

1. IR과 작용기

가시광선은 눈에 보이는 빛으로 가시광선보다 진동수가 짧은 자외선은 분자의 공유 결합을 끊을 수 있지만, 가시광선은 전자를 들뜨게 된다. IR은 적외선으로서 분자가 가진 작용기의 진동에 영향을 줄 수 있다. 분자의 작용기가 흡수하는 IR을 나타내면 분자의 작용기를 구분할 수 있으며, 독특한 지문 영역이 존재한다.

1.1. 파수(wave number)

빛 에너지는 $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\lambda}$ 로 나타낼 수 있다. (h : 플랑크 상수, ν : 진동수, c : 광속, λ : 파장, $\bar{\lambda}$: 파수(wave number) 파수는 빛 에너지와 비례하므로 파수를 에너지로 생각하면 되고, 파수 단위는 cm^{-1} 이다.

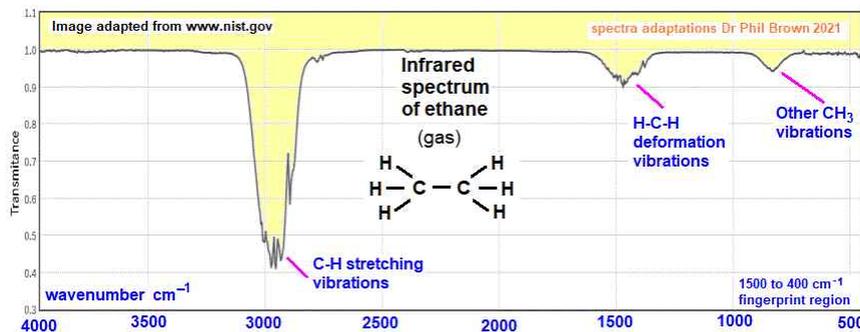
1.2. 작용기와 IR 흡수표

IR Absorptions of Common Functional Groups		
Functional Group	Absorption Location (cm^{-1})	Absorption Intensity
Alkane (C-H)	2,850–2,975	Medium to strong
Alcohol (O-H)	3,400–3,700	Strong, broad
Alkene (C=C)	1,640–1,680	Weak to medium
(C=C-H)	3,020–3,100	Medium
Alkyne (C≡C)	2,100–2,250	Medium
(C≡C-H)	3,300	Strong
Nitrile (C≡N)	2,200–2,250	Medium
Aromatics	1,650–2,000	Weak
Amines (N-H)	3,300–3,350	Medium
Carbonyls (C=O)		Strong
Aldehyde (CHO)	1,720–1,740	
Ketone (RCOR)	1,715	
Ester (RCOOR)	1,735–1,750	
Acid (RCOOH)	1,700–1,725	

