

티오아세트아미드/아세톤 용액의 아민기의 핵자기이완속도의 온도 및 압력 의존

金 健 · 崔永翔 · 尹昌柱*[†] · E. Lang[‡]

고려대학교 화학과

[†]성심여자대학 화학과

[‡]독일레겐스부르크대학교 생물리 및 물리생화학연구소

(1991. 8. 28 접수)

Temperature and Pressure Dependence of the Nuclear Magnetic Relaxation Rates of -NH₂ Group in Thioacetamide/Acetone Solutions

Keon Kim, Young Sang Choi, Chang Ju Yoon*[†], and E. Lang[‡]

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

[†]Department of Chemistry, Song-Sim University for Women, Bucheon 422-100, Korea

[‡]Institut of Biophysics und Physical Biochemistry, University Regensburg Regensburg, Germany

(Received August 28, 1991)

요 약. 티오아세트아미드/아세톤 용액에 대한 ¹⁴N 이완속도를 NH₂기의 ¹H 공명 신호의 자세한 선 모양 분석으로부터 구하였다. 압력과 온도의 효과를 조사하고 분자 재배향의 활성화에너지를 구하였다. NH₂기의 ¹H 이완속도도 압력과 온도의 함수로 구하였다. 이들 결과를 아민기의 ¹⁴N 이완의 결과와 함께 고찰하였다.

ABSTRACT. Information about ¹⁴N relaxation rates is obtained for thioacetamide (TA) in acetone from a detailed line-shape analysis of the ¹H resonance signal of NH₂ group. The effect of pressure and of temperature were investigated, and activation energies for molecular reorientation are given. And also ¹H relaxation rates of NH₂ group of TA as a function of pressure and temperature are obtained. These results are discussed with the results for the ¹⁴N relaxation of amine group.

서 론

용액 상태의 여러 가지 고유한 복잡성 때문에 용액을 이해하기 위해서는 분자 수준에서 이루어지는 측정이 필요하다. 고압 핵자기공명은 이러한 용액계의 분자 수준의 두 가지 종류의 측정 즉, 압력 함수로의 화학적 이동¹과 핵스핀이완²을 측정하는 수단을 제공하였다. 용액 상태에서 용질분자의 분자 운동을 NMR로 추출하기 위해서는 핵자기공명에 활성인 핵의 핵스핀이완 시간을 측정하여야 한다. 특히 사극자 핵의 핵스핀이완시간의 측정은 그 핵을 통해서 보는 분자의 뒹구름의 관한 정보가 된다.

본 연구는 사극자핵인 질소를 함유한 티오아세트아미드(TA)의 아세톤 용액에서 아민기의 양성자

스펙트럼을 관찰하여 그 스펙트럼으로부터 간접적으로 질소 핵의 사극자이완 속도를 구하는 것이다. 양성자는 질소핵과 스칼라 짝지움을 하고 있으므로 질소 핵의 사극자이완의 정도에 따라 양성자 스펙트럼의 선모양은 큰 영향을 받는다. 따라서 양성자의 선 모양의 분석을 통해 TA/Acetone 용액의 동적구조의 특성을 온도와 압력변화의 NMR로부터 연구할 수 있다.

TA의 NH₂기의 두 양성자는 티오닐기(S=C)의 영향으로 인하여 자기적으로 다른 행동을 보인다. 따라서 양성자 NMR로부터 간단한 네 선으로 된 AB-형 스펙트럼을 관찰할 수 있다³. 그러나 이 스펙트럼의 각 선은 ¹⁴N핵의 사극자 짝지움으로 인하

여 대단히 넓어진다. 사극자핵은 보통 분자의 재배향으로 인해서 생기는 전기장 기울기의 변동과 전기사극자모우멘트와의 상호작용 때문에 대단히 빠르게 이완한다. 이 효과가 질소핵에 짝지워진 수소핵에 영향을 주면서 선 넓어지기의 원인이 되고 있다.

