

본 실험에서의 스펙트럼 변화를 좀 더 정량적으로 다루기 위해 (특히, 1:2 복합체에 대한 요인이 있는지 여부를 알기 위해) Factor Analysis를 하였다. 일정한 농도에서 25°C부터 150°C까지의 6개의 스펙트럼을 분석하고 차례로 높은 온도의 스펙트럼을 하나씩 빼어주면서 분석하였다. 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 25°C에 대한 자료는 변수가 한 개만 존재하므로 항상 factor가 하나의 값만 나오므로 의미가 없다. Table 1에서 알 수 있듯이 factor가 2와 3 사이에서 그 값의 급격한 변화를 볼 수 있으며, 이는 모든 스펙트럼이 두 가지 factor에 의해서 설명될 수 있음이 명백하다. 따라서 1:2 TA-DMA complex는 본 실험조건에서는 거의 생성되지 않으므로, 본 연구에서는 첫 단계 평형반응의 열역학적 상수만을 고려하였다.

근적외선 분광법을 이용한 TA-DMA간의 수소결합 연구에 있어서 TA의 적당한 띠를 선택하는 것이 중요하다. S.E. Krikorian³ 등은 클로로포름에서 Acetamide(AA)를 비롯한 몇몇 아미드들의 N-H 배진동띠와 조합띠에 관한 흡수띠 지정을 연구하였

다. 본 실험에서는 1965 nm에서의, TA의 N-H 비조화 신축진동과 Amide II(60% N-H 굽힘진동+40% C-N 신축진동)의 조합띠를 선택하였고, 1950~1990 nm 사이의 파장영역에서 TA단위체와 TA-DMA 1:1 복합체의 흡수띠가 겹쳐서 나타나므로 이를 분리하기 위하여 흡수 스펙트럼을 Lorentzian 함수와 Gaussian 함수의 곱함수 형태로 보아서, J.J. Seo⁴의 프로그램을 이용하여 띠 분해를 하였다.

Fig. 2는 이 스펙트럼의 1950 nm에서 1990 nm까지 컴퓨터 분해한 결과를 보여주고 있다. 오차 범위내에서 비교적 잘 맞아감을 볼 수 있다. Fig. 2에서 5055 cm⁻¹부근에서 나타나는 peak는 자료값들이 일관성이 없으며, 뚜렷한 경향성을 보이지도 않았다.

그리고 기존의 자료들에 의하면 1:2 complex의 peak라고 규정 지을 수도 없다⁵. 그러므로 이 peak는 unassigned band이고, 지정된 파장 영역내에서 다른 조합띠인지의 여부는 앞으로 계속 연구되어야 할 부분이다.

Fig. 1을 보면, 온도가 올라감에 따라 5087 cm⁻¹ 부근의 단위체 띠(monomer peak)는 점점 커지지만, 5060 cm⁻¹부근의 1:1 복합체 띠(complex peak)는

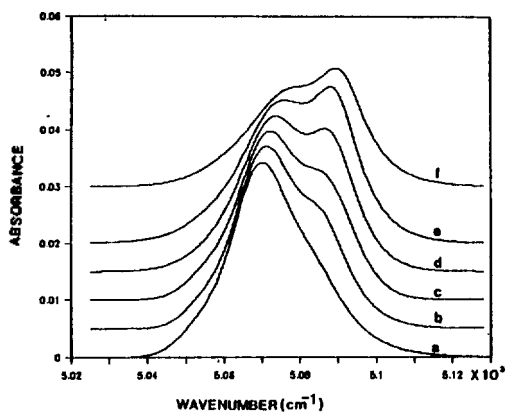


Fig. 1. Temperature dependence of spectrum of $7.5 \times 10^{-3}M$ TA- 6.75×10^{-2} DMA solution in CCl_4 (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C, (d) 100°C, (e) 125°C, (f) 150°C.

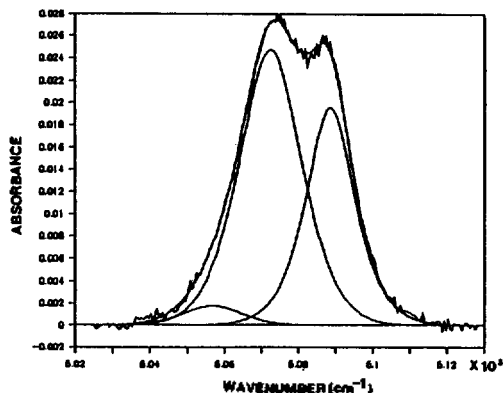


Fig. 2. Computer resolution of spectrum of $7.5 \times 10^{-3}M$ TA- 6.75×10^{-2} DMA solution in CCl_4 at 100°C.