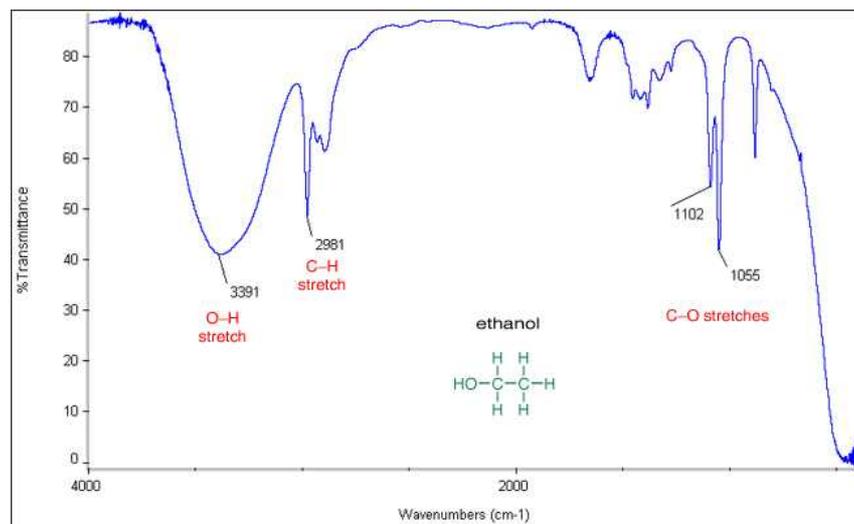
2. IR과 작용기 관계

2.1. 주요 분자들의 IR 흡수 스펙트럼

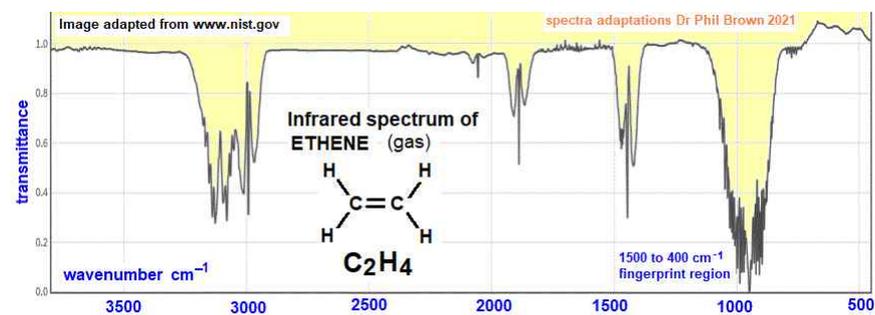
2.1.1. 에테인(CH_3CH_3 , ethane)



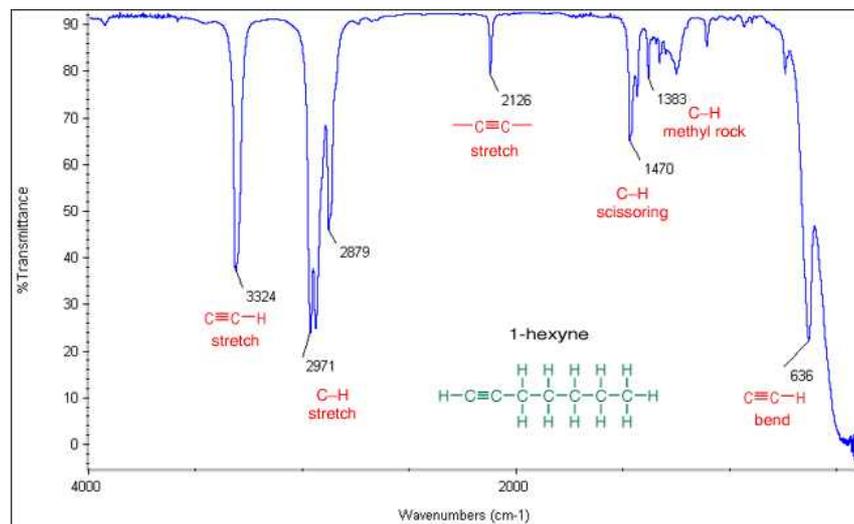
2.1.2. 에탄올(CH₃CH₂OH, ethanol)



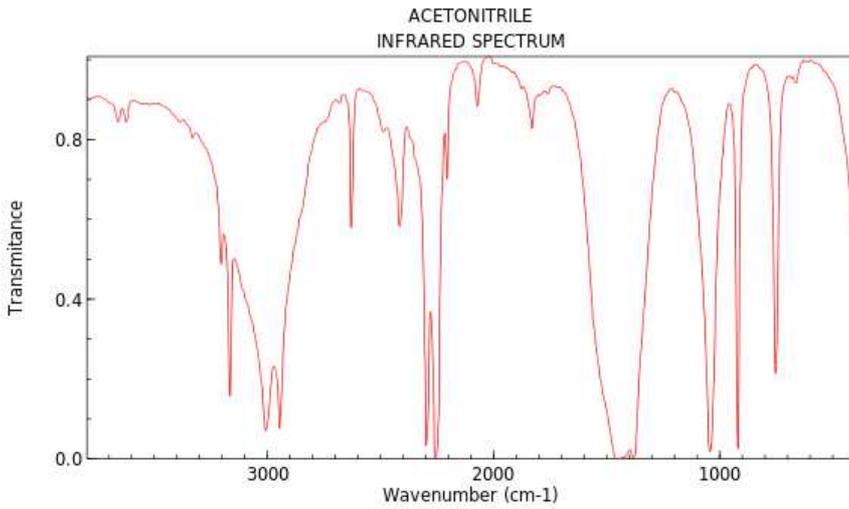
2.1.3. 에텐(CH₂ = CH₂, ethene or ethylene)