스핀 $> 1/2$ 핵과 스칼라 상호작용에 의해 짝지워진 스핀 $-1/2$ 핵의 공명 선-모양에 관한 수식은 몇몇 연구진에 의해 개발된 바 있는데 그 중 질소 핵과 같은 스핀 -1 에 대하여 Pople이 유도한 식은 다음과 같다⁶

$$I(X) \propto \frac{45 + \eta^2(5X^2 + 1)}{225X^2 + \eta^2(34X^4 - 2X^2 + 4) + \eta^4(X^6 - 2X^4 + X^2)} \quad (1)$$

즉 수소와 같은 스핀 $-1/2$ 핵의 스펙트럼의 흡수 세기는 단위가 없는 파라미터 $x = \Delta\nu/J$ 와 $\eta = 10\pi T/J$ 의 함수로 표현되고 있다. 여기서 $\Delta\nu$ 는 스핀 $-1/2$ 핵의 Larmor 주파수를 Hz로 나타낸 주파수, J 는 스핀 $-1/2$ 과 스핀 -1 핵 사이의 짝지움 상수 및 T_1 은 스핀 -1 핵의 스핀-격자 이완시간이다. 그런데 스핀 -1 핵의 T_1 은 분자 및 핵 성질과 다음과 같이 관련되어 있다^{7,8}. 즉,

$$T_1^{-1} = 3(e^2qQh^{-1})^2\tau_c/8 \quad (2)$$

이 식에서 e 는 전자의 전하 eQ 는 핵사극자모우멘트 및 τ_c 는 eQ 와 핵에 나타나는 전기장 기울기 eq 와의 상호작용에 대한 상관관계시간이다. 몇 가지 가정을 도입하면 τ_c 는 다음 식과 같이 표현된다.

$$\tau_c = 4\pi\eta a^3/3kT \quad (3)$$

이 식에서 η 는 매체의 점도이며, a 는 분자를 구형이라고 가정할 때의 반경이다. 물론 (3)식은 정확치 않으나 점도와 온도에 τ_c 가 의존한다는 것은 옳바르다고 할 수 있다. 그리하여 점도와 온도의 변화는 스핀 -1 핵의 T_1 을 변화시킬 것이며 그 결과 스핀 $-1/2$ 핵의 선 모양도 바뀔 것이다.

Yoon과 그의 공동 연구진⁹은 최근 $-NH_2$ 기의 양성자 선 모양을 AB-형의 4선 각각이 (1)식으로 표현된다고 즉 4개의 (1)식으로 구성되어 있다고 가정하여 실험적으로 얻은 스펙트럼을 분석한 바 있다. 원칙적으로는 양성자의 선 모양을 분석하면

J_{NH} 값과 $(T_1)_N$ 을 독립적으로 Yoon의 모형에 따라 분석할 수 있으나 파라미터 맞추기 과정을 좀 더 신뢰성 있게 하기 위하여 J 값은 온도에 따라 변하지 않는다고 가정하고 질소 핵의 T_1 과 두 양성자의 화학적 이동만을 구하였다. 본 논문에서는 질소핵의 T_1 결과만을 발표한다.

실 험

본 연구에서 사용한 용질은 Aldrich사의 ACS급인 티오아세트아미드를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 아세톤은 Merck사의 Uvaso급인 아세톤- d_6 를 사용하였다. 시료는 0.2 m 용액으로 Lüdemann 및 그의 공동 연구진이 개발한 고압 셀¹⁰에 주입하고 탈기한 후 밀봉하였다. 양성자 공명스펙트럼은 Burker사의 MSL 300 MHz 분광기, 동 회사제품인 온도 조절장치와 역시 Lüdemann과 그의 연구진에 의해 개발된 압력 조절용 Cu-Be autoclave¹⁰를 부착하여 -60°C 에서 53°C 사이의 온도와 1 bar부터 2000 bar 사이에서 압력을 변화시켜가며 측정하였다. Podscat PT3030 digitizer를 사용하여 본 실험에서 얻은 스펙트럼을 읽고 IBM PC AT급 컴퓨터를 이용하여 Simplex 방법으로 맞추어 질소핵의 T_1 을 구하였다⁹.

