 복합체의 위치와 거의 일치하고 있어 이 흡수띠는 다음과 같이 세가지 경우로 해석할 수 있다.

1. ν_a +amide II 와 관련없는 미확인 흡수띠
2. TPA의 자체회합에 의한 흡수띠
3. TPA와 용매와의 상호작용에 의한 흡수띠

만일 TPA의 자체회합에 의한 흡수띠라고 가정한다면 온도상승에 따라 이 미확인 흡수띠의 면적이 감소되어야 하나 Table 2에서 보는 바와 같이 일정한 감소 추세는 나타나지 않는다. 또한 Spencer 등²¹과 Graham 등^{22,23}의 N-methylacetamide에 관한 자체회합 연구에서 보면 N-methylacetamide의 자체회합 평형상수는 30 미만이며, TPA의 경우 황(S)의 전기음성도가 산소(O)보다 적으므로 자체회합 평형상수는 이보다 훨씬 작을 것이 예상된다. 따라서 본 실험에서의 TPA 농도인 3mM에서는 자체회합이 거의 이루어지지 않을 것을 예상할 수 있다($K = [TPA-TPA]/[TPA]^2 = 10$ 일때 $[TPA] = 3 \times 10^{-3} M$ 이므로 $[TPA-TPA] = 9 \times 10^{-5} M$ 이고 따라서 TPA의 자체회합 비율은 3%이나, Table 2에서의 미확인 흡수띠는 약 25%). 이상과 같은 사실에서 볼 때 이 미확인 흡수띠는 TPA의 자체회합에 의한 것으로 볼 수 없다.

만일 이 흡수띠가 용매와의 상호작용에 의한 흡수띠라면 자체회합의 경우에서처럼 온도변화에 따라 이 미확인 흡수띠의 면적이 변화되어야 하고, 또한 사염화탄소는 수소결합이 거의 없는 불활성 용매로 이러한 수소결합 연구에 가장 많이 쓰이고 있으므로 용매와의 상호작용에 의한 흡수띠로는 볼 수 없다.

이상의 사실을 종합하여 볼 때 ν_a +amide II 흡수띠에 shoulder로 나타나는 미확인 흡수띠는 ν_a +amide II 흡수띠와는 관계없는 미확인 된 흡수띠로 생각되어, 앞으로의 계산에서는 총 TA 농도에 비례하는 값으로 고려하여 1:1 복합체의 면적에서 이를 빼주어 보정하였다.

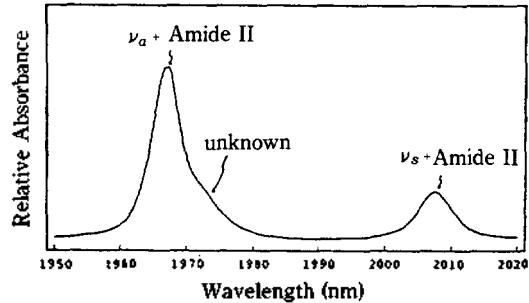


Fig. 3. Near-IR spectrum of 3 mM thiopropionamide in carbon tetrachloride at 25 °C.

Table 2. Temperature dependence of spectral parameters of the ν_a + amide II combination and unknown band of 3 mM thiopropionamide in carbon tetrachloride

Temp.	Absorption	Bandwidth (nm)	Molar area		
			ν_a + amide II	Unknown	sum
5	4.08	4.50	22.3	7.8	30.1
15	3.99	4.62	23.2	7.1	30.3
25	3.89	4.69	22.8	7.6	30.4
35	3.76	4.76	22.8	7.3	30.1
45	3.59	4.94	22.4	7.8	30.2
55	3.42	5.26	22.6	7.5	30.1

몰당 흡수띠의 면적(몰당 면적)의 계산.

Table 2는 일정 농도의 TPA-CCl₄ 이성분계의 ν_a +amide II 조합띠를 온도변화에 따라 그린 스펙트럼을 컴퓨터 분해하여 얻은 결과를 수록한 것이다. 온도가 상승할수록 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 근적외선 흡수량은 변화되지 않고 온도상승에 따라 단순히 에너지 분포상태가 넓어져 흡수띠의 높이는 감소하고 너비는 증가하는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 몰당 면적을 사용할 것이다.