2.1.4. 1-Hexyne(CH₃CH₂CH₂CH₂C≡CH)

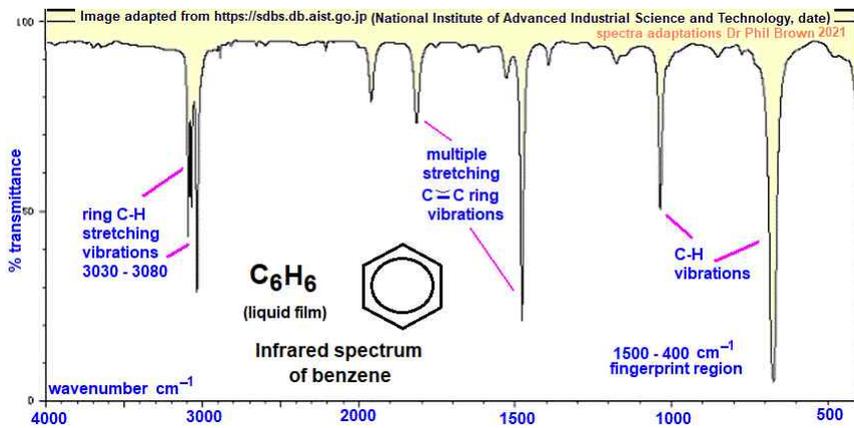


2.1.5. 아세토나이트릴($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$, acetonitrile)

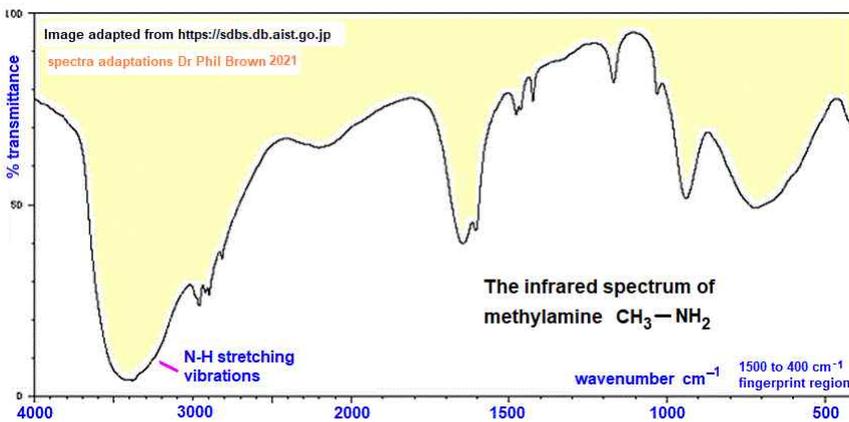


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

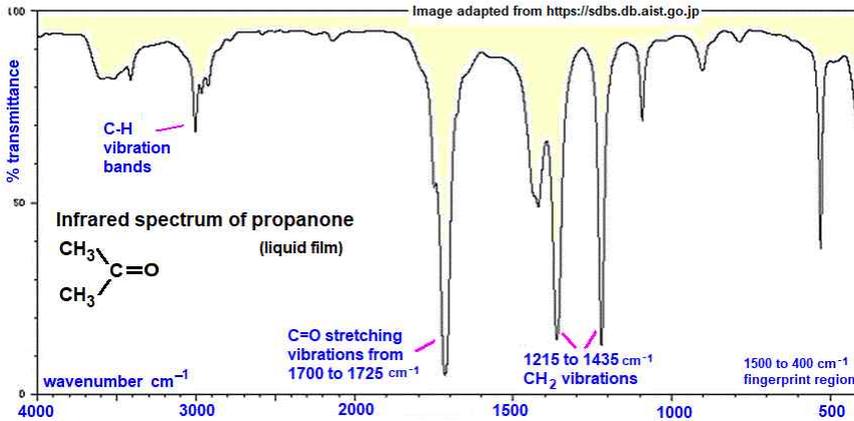
2.1.6. 벤젠(C_6H_6 , benzene)



