

아세트아미드의 아미노 양성자의 화학적 이동과 N-C(O) 결합주위의 부자유회전에 미치는 *n*-알코올 용매 효과

權純模 · 崔鍾顯 · 崔永翔[†] · 尹昌柱* · 權大根**

고려대학교 화학과

*성심여자대학 화학과

**미시간대학교 화학과

(1989년 8월 25일 접수)

Effects of *n*-Alcohols on the Amino-Proton Chemical Shifts and on the Hindered Rotation about the N-C(O) Bond of Acetamide

Soon-Ki Kwon, Jong-Ho Choi, Young-Sang Choi[†], Chang-Ju Yoon*, and Dae-Keun Kwon**

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

*Department of Chemistry, Song-Sim University for Women, Buchun 422-100, Korea

**Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

(Received August 25, 1989)

요 약. *n*-알코올 용매에서 아세트아미드(AA)의 아미노 양성자의 nmr 화학적 이동과 선모양을 온도의 함수로 조사 연구하였다. 아미노 양성자의 화학적 이동 변화를 용매의 극성 파라미터 중에서 Reichardt의 $E_T(30)$ 으로 고찰하여 그들 사이에 다음과 같은 관계가 존재함을 밝혔다.

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_0 + aE_T(30) + b[E_T(30)]^2$$

여기서 δ_0 는 용질의 기체 상태 또는 $E_T(30)$ 가 0인 상태에서의 용질의 화학적 이동이며, a 는 알코올 용액에서 용질이 갖는 고유한 특성이며, b 는 용질-용매의 상호작용을 나타내는 상수이다. 또한, 선모양의 분석에서 얻은 N-C(O) 결합 주위의 부자유회전 장애도 아미노 양성자에 대한 화학적 이동의 행동과 유사하게 용매의 $E_T(30)$ 과 밀접한 관계가 있음을 알아 내었다.

ABSTRACT. ¹H-nmr chemical shifts and lineshapes of amino-protons of acetamide (AA) in *n*-alcohols were determined. The chemical shifts are discussed by the Reichardt's solvent polarity parameter, $E_T(30)$. The following relationship between δ_{obs} and $E_T(30)$ was obtained.

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_0 + aE_T(30) + b[E_T(30)]^2$$

where δ_0 is the chemical shift of the solute in gaseous state or at $E_T(30)=0$, a is a characteristic constant for the protons of AA in *n*-alcohol solutions and b is a constant for the solute (AA)-solvent (*n*-alcohols) interaction. The barrier of the hindered rotation about the N-C(O) bond in AA was obtained by analysis of the lineshapes of the amino-protons in AA. The behavior of the internal rotation as well as chemical shifts of the amino-protons in AA has been found to be closely related to the $E_T(30)$ of *n*-alcohols.

서 론

최종호 등^{1,2}은 최근 *n*-알코올 용매에 의한 티오아세트아미드 (TA)의 아미노 양성자의 핵자기공명 화학적 이동과 선모양을 온도와 용매를 변화시켜 가며 조사하여 그 결과를 용매의 극성 파라미터 중에서 받개상수(acceptor number)로 알려진 Reichardt의 $E_T(30)$ 의 효과로 고찰하여 다음의 결과를 얻은 바 있다. 즉,

$$\delta_{\text{observed}}(\text{or } \Delta G^*) = aE_T(30) + b[E_T(30)]^2$$

여기서 a 와 b 는 각 용매계의 특성을 나타내는 상수이다. 첫째항은 측정대상인 핵주위의 전자가 그 핵이 결합된 방향으로 용매에 따라 다르게 표류(drift)하는 것을 의미하며, 둘째항은 무시할 정도로 작기는 하나 N-H 양성자의 상자성 가리움 상수 $\sigma_B(\text{loc})$ 에 미치는 효과 때문에 나타나는 것으로 해석하였다. 후자는 분자사이의 van der Waals 힘이 나 수소결합과 같은 분자간 상호작용 때문에 나타난다.

위와 같은 해석은 Buckingham³이 반응장 R 을 전기장 효과에 가인한 ϵ 와 연관시킨 이론에서 얻은 것이다. 즉, 반응장 R 은 $(\epsilon-1)/(2\epsilon+2.5)$ 에 비례한다. 여기서 ϵ 는 용매의 유전상수이다. 최종호 등¹은 알코올 용매계에서 R 이 알코올의 $E_T(30)$ 와 좋은 선형관계가 있는 것을 발견하고 용질의 용매이동을 설명하였다.

