

DAEHAH HWAHAK HWOEEJEE  
(Journal of the Korean Chemical Society)  
Vol. 34, No. 6, 1990  
Printed in the Republic of Korea

## 단 신

### 고온에서 근적외선 분광법을 이용한 사염화탄소내에서의 Thioacetamide와 N,N-dimethylacetamide 사이의 수소결합에 관한 연구

金志英 · 崔永翔 · 金 健\*

고려대학교 이과대학 화학과

(1990. 8. 22 접수)

### Near-IR Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bonding between Thioacetamide and N,N-dimethylacetamide in CCl<sub>4</sub> at High Temperature

Ji Young Kim, Young Sang Choi, and Keon Kim\*

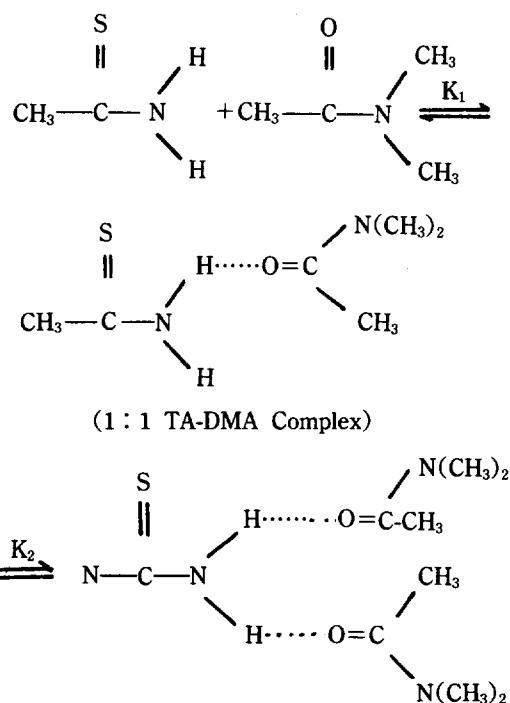
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 22, 1990)

수소결합의 모델로서 Thioacetamide(TA)와 N,N-dimethylacetamide(DMA),N,N-dimethylformamide(DMF) 등을 사용하여 근적외선 분광법에 의한 연구가 많이 진행되어 왔다<sup>1</sup>. 그러나 대부분의 연구가 50°C 정도로 제한된 영역에서 행해졌다. 이러한 연구에 있어서 가장 어려운 점 중 하나는 수소 결합을 전혀 하지 않는 용매가 한정되어 있으며(예: CCl<sub>4</sub>, 벤젠) 또한, 용해도가 작다는 점이다.

본 연구에서는 고온 cell을 이용하여 가능한 범위내에서 온도와 농도에서 수소주개로서의 TA와 수소받개로서의 DMA 사이의 수소결합 세기에 대한, 25°C에서 150°C 사이의 열역학적 상수들의 변화를 살펴보았다. 150°C 이상에서는 TA가 분해되므로 그 이상에서는 연구가 불가능하였다. 용매로는 근적외선 영역에서 거의 흡수가 없고 용질과의 결합이 거의 없는 불활성 용매로서 사염화탄소를 사용하였다. CCl<sub>4</sub>에 대한 TA의 용해도 때문에 TA와 DMA를 약 1:9 몰 비율로 stock solution을 만든 후, TA 농도가 7 mM, 7.5 mM, 9 mM, 9.5 mM, 10 mM이 되도록 CCl<sub>4</sub>로 각각 둑혀서 사용하였다. 사용한 기기는 근적외선 분광기인 Cary Model 17DX(Varian company)와 본 연구실에서 제작한 고온용 cell<sup>2</sup>을 사용하였다. 이들 용액을 25°C에서 150°C까지 25°C 간

격으로 온도를 올려가며 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. 대표적인 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. TA와 DMA간의 수소결합은 다음 그림과 같은 두 단계 평형반응으로 진행된다.