Table 1. The average percentage variable of TA-DMA spectra at various concentration

Factor/Temp.	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
factor 1	99.7 (±0.127)	99.0 (±0.217)	97.9 (±0.290)	96.3(±0.254)	94.0 (±0.323)
factor 2	0.267(±0.054)	0.960(±0.400)	2.10 (±0.159)	3.42 (±0.212)	5.64 (±0.206)
factor 3	0.000(±0.000)	0.029(±0.024)	0.029(±0.024)	0.086(±0.017)	0.133(±0.027)

작아짐을 볼 수 있는데 100°C 이상에서 그 변화가 심하다. Fig. 3은 각 농도에 대한 온도변화에 따른 극대값 이동을 보여주고 있다. TA 단위체와 TA-DMA 1:1 복합체 모두 청색이동(blue shift)을 하고 있는데, 이는 N-H나 C-H 진동이 강화되었음을 의미한다. 이는 수소결합이 약화되었음을 의미하며 온도가 높을수록 TA 단위체 띠가 커지는 현상과도 일치하고 있다.

Bellamy와 Owen⁶는 수소결합길이를 단지 H결합의 상호작용 뿐 아니라, O-H 공유결합의 포텐셜 우물(potential curve)에도 의존한다고 하였다. 온도가 증가함에 따라 O-H간의 길이는 점점 길어지며 상대적으로 N-H의 길이는 짧아질 것이다. 따라서,

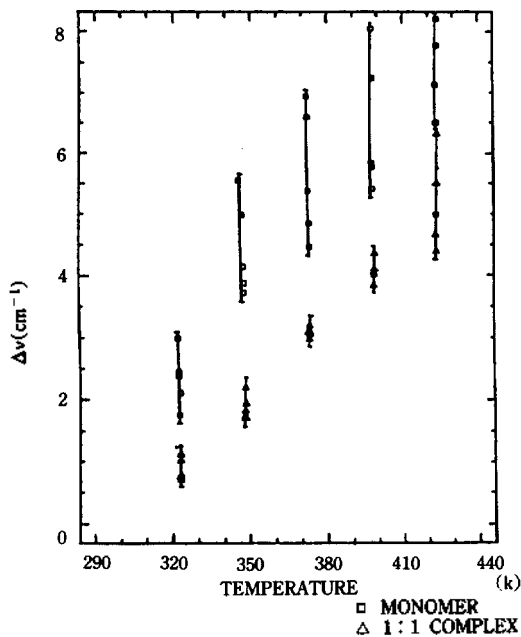


Fig. 3. Plot of $\Delta\nu$ (50, 75, 100, 125, 150%) vs temperature at various concentration from 25°C to 150°C.

Table 2. Thermodynamic parameters for the hydrogen bonding of thioacetamide (TA) and N,N-dimethylacetamide (DMA)

Temperature (°C)	25	50	75	100	150	150
K	37.43	35.21	30.20	24.23	18.51	13.65
G (KJ/mol)	-8.98	-9.57	-9.86	-9.89	-9.66	-9.20
H (KJ/mol)	-0.13	-3.90	-7.68	-11.45	-15.22	-19.00
S (J/mol K)	29.70	17.54	6.29	-4.18	-13.97	-23.17

에너지값이 커지므로 단파장으로 이동하는 현상으로 볼 수 있다. 얼음의 거리에 대한 파장 변화 온도의존 스펙트럼의 경우에 청색이동(blue shift)이 선형적인 관계를 보여주는데⁷, 본 실험에서도 똑같은 결과를 얻을 것인지에 대해선 좀 더 많은 자료들을 분석해야 할 필요가 있다.

TA-DMA의 수소결합에 대한 열역학적 상수를 얻기 위한, 평형상수를 구하는 식은 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{[C_{1:1}]}{[C_{mono}][C_{DMA}]_{free}} \quad (1)$$

$$[C_{DMA}]_{free} = [C_{DMA}]_{total} - [C_{1:1}]$$

여기서 $[C_{1:1}]$ 은 1:1 복합체농도, $[C_{mono}]$ 는 free TA 농도, $[C_{DMA}]_{free}$ 는 free DMA 농도, 그리고 $[C_{DMA}]_{total}$ 은 DMA 전체 농도를 나타낸다. 위 식에서 $[C_{1:1}]/[C_{mono}] = r$ 이라 정의하면, 식 (1)은 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{r}{[C_{DMA}]_{total} - [C_{TA}](r/(1+r))}$$

