

티오프로피온 아마이드의 수소 결합 능력에 대한 근 적외선 분광학 연구

朱虞兒 · 朴貞蕙[†] · 尹昌柱[‡] · 崔永翔

고려대학교 이과대학 화학과

[†]고려대학교 자연과학대학 화학과

[‡]카톨릭대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 8. 24 접수)

The Near Infrared Spectroscopic Studies on the Hydrogen Bonding Ability of Thiopropionamide

Sul-A Ju, Jeunghee Park[†], Chang-Ju Yoon[‡], and Young-Sang Choi

Department of Chemistry, Korea University, 1 Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Chungnam 339-700, Korea

[‡]Department of Chemistry, Catholic University, Bucheon 422-102, Korea

(Received August 24, 1995)

요 약. 사염화탄소 속에서 티오프로피온아미드(TPA)와 triethylphosphine oxide(TEPO), triphenylphosphine oxide(TPPO), trimethylphosphate(TMP), 그리고 tributyl phosphate(TBP)간의 수소 결합에 대한 열역학적 상수들을 근적외선 분광법을 이용하여 구하였다. TPA의 ν_2 +amide II 조합띠는 TPA 단위체 및 수소 결합을 이룬 TPA의 띠로 이루어져 있음이 확인되어 이 띠를 두 개의 Lorentzian-Gaussian 곱함수의 띠로 분해하였다. 온도 및 농도의 변화에 따른 이 조합띠의 변화로부터 TPA의 수소 결합에 대한 평형 상수 및 열역학적 함수를 구하였다. TPA와 TEPO, TPPO, TMP, TBP의 수소 결합 엔탈피는 각각 -21.4, -16.8, -12.8, -12.9 kJ/mol이었다. 이 결과는 치환기의 inductive effect 및 steric effect로 설명할 수 있다.

ABSTRACT. Thermodynamic parameters for the hydrogen bonding between thiopropionamide(TPA) and proton donors such as triethylphosphine oxide(TEPO), triphenylphosphine oxide(TPPO), trimethylphosphate(TMP), and tributyl phosphate(TBP) in dilute carbon tetrachloride solution have been measured by near-IR spectroscopy. The ν_2 +amide II combination band of TPA has been resolved into two Lorentzian-Gaussian product components which have been identified with monomeric TPA and 1:1 hydrogen bonded complex. The equilibrium constants and thermodynamic parameters for the formation of 1:1 hydrogen bonded complex have been obtained by the analysis of concentration and temperature dependent spectra. The standard enthalpies for the 1:1 hydrogen bonded complex formation of TPA with TEPO, TPPO, TMP, and TBP in CCl_4 have been found to be -21.4, -16.8, -12.8, and -12.9 kJ/mol, respectively. The results are explained by the inductive and steric effects of substituents.

서 론

생화학계에서는 아마이드기의 수소 결합이 단백질 및 폴리펩티드의 구조를 결정하는데 중요한 역할을 하기 때문에, 단백질과 폴리펩티드의 화학적 행동을 이해하기 위해 이에 대한 모델 화합물로서 아마이드

기의 수소 결합에 대한 연구가 여러 방향으로 진행되어 왔다.¹

본 연구에서는 수소 주개 물질로서 thiopropionamide(TPA)를, 수소 받개 물질로서 triethylphosphine oxide(TEPO), triphenylphosphine oxide

(TPPO), trimethyl phosphate(TMP), tributyl phosphate(TBP)를 사용하였으며, 용매로는 용매와 용질 간의 상호 작용이 거의 없는 비극성인 사염화탄소를 사용하였다. TPA는 농도의 변화에 따라 수소 반개 분자와 1:1 혹은 1:2 복합체 형성이 가능하나, 본 실험에서는 1:1 복합체만 존재할 수 있도록 낮은 농도에서 실험을 했다.