TPA 단위체의 몰당 면적은 TPA-CCl₄ 이성분계의 스펙트럼을 컴퓨터 분해에 의하여 쉽게 구할 수 있으나 TPA-DMAA 1:1 복합체의 몰당 면적은 이렇게 쉽게 구할 수 없다. 이것은 DMAA의 농도가 묽은 영역, 즉 1:2 복합체가 형성되지 않는 영역에서 다음과 같은 식 (1)에 의해 구할 수 있다.

$$C_1 = C_T^* - C_m = A_1/E_1 \quad (1)$$

여기에서 C_T^* 는 총 TPA 농도이고, C_m 은 컴퓨터 분해에 의해 계산한 단위체 농도, C_1 는 TPA-DMAA 1:1 복합체 농도이고, E_1 는 1:1 복합체의 몰당 면적, A_1 는 1:1 복합체의 면적이다.

수소결합에 따른 IR 흡수량의 변화에 대한 몇가지 이론적인 연구에서 보면 X-H 신축진동은 물질에 따라 그 정도는 다르지만 일반적으로 IR 흡수량이 증가하고²⁴⁻²⁷, X-H 굽힘진동은 감소한다고²⁴ 알려져 있다. 본 실험에서는 N-H의 신축진동과 N-H 굽힘진동이 주를 이루는 amide II와의 조합대를 사용함으로써 이 조합대의 IR 흡수량의 변화를 예상하기는 매우 어려운 상황이다. 그러나 본 연구실에서 진행했던 thioacetamide계의 연구⁵⁻⁷에서 thioacetamide 단위체 및 복합체의 몰당 면적이 실험오차 범위내에서 거의 변화가 없는 것이 밝혀졌다.

이를 좀 더 확인하기 위하여 TPA-DMP계에서 식 (1)을 이용하여 $C_T^* - C_m$ 에 대하여 A_1 를 도시한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 직선의 기울기는 E_1 을 의미하며 그 값은 22.7로 TPA 단위체의 값과 매우 잘 일치함을 알 수 있다 (Table 1). 이상의 결과를 종합해 보면 흡광계수는 온도변화와 수소결합에 따라 모두 변하지만, 몰당 면적은 변하지 않는다. 즉 TPA 1 분자당 근적외선 흡수량은 온도변화(5~55°C) 또는 수소결합의 유무에 관계없이 항상 일정함을 알 수 있다.

농도 및 평형상수의 계산. Fig. 5는 0.4% TPA-DMF 시료용액의 25°C 스펙트럼을 Lorentzian-Gaussian product function을 이용하여 컴퓨터로 분해한 것이다. Curve A)와 B)는 각각 TPA 단위체와 1:1 복합체의 ν_a +amide II 흡수띠이고, curve C)는 이 두 흡수띠의 합으로 실험 값과 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 모든 시료용액의 스펙트럼을 위와같이 분해하여 TPA 단위체와 1:1 복합체의 면적을 계산한 후 앞에서 구한 몰당 면적을 사용하여 각 시료용액의 TPA 단위체, 1:1 복합체의 농도를 구하였다. DMAA 단위체 농도는 다음식을 사용하여 구하였다.

$$C_T^* = C_m + C_1 + C_2 \quad (2)$$

$$C_D^* = C_D + C_1 + 2C_2 \quad (3)$$

여기서 C_2 는 1:2 복합체의 농도로서 (2)식에서

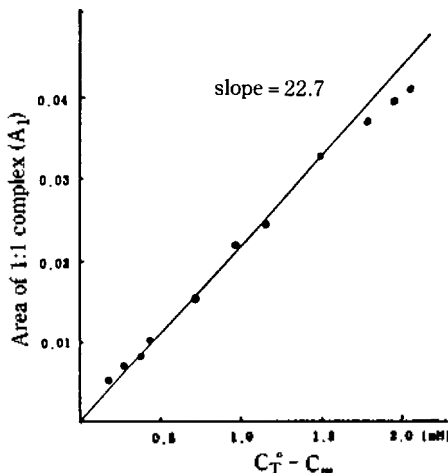


Fig. 4. $C_T^* - C_m$ vs. A_1 plot of TPA-DMP in carbon tetrachloride system. C_T^* : Total TPA concentration, C_m : Calculated monomer TPA concentration, A_1 : Area of 1:1 complex.