본 연구에서는 TA대신에 아세트아미드(AA)을 사용하는데, AA-*n*-알코올계에서 아미노 기의 nmr 스펙트럼의 선모양을 변화시키는 요인에 세 가지가 있다. 첫째 것은 아미드의 N-C(O) 부자유 내부회전에 대한 에너지 장벽이고, 둘째 것은 아미노 양성자의 분자간 양성자 교환이며, 세 번째 것은 아미노기의 ¹⁴N-핵의 사극자 이완이다.

포름아미드(FA)의 수용액에서 물과 FA사이의 분자간 양성자 교환에 의한 아미노기의 양성자 nmr 선 넓힘은 관찰되지 않았다^{4,5}. 또한, TA 아미노 양성자의 선넓힘도 분자간 양성자 교환에 의해 관찰되지 않았다⁶. 이러한 결과에서 유추하여 AA-*n*-알코올 용매계에서도 용매 분자와의 분자간 양성자 교환효과는 핵자기공명선의 선 넓힘에 영향을 주지 않는다고 가정할 수 있다. 따라서 AA에서 아미노

양성자의 선 모양은 C-N 결합의 부자유회전과 ¹⁴N 핵의 사극자 이완에 의해 결정된다.

그런데 TA-*n*-알코올계에서 고급 알코올로 올라가면 아미노기의 공명선은 이중선으로 갈라지면서 이 이중선의 선 나비는 ¹⁴N 핵의 사극자이완의 영향을 받지 않는다¹. AA-*n*-알코올계에서는 이 효과가 더 뚜렷하게 나타나고 있다. 따라서 AA 양성자 스펙트럼의 선 모양은 C-N 결합의 내부회전 장애에 의해 결정된다.

본 연구는 여러 *n*-알코올 용액에서 온도변화에 따른 AA 양성자 스펙트럼을 조사하며, 여기서 얻게되는 정보를 분석하여 두 아미노 양성자에 대한 화학적 이동의 온도의존성과 AA의 N-C(O) 결합의 내부회전 장애는 어떠한가를 고찰한다. 이 결과를 바탕으로 아미드-알코올 상호작용의 특색을 이해하여 본다.

실 험

시약 및 시료. 본 연구에서 사용한 아세트아미드(AA)는 Sigma사 제품으로 메탄올-물 혼합용매로부터 재결정하여 30°C로 유지한 진공 오븐에 넣어 건조시켜 사용하였다. 용매로 사용한 *n*-알코올은 다음과 같다. 메탄올(MeOH)과 에탄올(EtOH)은 Aldrich사의 spectrograde, 프로판올(PrOH)은 Merck사의 chromatographic grade, 부탄올(BuOH)은 Aldrich사의 spectrograde, 펜탄올(PeOH)과 헥산올(HeOH)은 Aldrich사의 GR급 및 헵탄올(HpOH)은 Fluka사의 GR급이었다. 알코올 용매에서 수분을 제거하기 위하여 4 Å의 분자체를 사용하였다. 알코올 용액은 0.2몰랄 용액으로 이 농도 이하부터는 용질의 농도변화에 따른 화학적 이동과 선 나비 변화가 나타나지 않는다.

¹H-NMR 방법. 핵자기공명 스펙트럼은 Bruker사의 WP 80 CW인 80 MHz ¹H-nmr 분광기에 ±0.1°C까지 항온이 가능한 온도조절기 B-VT1000을 부착하여 5°C 간격으로 고온에서는 마른 질소기체를, 저온에서는 액체질소를 사용하여 얻었다. 온도는 고온에서 에틸렌 클리콜의 화학적 이동을, 저온에서는 메탄올의 화학적 이동을 이용하여 보정하였다. 내부 기준물질로는 테트라메틸실란(TMS)을 사용하여 AA의 화학적 이동을 조사하였다.

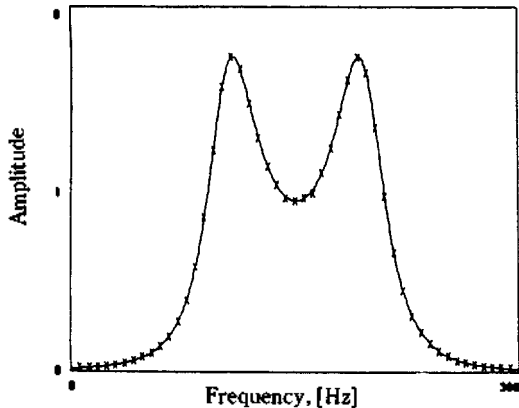


Fig. 1. Typical example of the calculated and experimental 80 MHz ¹H-nmr spectra of AA in MeOH at 25°C. τ (found) = 3.9×10^{-3} sec. $\delta\nu = 83$ Hz(measured value from experiment = 83.2 Hz).