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 실험 조건에서는 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. Krikorian<sup>3</sup> 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. Seo<sup>4</sup>의 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<sup>-1</sup>부근에서 나타나는 peak는 자료값들이 일관성이 없으며, 뚜렷한 경향성을 보이지도 않았다.

그리고 기존의 자료들에 의하면 1 : 2 complex의 peak라고 규정 지을 수도 없다<sup>5</sup>. 그러므로 이 peak는 unassigned band이고, 지정된 파장 영역내에서 다른 조합띠인지의 여부는 앞으로 계속 연구되어야 할 부분이다.

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

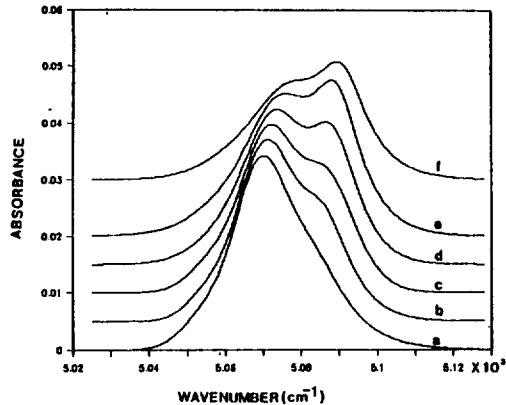


Fig. 1. Temperature dependence of spectrum of  $7.5 \times 10^{-3} M$  TA- $6.75 \times 10^{-2}$  DMA solution in  $CCl_4$  (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C, (d) 100°C, (e) 125°C, (f) 150°C.

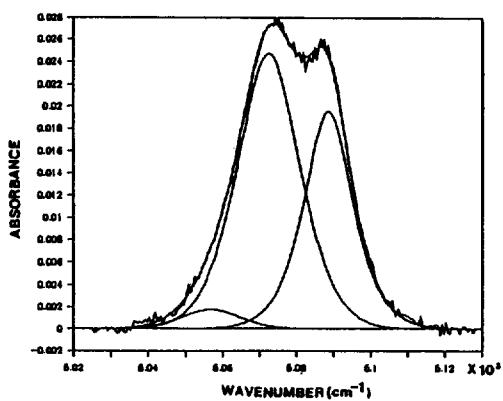


Fig. 2. Computer resolution of spectrum of  $7.5 \times 10^{-3}$  TA- $6.75 \times 10^{-2}$  DMA solution in  $CCl_4$  at 100°C.

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 ( $\pm 0.127$ )  | 99.0 ( $\pm 0.217$ )  | 97.9 ( $\pm 0.290$ )  | 96.3 ( $\pm 0.254$ )  | 94.0 ( $\pm 0.323$ )  |
| factor 2     | 0.267 ( $\pm 0.054$ ) | 0.960 ( $\pm 0.400$ ) | 2.10 ( $\pm 0.159$ )  | 3.42 ( $\pm 0.212$ )  | 5.64 ( $\pm 2.06$ )   |
| factor 3     | 0.000 ( $\pm 0.000$ ) | 0.029 ( $\pm 0.024$ ) | 0.029 ( $\pm 0.024$ ) | 0.086 ( $\pm 0.017$ ) | 0.133 ( $\pm 0.027$ ) |

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-N 진동이 강화되었음을 의미한다. 이는 수소결합이 약화되었음을 의미하며 온도가 높을수록 TA 단위체 띠가 커지는 현상과도 일치하고 있다.