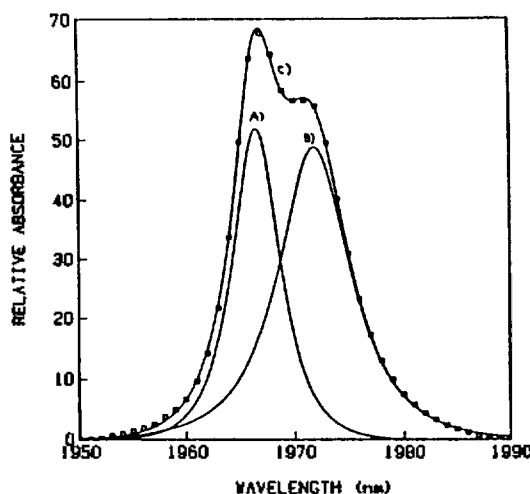


Fig. 5. Computer resolution of a spectrum of a 0.4% TPA-DMF solution in carbon tetrachloride at 25°C. : Observed absorbance, (A): Monomeric band, (B): 1:1 complex band, (C): Sum of band (A) and (B).

구할 수 있다. C_D^* 는 DMAA의 총 농도이고, C_D 는 TPA와 결합하지 않는 DMAA의 단위체 농도이다. (2)식에서 구한 C_2 를 (3)식에 대입하여 $C_D = C_D^* - 2C_2$ 로부터 DMAA의 단위체 농도를 구할 수 있다. DMAA의 단위체 농도는 이렇게 역으로 계산하여야 하므로 실험오차를 줄이기 위해서는 TPA에 비하여 DMAA의 양을 증가시키는 것이 좋다. 그러나 이때 TPA의 상대적인 양이 감소하여 평형상수를 구하는데 가장 좋은 범위

(TPA 단위체와 1:1 복합체의 양이 거의 동일하게 존재할 때)에 있는 반면에 흡광도가 줄어들어 스펙트럼의 측정오차가 커지게 된다. 본 실험에서 TPA:DMAA의 비율을 1:9 정도로 한 것은 이때가 DMAA 단위체 농도 계산 오차도 적으며 동시에 스펙트럼 측정 오차도 별로 크지 않기 때문이다.

평형상수를 구하기 위하여 아래의 식을 사용하였다.

$$C_1/C_m = K_1 \cdot C_p \quad (4)$$

본 실험에서 총 TPA 및 DMAA의 농도는 온도별 CCl_4 의 비중을 감안하여 보정하였다. (4)식의 농도표현은 활동도로 표시하여야 하나 측정된 농도범위가 매우 묽기 때문에 활동도 계수를 1로 보아 그대로 몰 농도를 사용하였다. (4)식을 이용하여 C_p 에 대하여 C_1/C_m 을 도식하면 이때의 기울기가 평형상수가 되므로, 이로부터 평형상수를 구했다. 각 온도별 C_p 에 대한 C_1/C_m 의 도식을 Fig. 6에 TPA-DMF계에 대하여 대표적으로 나타내었고, 이 기울기로부터 각 온도별 평형상수를 구하였다.

열역학적 상수계산. 수소결합으로 1:1의 복합체를 형성할 때 온도에 따른 흡수띠로부터 아래와 같이 van't Hoff식을 사용하여 열역학적 상수들을 구할 수 있다.

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (5)$$

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

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

즉, $R \ln K$ 값을 온도($1/T$)에 대해 도식하면 그 기울기로부터 ΔH° 값을 얻을 수 있다. Fig. 7은 TPA-DMAA- CCl_4 계에서 온도에 따른 K 값을 5°C에서 55°C까지의 온도에 대해 도식한 것으로 그림에서 보는 바와 같이 거의 직선이다. 이것은 본 실험의 온도범위에서는 ΔH° 가 거의 변화되지 않는다는 것을 의미하며 따라서 이 직선의 기울기로부터 ΔH° 를 구할 수 있고, ΔS° 는 이 직선의 세로 좌표 절편에서 구할 수 있다. 이 직선은 최소자승법으로 구하였으며 오차범위는 95% 신뢰도하에서 구하여 Table 3에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 ΔS° 는 오차범위가 매우 크며 따라서 경향성은 알 수 있으나 정량성은 별로 없다.