열역학적 파라미터의 계산. 동적 핵자기공명(DNMR) 스펙트럼에서 화학적 교환속도는 단일 파라미터 방법, 무게집 온도(T_c)의 측정 및 총 선-모양 분석법(TLS) 등 세 가지 방법 중 한 가지를 선택하여 구하고 있다. 본 연구에서는 TLS방법의 한 종류인 Gutowsky와 Holm이 유도한 "서로 짝지어지지 않은 두 자리 교환"의 이론⁸을 사용하였다. 즉, 두 자리 A와 B사이에서 교환이 있을 때 양성자 스펙트럼의 선-모양은 다음과 같다.

$$\nu = \frac{\omega M_0 [(1/\tau T_2)P + QR]}{P^2 + R^2}$$

여기서 $P = \tau[(1/T_2)^2 - (\Delta\omega)^2 + (\delta\omega/2)^2] + 1/T_2$, $Q = \tau[\Delta\omega - (\delta\omega/2)(P_A - P_B)]$, $R = \Delta\omega[1 + (2\tau/T_2)] + (\delta\omega/2)(P_A - P_B)$ 및 $\tau = \tau_A\tau_B/(\tau_A + \tau_B)$ 이다. 또한 $\Delta\omega$ 는 걸어진 라디오 주파수와 두 공명의 중간에 해당하는 주파수와의 차이이며 $\delta\omega$ 는 A와 B사이에 교환이 없으면서 또한 겹침이 없을 때의 화학적 이동의 차이에 해당한다. P_i 는 i 핵의 분율이며 T_2 는 양성자와 스핀-스핀 이완시간이다.

선나비가 두 자리에 해당하는 주파수 분리에 비해 작을 때 T_2 항은 무시될 수 있으며 위의 식은 간단해진다. 실험적으로 얻은 스펙트럼의 반-높이-선나비, 봉우리 분리 및 교환이 없을 때 두 자리에 해당하는 진동수를 입력시켜 스펙트럼을 얻은 다음 이 스펙

트럼이 실제 실험에서 얻은 스펙트럼과 일치할 때까지 τ 를 변화시켜가며 계산을 반복하여 교환속도를 구한다⁹. Fig. 1은 MeOH 용액 298 K에서 AA의 ¹H-nmr 실험 스펙트럼에다 계산 스펙트럼을 맞추어 놓은 것을 대표적으로 보인 것이다. 합리적인 교환속도를 얻었을 때의 두 스펙트럼은 좋은 일치율을 보여주고 있다. 이렇게 하여 얻은 속도상수의 Arrhenius 도식으로부터 활성화 에너지를 구하고 다른 일반적인 열역학적 파라미터들은 다음과 같은 잘 알려진 관계식을 이용하여 계산한다.

$$\begin{aligned} \Delta H^* &= \Delta E_a^* - RT \\ \Delta S^* &= R (\log A - \log(\theta k_B T/h)) \\ \Delta G^* &= \Delta H^* - T\Delta S^* \end{aligned}$$

결 과

이론적으로 실온에서 1차 아미드의 아미노기 ¹H-nmr 스펙트럼은 삼중선으로 나타나야 한다. 그러나 아미드 화합물의 카르보닐기의 영향으로 N에 붙어 있는 두 수소는 서로 다른 자기적 환경에 놓이게 되며 또한 질소 핵의 이완은 사극자 이완이 주 메카니즘이기 때문에 넓은 단일선 내지는 이중선으로 관찰되고 있다. 이중선으로 관찰되는 경우 낮은 장쪽에 위치한 봉우리는 카르보닐기에 대하여 *trans* 양성자로, 높은 장의 것은 *cis* 양성자로 정하고 있다^{10,11}.

Fig. 2는 AA-알코올계에서 관찰된 AA의 아미노 양성자의 스펙트럼을 298 K에서 구한 것을 보인 것이다. MeOH용매 속에서 두 봉우리는 상당히 겹쳐서 나타난다. 용매의 알킬 사슬이 길어짐에 따라 봉우리의 분리는 뚜렷하여지며 EtOH부터는 두 봉우리의 겹침이 완전히 사라진 이중선이 나타난다. 또한 이중선의 각 봉우리의 선나비는 용매의 알킬 사슬의 길이에 따라 좁아지고 있다. Fig. 3은 MeOH와 HpOH용매에서 온도 변화에 따른 AA의 아미노 양성자 스펙트럼을 보인 것이다. 두 봉우리의 무게집 온도 T_c (coalescence temperature)는 HpOH의 경우보다 높은 온도에서 나타나고 있다. MeOH용액의 경우 AA의 아미노기 양성자 스펙트럼은 온도가 올라가면서 완전히 겹쳐진 후, 넓은 단일선을 보이다가 삼중선으로 갈라지고 있다. Fig. 2