Bellamy와 Owen<sup>6</sup>는 수소결합길이를 단지 H결합의 상호작용 뿐 아니라, O-H 공유결합의 포텐셜우물(potential curve)에도 의존한다고 하였다. 온도가 증가함에 따라 O-H간의 길이는 점점 길어지며 상대적으로 N-H의 길이는 짧아질 것이다. 따라서,

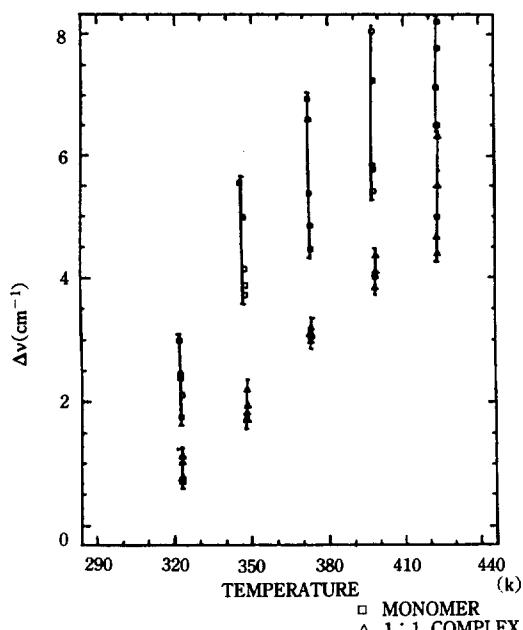


Fig. 3. Plot of  $\Delta\nu (= 50, 75, 100, 125, 150 - 25)$  vs temperature at various concentration from 25°C to 150°C.

에너지값이 커지므로 단파장으로 이동하는 현상으로 볼 수 있다. 얼음의 거리에 대한 파장 변화 온도의존스펙트럼의 경우에 청색이동(blue shift)이 선형적인 관계를 보여주는데<sup>7</sup>, 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,  $[C_{mono}]$ 은 free TA 농도,  $[C_{DMA}]_{free}$ 는 free DMA 농도, 그리고  $[C_{DMA}]_{total}$ 은 DMA 전체 농도를 나타낸다. 위 식에서  $[C_{1:1}]/[C_{mono}] = r^o$ 라 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. 기준<sup>1</sup>의 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.

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 |

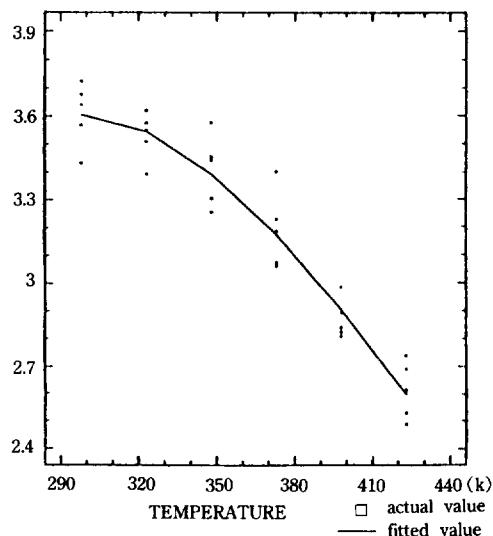


Fig. 4. Plot of  $\ln K_1$  vs temperature at various concentration from 25°C to 150°C.

그림에서 알 수 있듯이  $\ln K_1$  vs  $T$ 가 직선관계가 아니고, 100°C 부근에서 꺽이는 현상을 볼 수가 있다. 이는 100°C 이하와 그 이상에서  $\Delta H$ 가 상당한 차이가 있음을 의미한다.

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

$$\Delta G = -RT\ln K_1$$

$$d\ln K_1/dT = \Delta H(T)/RT^2 = B/T - C/T^2$$

예상대로 100°C 이상에서의  $\Delta H$ 값이 상대적으로

큽을 알 수 있다. 이를 기준의 5°C에서 55°C  $\Delta H^\circ$  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  $\Delta H$ 가 온도에 무관한 함수로 보았으며, 본 실험에서는 넓은 온도 영역내에서  $\Delta H$ 가 온도에 의존하는 함수로 보고 그 값을 구했기 때문에 나타나는 차라 생각된다. 그러나,  $\Delta G$ 값은 25°C와 50°C에서 각각  $-9.8, -9.3$ 으로 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

이상에서 보는 바와 같이 고온에서의 수소결합의 열역학적 상수값은 온도에 의존적인 비선형적 성격을 띤 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).