결과 및 토의

80 MHz 스펙트럼에서 TA의 NH_2 기의 양성자 공명 스펙트럼을 온도와 압력을 변화시켜가며 기록하였다. Fig. 1은 그 중에서 52와 -8.0°C 의 경우를 재현하여 놓은 것이다. 그림에서 볼 수 있는 흥미로운 모양은 높은 온도에서 넓은 삼중선부터 시작하여 압력이 증가하면서 삼중선은 무너지고 압력에 따라 점점 더 넓어지는 단일선을 보이다가 낮은 온도로 가면 넓은 이중선으로 갈라지면서 압력 증가에 따라 이중선의 선나비는 점점 좁아지는 것을 보여주고 있는데 그 이유는 C(S)-N의 내부 회전각이 증가하기 때문이다. 그림에는 보이고 있지 않으나 -60°C 와 2000 bar의 압력이 되면 이중선의 각 선-나비는 약 5 Hz가 된다. 이 값은 자장의 불균일성에 의한 선 넓어지기를 제외하고도 아직도 선 넓어지기가(line broadening) 크다. 이러한 여분의 선 넓어지기는 위에서 언급한 양성자와 질소 간의

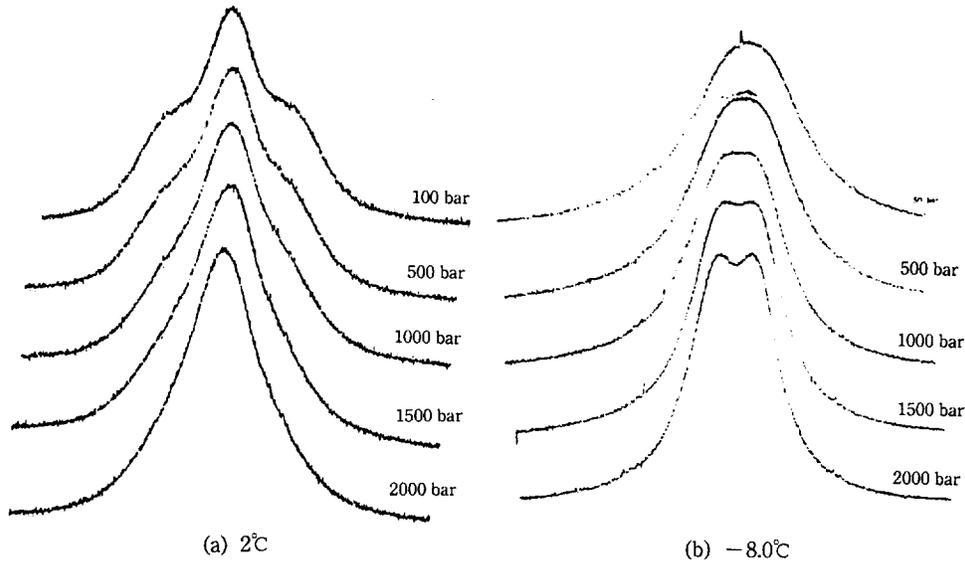


Fig. 1. Proton magnetic resonance spectra of 0.2 M solution of thiocetamide in acetone at various pressure showing broadened doublet to triplet due to relaxation of nitrogen nucleus of the NH₂ group.

스칼라 상호작용이 완전하게 소멸되지 않았기 때문이다.

Fig. 2는 양성자의 선 모양을 압력을 가하지 않고 온도만을 변화시켜가며 얻은 스펙트럼을 분석하여 간접적으로 얻은 NH₂기의 질소핵의 스핀-격자 이완속도와 ¹⁴N-nmr의 질소핵 신호의 inversion recovery법¹³에 의한 (1/T₁)_N이다. 두 방법으로 얻은 결과 실험 오차내에서 좋은 일치율을 보이고 있다. 따라서 양성자 스펙트럼의 선모양 분석을 통해 얻은 이완속도를 믿을 수 있다.

Fig. 3은 온도와 압력을 변화시켜가며 얻은 NH₂기의 양성자 스펙트럼의 선모양 분석으로 구한 질소핵의 스핀-격자 이완속도를 온도의 역수로 도시한 것이다. 실험한 온도와 압력 범위에서 좋은 선형관계를 보이고 있다(선형 회귀의 R² 값이 모두 0.99 이상이다). Moniz와 Gutowsky¹¹는 온도 변화에 따른 상관관계 시간 τ_c의 특성을 Arrhenius-형의 도식으로 부터 얻은 활성화에너지로 설명할 수 있다고 하였다. 본 연구에서 얻은 1000/T대 ln(1/T₁)_N 도시는 좋은 직선을 보여주고 있다. 이 직선의 기울기에서 활성화에너지를 얻는데, 그 결과를 Table 1에 수록하여 놓았다.