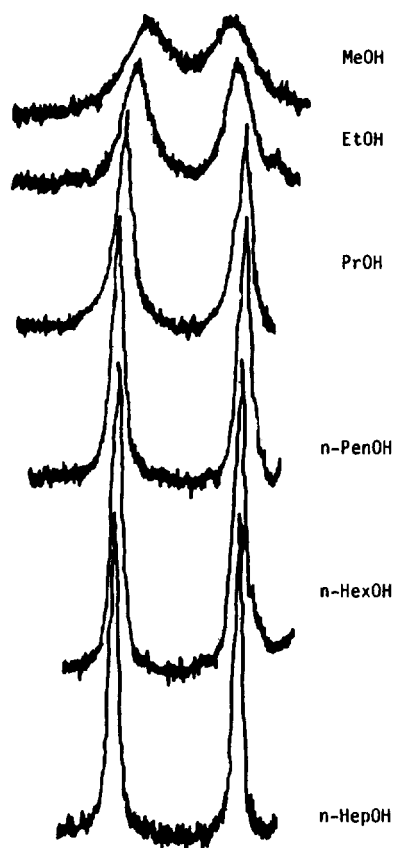


Fig. 2. ^1H -nmr spectra of 0.2m AA amino protons in n-alcohol solutions at 298 K.

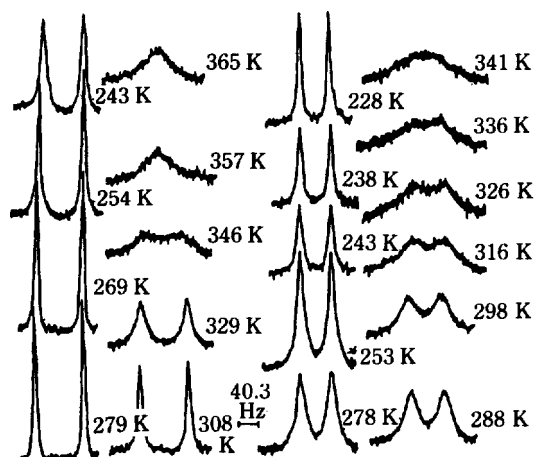


Fig. 3. ^1H -nmr spectra of 0.2m AA amino protons in n-HpOH(left) and MeOH(right) with increasing temperature.

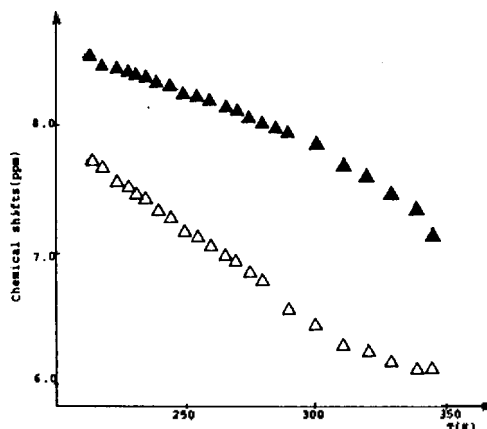


Fig. 4. A plot of chemical shift change as a function of temperature for AA amino protons in PenOH. (\blacktriangle : *trans*, \triangle : *cis*).

와 3에서 관찰되는 것은 용매의 사슬 길이가 길어 질수록 아미노기의 양성자는 질소 핵과의 짝짓기에서 벗어나는 현상이다. 또한 짝플립이 크게 일어나면서 N-C(S) 결합 주위로의 회전 장애가 점점 크게 나타나고 있다. 즉, 두 양성자의 두 자리 교환이 늦어지는 것을 볼 수 있다. 온도를 더욱 낮추면 *cis*와 *trans* 양성자의 분리는 다시 작아지는데 이는 두 양성자에 대한 화학적 이동의 온도의존성이 다르기 때문이라고 생각할 수 있다.