수소결합의 열역학적 값을 구하는 분광학적 방법으로 근적외선 영역이 좋은 것으로 알려져 있다. IR의 경우 N-H 신축 진동은 N-H 굽힘 진동의 배(overtone) 진동에 의해 Fermi resonance²가 일어나 매우 복잡한 스펙트럼으로 나타나며, C-H 신축 진동과 O-H 신축 진동에 의해 방해받기 쉽고, 흡광도가 크기 때문에 짧은 용기 길이를 사용해야 한다. 또한 KBr cell과 같이 다루기 힘든 용기를 사용해야 하므로 정량성이 떨어진다. 이에 반해 근 적외선 영역에서는 많은 배진동 또는 조합 진동 띠(combination band)가 나타나며, 스펙트럼 분리가 잘되므로 필요에 따라 흡수 띠의 선정이 용이하고, 흡광도에 따라서 용기 길이를 임의로 선택할 수 있는 특수 수정 용기를 사용할 수 있으므로 정량성이 좋다. 따라서, 본 연구에서는 근 적외선 영역 중에서 방해 띠가 매우 적은 N-H 비조화 신축 진동과 Amide II의 조합 띠를 사용하여 TPA와 TEPO, TPPO, TMP, 그리고 TBP간의 열역학적인 파라미터를 구하였다.

실 험

실험에 사용한 시약으로 TPA(TCI, 99%)는 벤젠을 사용하여 재결정한 후 실온에서 감압하여 건조시켜 사용하였다. TEPO(Alfa) 및 TPPO(Aldrich, 98%)는 실온에서 24시간 감압하여 건조시킨 후에 사용하였고, TMP(Sigma, 98%)와 TBP(Sigma, 98%)는 그대로 사용하였다. 물은 여러 가지 수소 반개 또는 수소 주개와 수소 결합을 할 수 있고 두 용질사이의 상호 작용에 영향을 미치므로 용액내에 존재하는 물을 제거하기 위해 Merck HPLC 급의 사염화탄소에 4 Å 분자체를 가하고 24시간 후에 사용하였다.

시료 용액은 TPA와 TEP는 1:1 몰 비율로, TPPO와는 1:1.7, TMP와는 1:4.3, TBP와는 1:3

몰 비율로 녹여 만들었다. 시료 용액 제작시 물이 들어가는 것을 방지하기 위해 모든 조작을 질소로 채워진 장갑 상자내에서 하였다. 시료 용액의 부피는 온도에 따라 변화하므로 각 용액은 10 mL 비중병(pycnometer)을 사용하여 각 온도에서 밀도를 측정함으로써 온도에 따른 TPA와 수소 반개의 농도를 계산하였다. 스펙트럼 측정시 대조 용액(reference solution)으로 TPA-수소 반개 용액 대신에 수소 반개만을 동량 첨가하여, 실험 파장 영역에서 생기는 수소 반개의 약한 흡수띠를 보상하였다.

사용한 기기는 근 적외선 스펙트럼 측정 기기로서 Cary Model 17DX(Varian)를 사용하였으며, 용액 측정 용기는 10, 5, 0.5 cm 길이의 원통형 측정 용기를 사용하였다. 온도 조절 장치는 Polyscience사의 Poly Temperature(온도 조절 편차 $\pm 0.1^\circ\text{C}$) 항온 순환조를 Cary 17DX에 연결하여 사용하였다. 각 온도에서 시료 용액을 완전히 열적 평형을 만든 후(30분에서 1시간)에 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

TPA와 수소 반개 사이의 수소 결합에 대한 정량적 연구를 위해 근 적외선 영역에서 TPA의 적당한 흡수 띠를 선택하는 것이 중요하다. Fig. 1은 사염화탄소에서 3 mM TPA 용액을 1920~2160 nm 사이의 영역에서 얻은 근 적외선 흡수 스펙트럼이다. Krikorian 등은 acetamide(AA)의 N-H 배 진동과 조합 띠에 관한 흡수 띠를 지정하였는데,³ AA의 C=O 작용기가 TPA의 C=S 작용기로 바뀐에 따라 크기가 큰 황 원자가 진동 방식을 방해하므로 TPA의 N-H 진동 띠가 다소 장 파장에서 나타나는 것을 고려할 때 각 띠의 지정이 일치함을 확인하였다. Fig. 1에서 표시된 TPA의 띠 A는 N-H 비대칭 신축 운동(ν_a)과 Amide II의 조합 띠이고, 띠 B는 N-H 대칭 신축운동(ν_s)과 Amide II의 조합 띠이며, 띠 C는 ν_a 와 Amide III의 조합 띠이며, 띠 D는 ν_s 와 Amide III의 조합 띠이다(단, Amide II는 60% N-H 굽힘 진동과 40% C-N 신축 진동의 조합이고, Amide III는 30% N-H 굽힘 진동과 40% C-N 신축 진동과 20% CH_3 -C 진동의 조합이다). 본 실험에서는 흡광도가 크고 다른 조합 띠에 의해 방해받지 않아 해석이 용이한