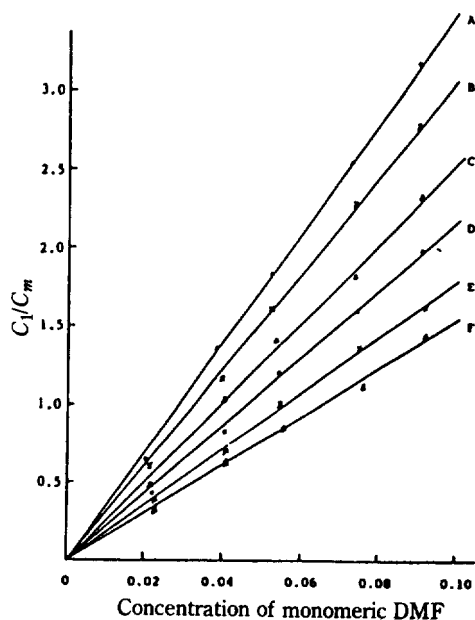


Fig. 6. C_1/C_m vs. DMF concentration plot in carbon tetrachloride. (A) 5°C, (B) 15°C, (C) 25°C, (D) 35°C, (E) 45°C, (F) 55°C.

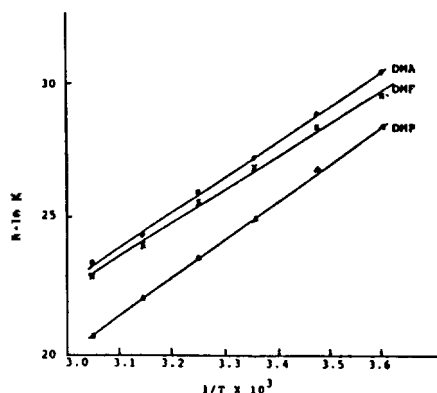


Fig. 7. $R \ln K$ vs. $1/T$ plot in carbon tetrachloride system.

Table 3. Thermodynamic parameters for the hydrogen bonding of TPA and DMAA in carbon tetrachloride (95% confidential interval)

	DMF	DMA	DMP
H° kJ/mol	-12.5 1.1	-13.5 1.3	-14.1 0.6
S° J/mol-deg	-15.2 3.7	-17.9 4.3	-22.3 1.9

Table 3에서 ΔH° 와 ΔS° 를 비교해 보면 DMF에서 DMA, DMP로 알킬기가 길어질수록 ΔH° 가 음수쪽으로 더 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은

알킬기가 길어질수록 전자방출 효과가 커져 카르보닐기의 산소원자에 전자밀도가 커져서 수소결합을 강하게 한다는 것을 의미한다. 또한 ΔS° 도 음수쪽으로 더 커지는 경향성이 나타난다. 이는 알킬기가 길어질수록 수소결합시 회전운동에 더 많은 제한을 받기 때문이다.

결 론

수소결합 연구에 있어서, 근적외선을 이용할 경우 열량계를 이용하는 방법보다 정확한 결과를 얻을 수 있다. 왜냐하면 $\nu_a + \text{amide II}$ 흡수띠는 대부분 N-H 진동만을 직접 측정하여 순수한 수소결합의 영향만을 보기 때문이다. 또한 $\nu_a + \text{amide II}$ band는 1400 nm 부근에서 나타나는 배진동보다 다른 흡수띠의 겹침현상이 적고 흡광계수가 커서 실험의 정밀도가 높다. 적외선 흡수 스펙트럼에서는 측정시 KBr Cell과 같이 다루기 어려운 측정 용기를 사용해야 하고 다른 흡수띠의 겹침현상이 많아 측정오차가 커지나, 근적외선 영역에서는 특수 수정 Cell을 사용하여 매우 정밀한 결과를 얻을 수 있다.

근적외선 영역에서 나타나는 TPA 단위체 및 1:1 복합체의 $\nu_a + \text{amide II}$ 흡수띠는 Lorentzian이나 Gaussian의 단일 함수로 보는 것보다 두 함수의 곱으로 보는 것이 더 정확한 결과를 얻는다.

Table 4에 thioacetamide와 thiopropionamide간의 수소결합의 세기인 ΔH° 를 비교해 놓았다. DMAA의 알킬기가 길어질수록 수소결합형성 엔탈피 변화가 커지는 것을 알 수 있다. 이는 알킬기가 길어질수록 전자방출 효과가 커져 카르보닐기의 산소원자에 음전하가 증가하여 강한 수소결합을 하기 때문인 것으로 해석된다. 그리고 hiopropionamide 쪽이 전체적으로 thioacetamide에 비해 적은 수소결합 엔탈피 변화를 나타내는 데 이는 전자효과보다는 용매화 효과²⁹⁻³²로 설명할 수 있다. 단위체로 존재하는 thiopropionamide와 thioacetamide는 1:1 복합체가 형성될 때 용매화 되어 있는 용매와 해리를 해야 하므로 강하게 용매화 되어있는 thiopropionamide 쪽이 적은 수소결합형성 엔탈피 변화를 나타내게 된다.