Fig. 4는 AA-알코올계의 아미노 양성자에 대한 온도에 따른 화학적 이동의 변화를 AA-PeOH 용액의 경우를 대표적으로 선택하여 나타낸 것이다. 온도가 내려가면서 화학적 이동은 낮은 쪽으로 이동하는데 그 이유는 X-H보다 X-H...Y 형태에서 양성자는 더 높은 전자밀도를 지닐 수 있기 때문이다^{12, 13}. 실은 이하에서($\Delta\delta/\Delta T$) 값은 *trans*의 경우가 훨씬 더 큰데, 그 이유는 카르보닐기에 대한 *trans* 위치의 N-H 결합은 *cis* 위치의 것보다 짧아서¹⁸ 결합에 S-궤도함수 특성이 증가하기 때문이다. 따라서 전기음성도가 큰 N-핵에 전자가 치우쳐 양성자는 더 양의 성격을 띠게 되며 용매와 더 강한 수소결합을 만들 수 있다. 이러한 수소결합은 온도 증가에 따라 내부회전의 증가로 쉽게 끊어질 수 있다.

Fig. 5는 온도에 따른 nmr 봉우리의 반-높이 선-나비 $\Delta\nu_{1/2}$ 의 변화를 나타낸 것이다. 온도 증가에 따라 처음에는 $\Delta\nu_{1/2}$ 는 감소하다가 다시 증가함을

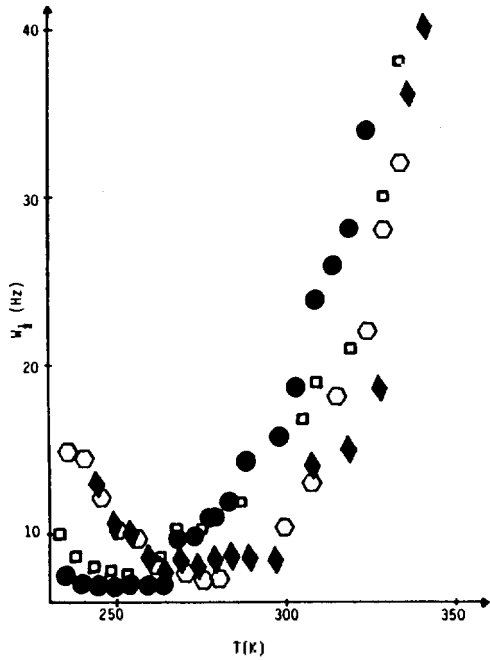


Fig. 5. Variation of half band width with the temperature for spectra of AA amino protons in PrOH (●), n-BuOH(□), n-HeOH(○), n-HpOH(◆).

보여 주었다. 낮은 온도 영역에서의 행동은 AA의 cis 양성자와 trans 양성자의 쌍극자-쌍극자 상호작용에 기인한다. 선-나비는 가로 이완시간과 다음과 같은 관계가 있다¹⁴. 즉,

$$\pi\nabla\nu_{1/2} = 1/T_2$$

그런데 극도의 좁힘(extreme narrowing)의 경우 $1/T_2 = 1/T_1$ 이며 $1/T_1$ 은 분자의 평균음과 관계가 있는 상관관계시간에 비례한다. 즉,

$$1/T_1 \approx \tau_c$$

따라서 온도가 상승하여 분자의 평균음에 활발하여지면 τ_c 는 짧아지게 되며 선-나비도 감소한다. 상당히 높은 온도에 도달하면 이 효과에 의한 선-나비의 기여는 무시할 수 있게 되며 이 때부터는 C-N 결합 주위의 빠른 내부 회전과 분자들 사이의 빠른 양성자 교환의 기여로 두 양성자의 자기 및 화학적 분위는 평균화되어 가면서 선-나비는 오히려 증가하게 된다.

Table 1. Effects of solvent on the chemical shift of cis and trans amino-protons of AA

Solvent	$E_T(30)^*$	δ_{cis}	δ_{trans}	$\delta_{trans} - \delta_{cis}$
MeOH	55.5	6.86	7.72	0.86
EtOH	51.9	6.72	7.83	1.11
PrOH	50.7	6.67	7.86	1.19
BuOH	50.2	6.60	7.84	1.20
PeOH	49.1	6.54	7.82	1.28
HeOH	48.8	6.54	7.79	1.25
HpOh	48.5	6.53	7.78	1.25

고 찰

AA 아미노 양성자의 화학적 이동과 용매의 $E_T(30)$ 과의 관계. 실험결과를 살펴보면 AA아미노기에 있는 두 양성자의 nmr 화학적 이동에 미치는 알코올 용매의 효과는 크게 다름을 알 수 있다. 특히, trans 양성자에서 흥미로운 결과를 얻고 있다. AA의 아미노기에 있는 두 양성자의 알코올 용매에서의 화학적 이동값을 용매의 $E_T(30)$ 과 비교하여 Table 1에 수록하여 놓았다. Table 1에서 얻은 결과는 cis와 trans 양성자는 사용한 알코올의 종류에 따라 화학적 이동의 행동의 차를 나타내고 있다. trans 양성자는 용매의 극성 파라미터인 $E_T(30)$ 값에 따라 특히 심한 변화를 나타내고 있다.