2.1.7. 메틸아민(CH_3NH_2 , methylamine)



2.1.8. 아세톤(CH₃COCH₃, acetone)

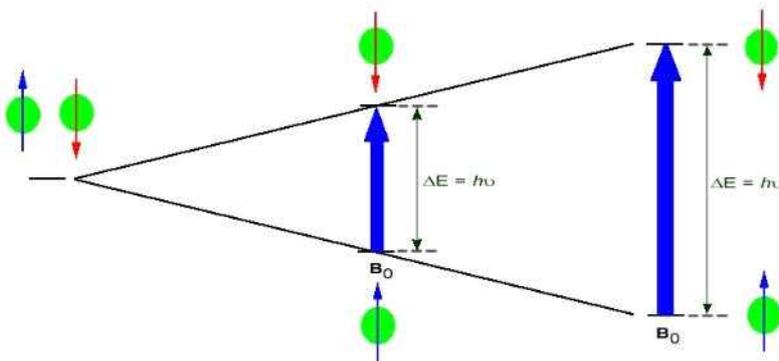


3. ¹H NMR로 분석하는 원리

¹H NMR 장치는 유기 분자를 분석하는 데 강력한 방법을 제시한다. IR을 이용해 작용기 정보를 어느 정도 확인한 다음 ¹H NMR 그래프를 이용해 어떤 분자인지 대강 알 수 있다.

3.1. 외부 자기장과 수소 원자

3.1.1. NMR(nuclear magnetic resonance)

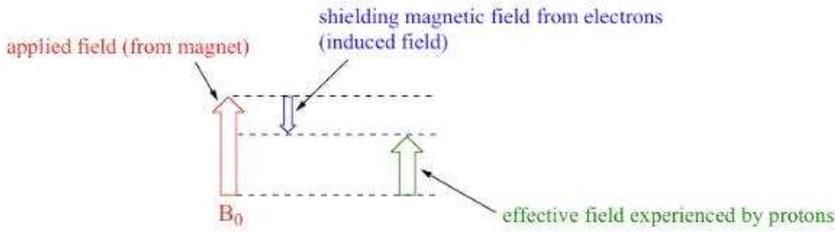


유기 화합물의 기본은 탄소와 수소 원자를 기본으로 하는데, 유기 화합물 시료 샘플을 넣고 강한 외부 자기장을 걸면, 외부 자기장이 없을 때 핵 스핀이 무질서하게 배열되지만, 강한 외부 자기장에 의해 핵의 스핀에 의한 자기장이 같은 방향이나 반대 방향으로 배열된다. 수소 원자핵의 안정한 스핀은 $\frac{1}{2}$ 이고 에너지가 높은 에너지 상태는 스핀이 $-\frac{1}{2}$ 이다. 핵 스핀 전이에 필요한 에너지(ΔE)에는 라디오파로 공명을 일으킬 수 있다.

3.1.2. NMR 스펙트럼의 특징

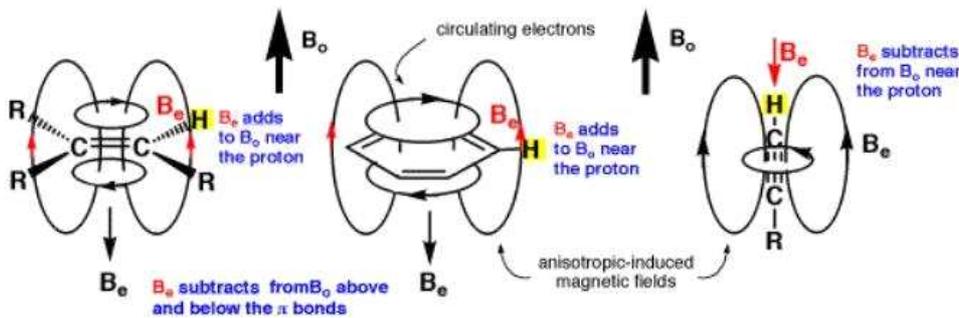
(1) 유효 자기장($B_{\text{유효}} = B_{\text{외부}} - B_{\text{국부}}$)

분자에 있는 전자들이 외부 자기장에 대해 국부 자기장을 형성하며, 핵이 전자에 의한 국부 자기장에 의해 가로막혀(shielded) 유효 자기장은 감소한다.