Fig. 4는 온도와 압력을 변화시켜가며 얻은 NH₂

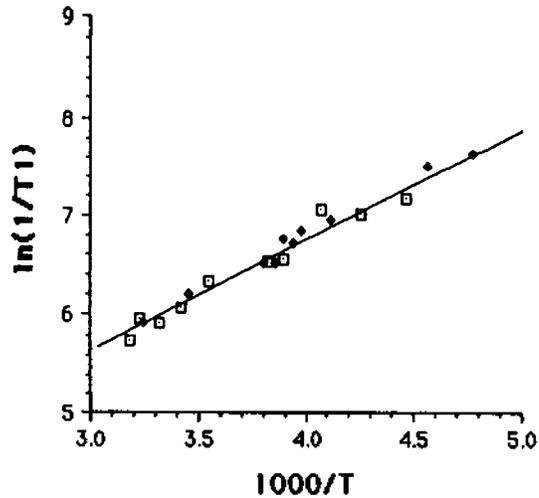


Fig. 2. Plot of ln(1/T₁)_N versus 1000/T at p=0.1 MPa. □: from N-nmr inversion recovery data of NH₂ group. ◇: from proton lineshape analysis of NH₂ group.

기의 양성자 신호의 inversion recovery법에 의한 양성자의 ln(1/T₁)_p를 온도의 역수로 도시한 것이다. 역시 실험한 온도와 압력 범위에서 좋은 선형관계를 보이고 있다. 이 직선의 기울기에서 계산한 활성화에너지 값을 역시 Table 1에 함께 수록하였다.

Fig. 5는 Table 1의 자료를 도시한 것이다. 활성화에너지의 물리적 의미는 명확하지 않아도¹² TA

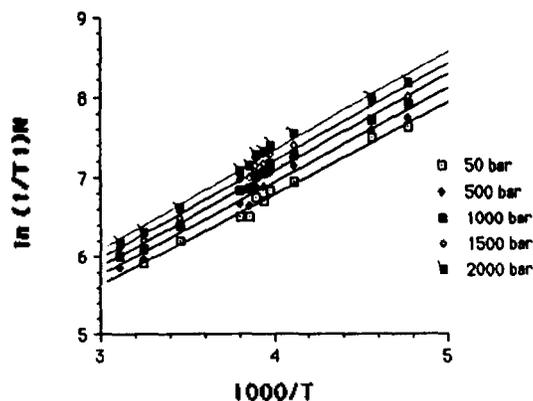


Fig. 3. Plot of $\ln(1/T_1)_N$ versus $1000/T$ at various pressures. The best fit straight line from linear least-squares analysis is also shown.

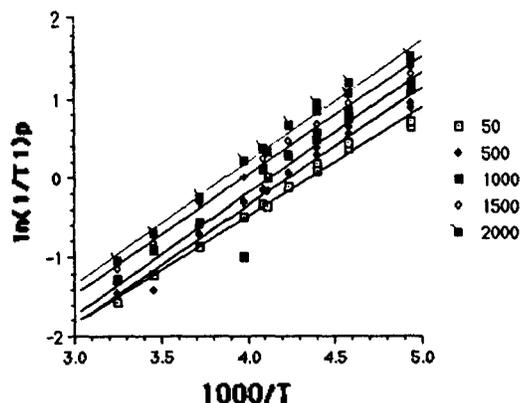


Fig. 4. Plot of $\ln(1/T_1)_P$ versus $1000/T$ at various pressures. The best fit straight line from linear least-squares analysis is also shown.