Fig. 6과 7의 채운 원점은 실험에서 얻은 cis와 trans의 화학적 이동을 $E_T(30)$ 의 함수로 도시한 것이다. 이들 도식을 $\delta_{obs} = \delta_0 + aE_T(30) + b[E_T(30)]^2$ 식에 맞추었다. 여기서 δ_0 는 AA의 기체 상태 또는 $E_T(30)=0$ 에서의 화학적 이동이고 a 와 b 상수는 앞에서 설명한 바와 같다. 이 다항식에 실험값을 맞추어 놓은 것으로 실험결과가 위의 식으로 잘 설명되고 있다. 최소자승법으로 얻은 실선에 관한 관계식은 다음과 같다.

cis에 대하여

$$\delta_{obs} = -2.56 + 0.31 E_T(30) - 0.0025[E_T(30)]^2$$

trans에 대하여

$$\delta_{obs} = -12.36 + 0.79 E_T(30) - 0.0077[E_T(30)]^2$$

Fig. 6과 7의 결과를 TA-알코올계와 비교하기 위

하여 최종호 및 그의 공동 연구자들¹²의 실험값을 동일한 방법으로 분석하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 이 Table을 살펴보면 아미노 양성자에 미치는 용매의 효과는 대단히 흥미롭다. 즉, AA-알코올 및 TA-알코올계의 *trans* 양성자의 δ_o , a 및 b 상수는 실험오차 내에서 동일한 값을 나타내고 있다. 따라서 *trans* 양성자는 두 계에서 동일한 용매 효과를 받는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 카르보닐 또는 티오닐기를 통한 분자간 상호작용이 *trans* 양성자에 미치는 효과는 동일하다. 한편, *cis* 양성자의 성질은 두 계를 비교할 때 큰 차를 보여 줌으로 *cis* 양성자의 용매와의 상호작용은 두 계에서 다를 가능성이 있다. 카르보닐과 티오닐기를 통한 분자간 상호작용은 *cis* 양성자에 더 큰 영향을 미칠수 있으나 그 효과는 다르기 때문이다. 그런데 일차 아미드의 *cis*와 *trans* 양성자를 통한 분자간 두 수소

결합은 그 성질이 다른 것으로 보고 되고 있다¹⁵. 따라서 우리의 실험결과는 이를 뒷받침한다고 본다.

Table 1의 마지막 칸에는 *cis*와 *trans* 양성자의 화학적 이동의 차 $\delta_{trans}-\delta_{cis}$ 를 나타낸 것이다. 두 양성자의 화학적 이동차이는 용매의 $E_T(30)$ 과 좋은 선형관계를 보이고 있다($r=0.97$). 이 관계를 Fig. 8에 도시하였다. 역시 이 그림은 $\delta_{trans}-\delta_{cis}$ 가 용매의 극성에 민감함을 나타내면서 아미노기의 두 양성자의 알코올 사이의 분자간 상호작용이 서로 다음을 나타내는 것이라고 생각할 수 있다.

AA의 N-C(O) 결합 주위로의 회전장애. AA의 온도 함수의 NH₂기 이중선 스펙트럼 분석을 통해 C-N 결합의 내부회전속도를 계산하고 Arrhenius도 시로부터 내부 회전장애를 극복하는데 필요한 열역학 파라미터를 구할 수 있다. 본 연구에서는 TLS 방법으로 분석하였다. 상호교환이 없을 때 화학적

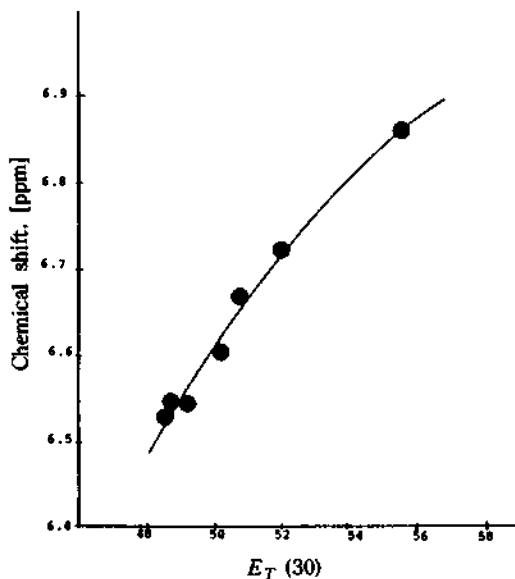


Fig. 6. A plot of chemical shift(*cis*) of AA as a function of $E_T(30)$.