r 값은 컴퓨터 분해결과 얻어진 peak의 높이를 이용하여 구하였다. 활동도 계수는 용액이 아주 묽기 때문에 고려하지 않았다. 기존⁴의 면적을 이용한 r 값은 peak의 intensity가 너무 작아 컴퓨터 분해과정시, 반파 넓이(half-width)가 고정되지 않았고 너무 임의적으로 변하여 일관성있는 결과를 얻기가 힘들었다. 그러므로 본 실험에서는 면적 대신 높이를 이용하여 r 값을 구하였더니, 합리적인 값을 얻을 수 있었다. 수소결합에 대한 열역학적 상수를 얻기 위해선, 온도 변화에 따른 각 농도에서의 K_1 값의 변화를 알아야 한다. 온도에 대한 $\ln K_1$ 의 관계를 Fig. 4에 실었다.

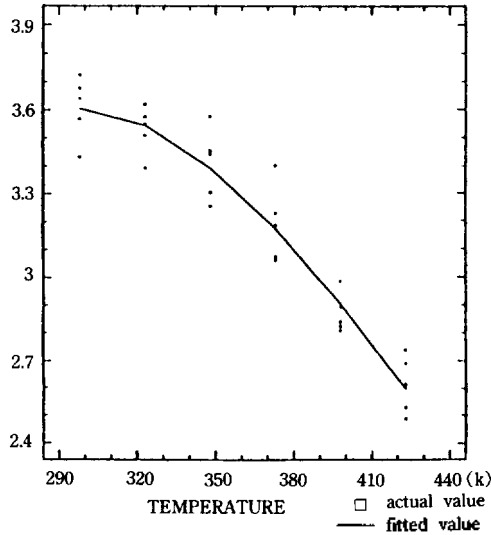


Fig. 4. Plot of $\text{Ln}K_1$ vs temperature at various concentration from 25 °C to 150 °C.

그림에서 알 수 있듯이 $\text{Ln}K_1$ vs T 가 직선관계가 아니고, 100°C 부근에서 꺾이는 현상을 볼 수가 있다. 이는 100°C 이하와 그 이상에서 ΔH 가 상당한 차이가 있음을 의미한다.

$\text{Ln}K_1$ 를 $A+B\text{Ln}T+C/T$ 의 함수로 보고 비선형 피기법으로 A, B, C 값을 구하였다. 그 값은 각각 125.20, -18.16 그리고 -5399.23으로 얻었다. 이 값들을 이용하여, $\Delta H, \Delta S$ 그리고 ΔG 등을 구하여 Table 2에 실었다. 구하는 식은 다음과 같다.

$$\Delta G = -RT\text{Ln}K_1$$

$$d\text{Ln}K_1/dT = \Delta H(T)/RT^2 = B/T - C/T^2$$

예상대로 100°C 이상에서의 ΔH 값이 상대적으로

큼을 알 수 있다. 이를 기존의 5°C에서 55°C ΔH° 값인 $-14.4 \text{ KJ mol}^{-1}$ 과 비교해 보면 그 값이 많은 차가 있음을 알 수 있다.

이것은 기존의 접근 방식은 좁은 온도 범위내에서 ΔH 가 온도에 무관한 함수로 보았으며, 본 실험에서는 넓은 온도 영역내에서 ΔH 가 온도에 의존하는 함수로 보고 그 값을 구했기 때문에 나타나는 차라 생각된다. 그러나, ΔG 값은 25°C와 50°C에서 각각 -9.8, -9.3으로 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

이상에서 보는 바와 같이 고온에서의 수소결합의 열역학적 상수값은 온도에 의존적인 비선형적 성격을 띠는 함수로 보아야 할 것이다.

본 연구가 이루어지도록 연구비 지원을 하여준 문교부측에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. O. D. Bonner and Y. S. Choi, *Spectrochim. Acta.* **31A**, 1975 (1975).
2. H. J. Kweon, T. J. Jeong, and Keon Kim, *New Physics* in Press.
3. S. E. Krikorian and Muhpour, *Spectrochim. Acta.* **29A**, 1233 (1973).
4. J. J. Seo, *Master Thesis*, Korea University (1989).
5. Y. S. Choi, Y. D. Hue, and O. D. Bonner, *Spectrochim. Acta.* **41A**, 1127 (1985).
6. L. J. Bellamy and A. J. Owen, *Spectrochim. Acta.* **25A**, 319 (1969).
7. W. A. P. Luck and W. Ditter, *J. Mol. Struct.* **1**, 261 (1967/1968).
8. K. B. Lee, *Master Thesis*, Korea University (1984).