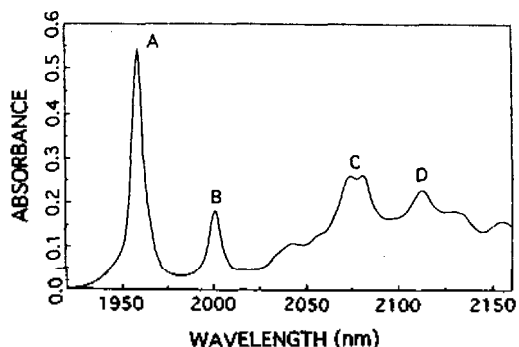


Fig. 1. The near IR spectrum in the range of 1920~2160 nm for 3 mM TPA in CCl₄ solution. A: N-H asymmetric stretching (ν_2)+Amide II, B: N-H symmetric stretching (ν_1)+Amide II, C: ν_2 +Amide III, D: ν_1 +Amide III.

1970 nm 근방의 비대칭 신축 진동과 Amide II의 조합 때 A를 사용하였다.

본 실험에서는 TPA-수소 받게 복합체가 1:1 뿐만 아니라 1:2도 생길 가능성이 있고, 또 단위체와 1:1 복합체의 띠가 근접된 위치에서 겹쳐져 있으므로 띠 분해를 통하여 단위체와 1:1 복합체의 양을 구하는 방법으로는 몰 흡광 계수나 진동수 이동 대신에 몰당 면적(molar area)을 사용하였다. 이것은 측정 방법과 혹은 온도에 따른 평형 이동으로 생기는 농도 변화에 의해 Beer의 법칙으로부터 생기는 기계적 편차와 화학적 편차를 줄이고 농도 변화에 따른 굴절률의 변화로 인한 편차를 줄이기 위해서이다. Pitha와 Jones⁴는 적외선 흡수 띠는 Lorentzian 형태로 나타나고, 기계적 물리적 원인에 의한 2차 요소들이 이 띠에 Gaussian 섭동을 일으키므로 적외선 흡수 띠는 Lorentzian 함수와 Gaussian 함수의 곱 함수로 나타내야 한다고 주장하였다. 따라서, 근적외선 흡수 띠를 Lorentzian과 Gaussian 함수의 곱 함수로 보아서 겹쳐진 흡수 띠를 개개의 흡수 띠로 분해하였다.

Lorentzian-Gaussian 곱 함수의 형태는 다음과 같다.

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

A(ν): 진동수 ν 에서의 흡광도, X_1 : λ_{max} 에서의 흡광도, X_2 : 최대 흡수 진동수, X_3 : Lorentzian 반-높이 선 나비(b_L)의 역수($=1/b_L$), X_4 : $\ln 2/b_G$ (b_G : Gaussian 반-

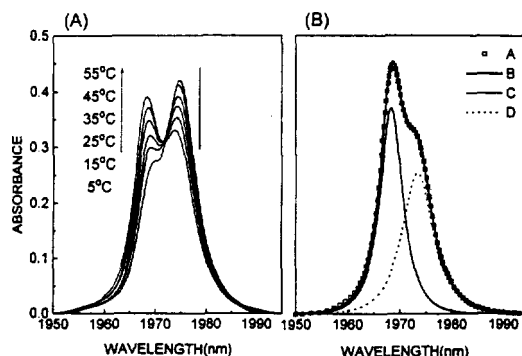


Fig. 2. (A) The absorption spectrum of ν_{N-H} + Amide II combination band of TPA(8.9 mM)/TPPO(15.1 mM)/CCl₄ as a function of temperature. (B) Resolved spectra of ν_{N-H} + Amide II combination band of 5.3 mM TPA with 15.9 mM TBP in CCl₄ at 35°C. Unfilled squares A, thin line C, and dashed line D represent the measured absorption spectrum, resolved band of monomeric TPA, and resolved band of hydrogen bonded TPA, respectively. The thick line B is the sum of C and D.