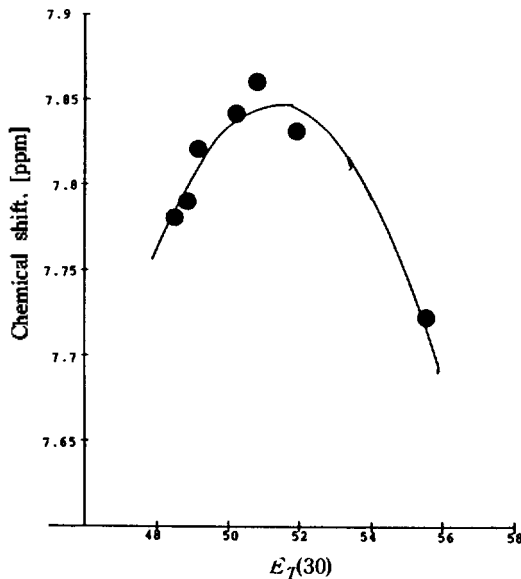


Fig. 7. A plot of chemical shift(*trans*) of AA as a function of $E_T(30)$.

Table 2. Correlations of the constants obtained from the experimental data fitted with $\delta_{obs} = \delta_o + a E_T(30) + b[E_T(30)]^2$

System	δ_o^*		a^{**}		b^{***}	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
AA-ROH	-2.56	-12.4	0.308	0.787	2.48×10^{-3}	7.66×10^{-3}
TA-ROH	-25.8	-10.3	1.28	0.784	11.7×10^{-3}	7.84×10^{-3}

*ppm, **ppm mole kcal⁻² and ***ppm mole² kcal⁻².

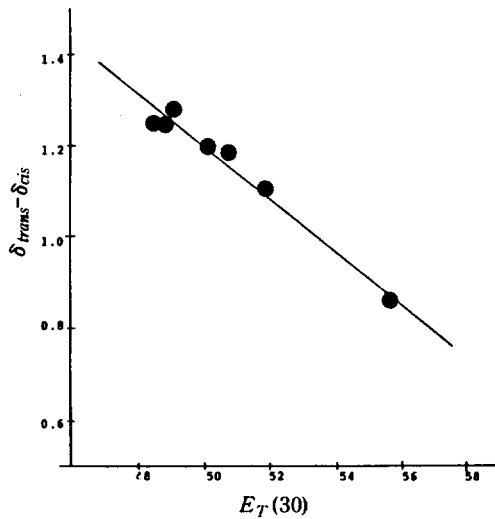


Fig. 8. A plot of chemical shift(*trans* - *cis*) as a function of $E_T(30)$.

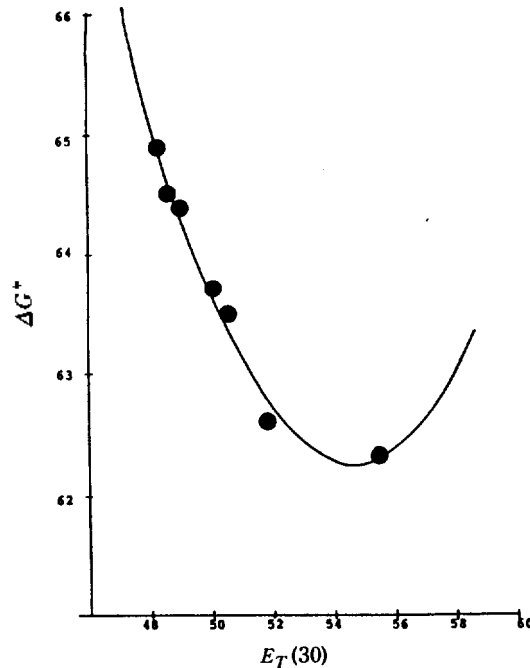
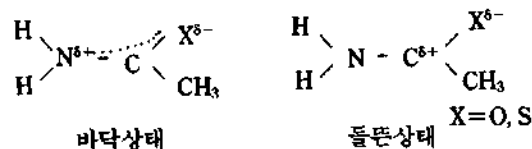


Fig. 9. A plot of free energy as a function of $E_T(30)$.