분자의 운동이 압력 증가에 따라 장애를 받는 것은 활성화하기 때문에 질소의 사극자이완이나 수소 핵의 이완에 대한 활성화에너지는 증가한다고 할 수 있다. Fig. 5와 Table 1은 이 사실을 보여주고 있다. 그런데 아민기의 질소핵을 통해 본 분자 재배향에 대한 활성화에너지는 같은 기의 수소핵의 이완 활성화에너지보다 약 2 kJ mol^{-1} 정도 낮다. 또한 압력 변화에 따른 각 활성화에너지의 변화 양상도 서로 달라지고 있다. 분자 재배향에 대한 압력 변화는 압력 증가에 따라 점진적으로 증가하는 반면 수소핵 이완에 대한 활성화에너지는 초기에 급격히 증가하다가 1000 bar 이후 압력이 계속 증가하여도 거의 변하지 않고 있다. 수소 핵의 이완 속도는 (4)식과 같이 자기

Table 1. The variation with pressure of the ^{14}N and ^1H relaxation for NH_2 group of thioacetamide in acetone- d_6 .

Pressure, [bar]	$E_a(^{14}\text{N})$, [kJ mol^{-1}]	$E_a(^1\text{H})$, [kJ mol^{-1}]
50	9.	11.2
500	9.8	12.4
1000	10.0	12.7
1500	10.2	12.5
2000	10.5	12.7

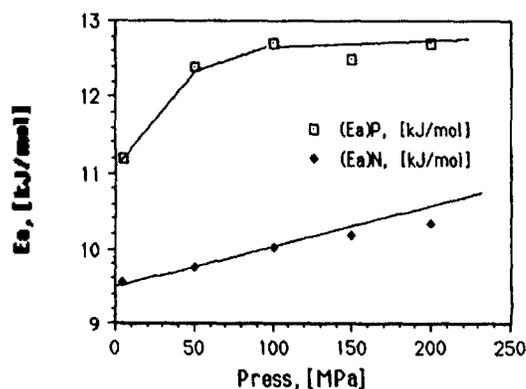


Fig. 5. Activation energies of relaxations as a function of pressure.

쌍극자 사이의 상호작용에 기인한 분자간 효과와 분자의 재배향과 같은 분자내 메카니즘에 의존하기 때문에^{14,15} 수소핵 이완에 대한 활성화에너지를 질소핵 이완의 활성화에너지처럼 해석하는 것은 문제가 있다.

$$(1/T_1) = (1/T_1)_{\text{intra}} + (1/T_1)_{\text{inter}} \quad (4)$$

또한 아미드 화합물에서는 C-N 결합의 부자유회전과 분자간 양성자의 교환과 같은 동적 특성이 수소핵의 이완에 어떤 영향을 줄 수 있다면 그러한 효과도 수소핵 이완의 활성화에너지에 기여할 수 있어 순수한 분자 재배향의 활성화에너지와는 다르다고 생각한다. 이에 관한 이론적 고찰과 실험 연구가 현재 진행되고 있다.

본 연구는 문교부의 기초과학 육성연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사하는 바이다. 또한 CY는 고압용 NMR 분광기를 사용하게 허락하여주신 Regensburg대학의 H. Lüdemann 교수에게 감사

합니다.

인 용 문 헌

1. P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*; Academic Press: New York, 1967.
2. J. G. Oldenziel and N. J. Trappeniers, *Physica A*, **82**, 1611 (1976).
3. J. Jonas, *Science*, **216**, 1179 (1982).
4. J. R. Suhr, C. J. Yoon, S. G. Ro, and Y. S. Choi, *Bull Korean Chem. Soc.*, **8**, 230 (1987).
5. S. Sunners, L. H. Piette, and W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, **88**, 681 (1960).
6. J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1**, 168 (1958).
7. A. V. Cunliffe and R. K. Harris, *Mol. Phys.*, **15**, 413 (1968).
8. R. K. Harris, N. C. Pyper, R. E. Richards, and G. W. Schulz, *Mol. Phys.*, **19**, 145 (1970).
9. C. J. Yoon and Y. J. Kim, *J. Nat. Science, Song-Sim College for Women*, **12**, 15 (1991).
10. U. Gaarz, H-D. Lüdemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 607 (1976).
11. W. B. Moniz and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **38**, 11155 (1963).
12. H. G. Hertz, *Prog. NMR Spectrosc.*, **3**, 1599 (1967).
13. R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pittman Books Ltd., London, 1983.
14. C. J. Yoon, *J. Nat. Science, Song-sim College for Women*, **9** 57 (1987).
15. A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1961.