높이 선 나비)

두 개의 Lorentzian 함수와 Gaussian 함수의 곱 함수로 근 적외선 흡수 띠를 맞추는 방법으로 simplex search method를 사용하였다.⁵ 본 실험에서는 이론치와 실험치의 차를 제공하여 더한 함(λ^2)이 0.000006 이하인 경우에 반복을 멈추도록 하였다. 흡수 띠의 면적은 단순히 파장을 미세하게 나누어 파장이 폭선과 만나는 점들과 사다리꼴의 형태를 이루는 것으로 보아 각 사다리꼴의 합으로 구하였다. 반 띠 나비는 $A(\nu)_{l-c} = 1/2 X_1$ 즉 λ_{max} 에서의 흡광도의 반이 되는 ν 의 값을 컴퓨터로 구하고 $\Delta\lambda_{1/2} = 2(\nu - X_2)$ 의 식으로부터 구하였다.

Fig. 2(A)는 TPA(8.9 mM)/TPPO(15.1 mM)/CCl₄ 용액의 온도를 변화시켰을 때 ν_2 +Amide II 띠는 뚜렷한 등흡광 점(isobestic point)을 보이는 것은 용액내에는 1:1 복합체만이 형성됨을 의미한다. Fig. 2(B)는 35°C에서 TPA(5.3 mM)/TBP(15.9 mM)/CCl₄의 시료 용액에서 얻은 스펙트럼을 컴퓨터로 분해한 것이다. 계산에 의한 폭선과 측정된 폭선이 잘 일치한다. 따라서 띠 형태 함수를 Lorentzian 함수와 Gaussian 함수의 곱으로 보는 것이 매우 타당하다.

평형 상수를 구하기 위해 다음의 식 (2)를 이용하였다.

$$C_b/C_m = K \cdot C_{free} \quad (2)$$

여기에서 C_{free} 는 수소 받개 단위체의 농도로서 총 수소 받개의 농도에서 TPA:수소 받개 1:1 복합체의 농도를 제외시킨 것이고 C_b 는 1:1의 TPA와 수소 받개의 복합체의 농도, C_m 은 TPA 단위체의 농도이다. 평형 상수를 구하는 식에서는 활동도 표현을 사용하는 것이 옳지만 본 실험에서 측정된 TPA 농도 범위는 묽은 농도 영역이므로 몰 농도를 그대로 사용하였다. 위의 (2)식을 이용하여 C_{free} 에 대한 C_b/C_m 을 도식하면, 이때 얻어지는 기울기가 평형 상수가 된다. 평형 상수와 온도 의존에 대한 관계식으로부터 TPA와 수소 받개간의 수소 결합 세기를 나타내는 표준 엔탈피(ΔH°)를 구할 수 있다. 아래의 van't Hoff 식으로부터 $R \cdot \ln K$ 를 $1/T$ 에 대하여 도식하여 ΔH° 을 구할 수 있다.

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

여러 수소 받개에 대해 온도 범위(5~55°C)에서 구한

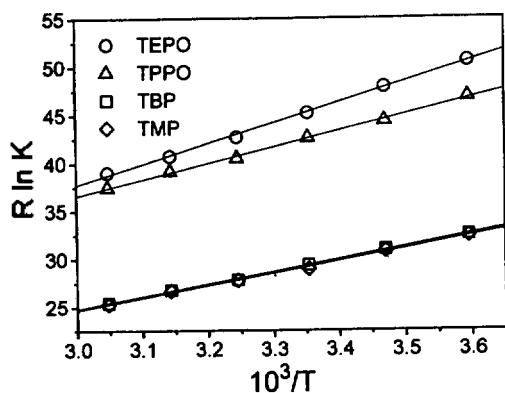


Fig. 3. The plot of $R \cdot \ln K$ vs. $1/T$ for the hydrogen bonding formation of TPA with several proton acceptors.

평형 상수를 사용하여 $R \cdot \ln K$ 대 $1/T$ 을 도식한 결과를 Fig. 3이 보여주고 있다. 실험치는 오차내에서 직선으로 맞추어지며, 기울기와 절편으로부터 ΔH° 와 ΔS° 를 얻었다. 구한 ΔH° 와 ΔS° 값을 Table 1에 수록하였다.