Table 3. The free energy change of activation for the hindered internal rotation about the N-C(O) bond of AA and TA at 25°C

Solvent	$E_T(30)$	G^\ddagger , kcal mole ⁻¹	
		AA	TA
MeOH	55.5	62.3	—
EtOH	51.9	62.6	66.7
PrOH	50.7	63.5	68.1
BuOH	50.2	63.7	69.4
PeOH	49.1	64.4	71.1
HeOH	48.8	64.5	73.4
HpOH	48.5	64.9	73.7

되었다^{16,17}. AA의 N-C(O) 결합 주위로의 회전장애도 이 결합이 갖는 이중결합의 성질때문에 나타나는 것으로 내부회전 과정에 대한 바닥상태와 들뜬상태는 다음과 같다².



이동의 차 δ 와 스핀-스핀 이완시간 T_2 의 온도의존성 때문에 계통적 오차가 끼어들어 계산한 ΔS^\ddagger 와 ΔH^\ddagger 의 불확실성이 크다¹⁸. 그러나 ΔG^\ddagger 는 위의 두 파라미터의 공분산에 의하여 이러한 오차에 전혀 민감하지 않다. 그리하여 본 연구에서도 TLS방법으로 구한 파라미터 중에서 ΔG^\ddagger 만을 고려 대상으로 삼는다. 그 결과를 Table 3에 TA-알코올계와 비교 수록하였다. 알코올의 극성 감소에 따라 ΔG^\ddagger 는 증가하고 있으며 AA의 ΔG^\ddagger 가 TA의 것보다 5 kcal·mole⁻¹ 이상 크다는 사실을 발견할 것이다.

이중결합 성격을 띤 아미드의 탄소-질소 결합 주위의 부자유회전은 nmr을 이용한 동적 특성 연구의 한 좋은 대상으로 많은 연구진에 의해 연구

위의 구조에서 알 수 있는 것은 수소결합과 같은 용질-용매 상호작용이 바닥상태보다는 들뜬상태에서 더 큰 영향을 미칠 수 있는 것으로 예측된다²⁰. AA/ROH계에서 R이 길어질수록 용액의 점성도는 증가하며 용매의 극성은 줄어든다. 따라서 알킬 사슬이 길어질수록 내부회전은 방해될 더 받게 되며, 극성은 작아져 회전과정의 들뜬상태를 안정화 시키는 정도가 줄어들게 되며 ΔG^\ddagger 는 증가하는 경향을 보여줄 것이다.

회전장애에 대한 ΔG^\ddagger 를 알코올의 $E_T(30)$ 의 함수로 조사하여 Fig. 9에 채운 원으로 도시하였다. 그림의 실선은 다음과 같은 다항식에 실험값을 갖춘

것이다.

$$\Delta G_{obs}^* = \Delta G_o^* + a^1 E_T(30) + b^1 [E_T(30)]^2$$

여기서 $\Delta G_o^* = 266.0 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, $a^1 = 7.45$ 및 $b^1 = 6.81 \cdot 10^{-2} \text{ kcal}^{-1}$ 이다. 위 관계식은 회전장에도 NH_2 기의 화학적 이동의 행동과 유사함을 보여준다고 할 수 있다.

이 연구는 문교부 기초과학연구비로 이루어 졌음을 밝히며 이에 감사한다.

인 용 문 헌

1. J. H. Choi, Y. S. Choi, and C. J. Yoon, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 149 (1989).
2. J. H. Choi, Master Thesis, Korea University (1987).
3. A. D. Buckingham, T. Schaefer, and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **32**, 4 (1960).
4. T. Drakenberg, *Tetrahedron Letters*, **18**, 1743 (1972).
5. H. Kemei, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2269 (1968).
6. J. R. Suhr, Master Thesis, Song-Sim College for Women (1986).
7. H. Guenther, "NMR Spectroscopy", John Wiley, New York (1980).
8. H. Gutowsky and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
9. S. K. Kwon, Master Thesis, Korea University (1987).
10. T. Drakenberg, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1 (1970).
11. W. G. Schneider *et al.*, *Can. J. Chem.*, **38**, 681 (1960).
12. H. Saito, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1077 (1971).
13. S. G. Ro, Master Thesis, Korea University (1985).
14. R. Harris, "NMR Spectroscopy", Pitman, London, (1983).
15. S. E. Krikorian, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1875 (1982).
16. L. M. Jackman, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press, London, (1975).
17. W. E. Stewart and T. H. Siddal, *J. Chem. Rev.*, **70**, 517 (1960).
18. C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, **32**, 158 (1960).
19. J. Sandstron, "Dynamic NMR Spectroscopy", Academic Press, London, (1982).