본 연구는 문교부의 기초과학 연구비 지원으로

수행되었음에 이에 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. I. M. Klotz and J. S. Franzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3460 (1962).
2. A. S. N. Murthy and C. N. R. Rao, *J. Mol. Struct.*, **6**, 253 (1970).
3. C. R. Cantor and P. R. Schimmel, "Biophysical Chemistry," Part 1, p. 278, W. H. Freeman and Company, 1980.
4. A. Goth, *Medical Pharmacology*, **98**, C. V. Mosby Co. (1984).
5. Y. S. Choi, Y. D. Huh and O. D. Bonner, *Spectrochim. Acta*, **41A**, 1127 (1985).
6. B. C. Kim, K. S. Song, and Y. S. Choi, *J. Korea Chem. Soc.*, **29**, 599 (1985).
7. K. B. Lee, B. C. Kim, C. J. Yun, O. D. Bonner, and Y. S. Choi, *J. Korea Chem. Soc.*, **30**, 510 (1986).
8. J. Y. Choi, *Theis of Master*, Korea Univ. (1986).
9. Y. A. Kim, *Theis of Master*, Korea Univ. (1986).
10. H. S. Park, *Theis of Master*, Korea Univ. (1986).
11. P. J. E. Griffiths and G. D. Morgan *Spectrochim. Acta*, **28A**, 1899 (1972).
12. T. Gramsted and J. Sandstrom, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 31 (1969).
13. E. Gentric, J. Lauransan, C. Roussel, and J. Metzger, *Tetrahedron Lett.*, **3**, 251 (1977).
14. P. Vinkler, W. Walter, and G. Keresztury, *Spectrochim. Acta*, **36A**, 935 (1980).
15. K. S. Seshardri and R. N. Jones, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1013 (1963).
16. P. Torkington, *Applied Spectroscopy*, **34**, 189 (1980).
17. J. Pitha and R. N. Jones, *Can. J. Chem.*, **44**, 3031 (1966).
18. J. J. Kankare, *Anal. Chem.*, **42**, 1322 (1970).
19. F. J. Knorr and J. M. Harris, *Anal. Chem.*, **53**, 272 (1981).
20. J. N. Spencer, R. C. Garrett, F. J. Mayer, J. E. Merkle, C. R. Powell, M. T. Tran, and S. K. Berger, *Can. J. Chem.*, **58**, 1372 (1980).
21. J. Pitha and R. N. Jones, *Can. J. Chem.*, **45**, 2347 (1967).
22. L. L. Graham and C. Y. Chang, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **75**, 776 (1971).
23. L. L. Graham and C. Y. Chang, *J. Chem. Soc. Fara-*

- day I, **75**, 784 (1971).
24. P. A. Kollman and L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3286 (1969).
25. P. A. Kollman and L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5085 (1970).
26. M. van Thiel, E. D. Becker, and G. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **27**, 486 (1957).
27. A. Tusi and E. Nixon, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1521 (1970).
28. T. Kato, S. Hyodo, and T. Fujiyama, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1010 (1978).
29. J. N. Spencer, J. E. Gleim, M. L. Hackman, C. H. Blevins, and R. C. Garrett, *J. Phys. Chem.*, **82**, 563 (1978).
30. J. N. Spencer, S. K. Berger, C. R. Powell, B. D. Henning, G. S. Furman, W. M. Loffredo, E. M. Rydberg, R. A. Neubert, C. E. Shoop, and D. N. Blaich, *J. Soln. Chem.*, **10**, 501 (1981).
31. J. N. Spencer, S. K. Berger, C. R. Powell, B. D. Henning, G. S. Furman, W. M. Loffredo, E. M. Rydberg, R. A. Neubert, C. E. Shoop, and D. N. Blaich, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1236 (1981).
32. J. N. Spencer, C. L. Campanella, E. M. Harris and W. S. Wolbach, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1988 (1985).