Table 1에서 열역학적 상수들을 비교해 보면, TEPO>TPPO>TBP>TMP 순으로 수소 결합 능력이 약해짐을 알 수 있다.⁶ 먼저 TEPO와 TPPO를 비교해 보면, TPPO의 phenyl기는 TEPO의 ethyl기보다 P=O의 전자를 세게 끌어당기므로 O의 전자 밀도가 감소하여 수소 결합 능력이 감소된다. 또한 phenyl기는 ethyl기 보다 입체 장애 효과를 더 나타내므로 수소 결합이 어려워 작은 K 및 $-\Delta H^\circ$ 값을 나타내리라 예상된다. TPPO와 TMP를 비교해 보면, TMP의 methoxy의 산소는 TPPO의 phenyl기의 탄소보다 전자를 더 잡아당기므로 P=O의 O의 전자 밀도를 감소시켜 TPA와의 수소 결합 능력을 감소시킨다.⁷ TBP와 TMP에서는, butoxy기가 methoxy기 보다 전자를 주는 능력은 약간 더 크지만 TPA와 수소 결합을 할 때 입체 장애가 약간 더 있을 것으로 예상된다. 따라서 K 및 ΔH° 는 거의 비슷함을 알 수 있다.

최근에 발표된 연구 결과에 따르면 사염화탄소 용액에서 thioacetamide(TA)에 대한 수소 받개로 TEPO와 TPPO를 사용하여 $-\Delta H^\circ$ 를 구하였는데 그 값은 각각 22.9 kJ/mol과 18.2 kcal/mol이었다.⁸ TPA가 수소 주개로 사용되었던 경우가 TA가 사용된 때보다 작은 값을 갖는데 이것은 TPA의 propyl기가 TA의 ethyl기 보다 전자를 주는 능력이 더 커 N-H의 극성이 감소하고 따라서 수소 결합 능력이 감소하기 때문이다.

Table 1. Thermodynamic parameters for the hydrogen bonding formation of thiopropionamide with several phosphines in CCl_4

Proton acceptor	K (M^{-1})						$-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta S^\circ$ (J/mol·K)
	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C		
TEPO	437.5	318.6	230.1	169.7	134.2	109.4	21.4	26.4
TPPO	278.5	207.4	167.9	130.4	110.9	90.4	16.8	13.9
TMP	49.0	40.9	32.6	28.3	24.8	20.9	12.8	13.7
TBP	49.8	41.7	34.3	28.5	25.1	21.3	12.9	13.9

결론

1. TPA의 근 적외선 1970 nm 근방의 비대칭 산 축진동과 Amide II의 조합띠를 온도와 농도를 변화시켜 얻어, 사염화탄소 용액에서의 TPA와 여러 수소 받개 사이의 수소 결합에 대한 정성 정량적인 정보를 얻었다.

2. 사염화탄소에서 TPA와 TEPO, TPPO, TMP, TBP간의 수소 결합 생성 엔탈피는 각각 -21.4, -16.8, -12.8, -12.9 kJ/mol이었는데 이는 치환기의 inductive effect 및 steric effect로 설명할 수 있었다.

본 연구는 교육부 기초과학연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

인용문헌

1. Nemethy, G.; Peer, W. J. *Annu. Rev. Biophys. Bio-*

ogr. 1981, 10, 459.

2. Vinkler, P.; Walter, W.; Keresztury, G. *Spectrochim. Acta* 1980, 36A, 935.

3. Krikorian, S. E.; Mahpour, M. *Spectrochim. Acta* 1973, 29A, 1233. Krikorian, S. E.; Andre, T. A.; Maphour, M. *ibid.* 1976, 32A, 1447.

4. Pitha, J.; Jones, R. N. *Can. J. Chem.* 1966, 44, 3031.

5. Kobayashi, M.; Matsushita, R. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 2789.

6. Shavers, C. L.; Parsons, M. L.; Deming, S. N. *J. Chem. Ed.* 1979, 56, 5, 307.

7. Alexander, A.; Mashkocsky, A. A.; Ahat, A. Nabiullin, A. A.; Odinkov, S. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 1982, 79, 951.

8. Lee, J.; Park, S.; Choi, Y. S. *Ihak Nonjip* 1991, 32, 47.