(2) 화학적 이동(chemical shift)

- 1) 기준 물질(TMS) : TMS는 규소(Si)에 메틸기(-CH₃) 4개가 결합한 물질이고 양성자(수소, H) 12개가 강한 하나의 피크를 나타내며 이것을 기준으로 한다.
- 2) 고리 전류(ring current)



벤젠 고리에 있는 π 전자가 외부 자기장에 반하는 국부 자기장을 형성하기 위해 고리 전류를 형성하고 벤젠 고리에 연결된 수소 원자는 벗겨져(deshielded) downfield(왼쪽, δ 7~8)에 나타난다. 에틸렌의 수소도 downfield(δ 5~6)에 나타나고 아세틸렌의 수소는 상대적으로 가려져 highfield(δ 2.5)에 나타난다.

3.2. 띠틈의 다중도

3.2.1. 띠틈의 다중도

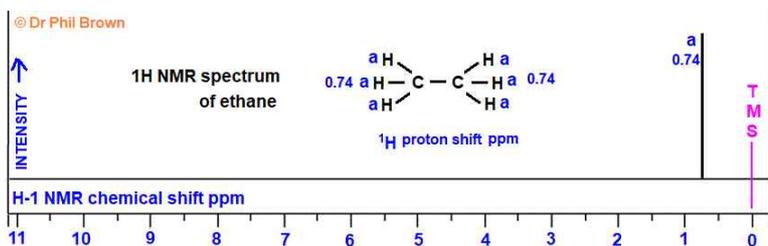
띠의 다중도는 이웃 원자에 있는 자기적으로 동등한 양성자(H) 수(n)에 의해서 결정되며 그 크기는 $(n+1)$ 이 된다. 에탄올(CH₃CH₂OH)에서 -CH₂-의 띠틈의 다중도는 이웃 탄소에 결합하고 있는 수소의 수에 의해 결정되므로 $(3+1=4)$ 이다.

3.2.2. 동등하지 않은 환경의 양성자가 연결된 경우

원자 B에 있는 양성자가 동등하지 않은 원자 A와 C에 있는 양성자의 영향을 받을 경우 B의 다중도는 각 원자의 양성자 수에 의해 결정된다. $(n_A + 1)(n_C + 1)$

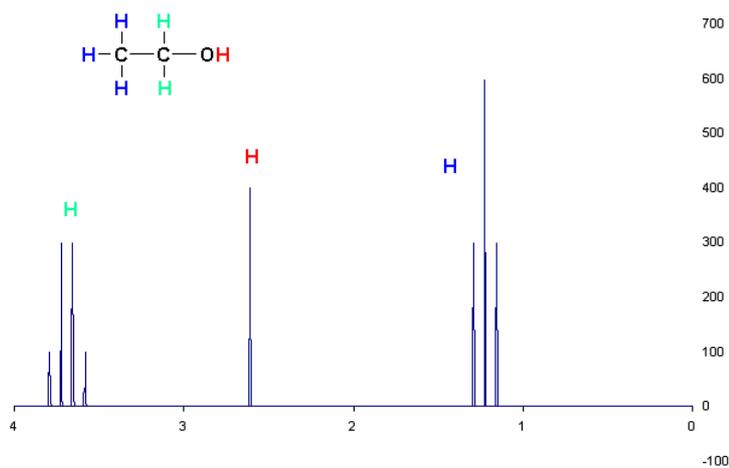
3.3. ¹H NMR의 표

3.3.1. Ethane의 ¹H NMR

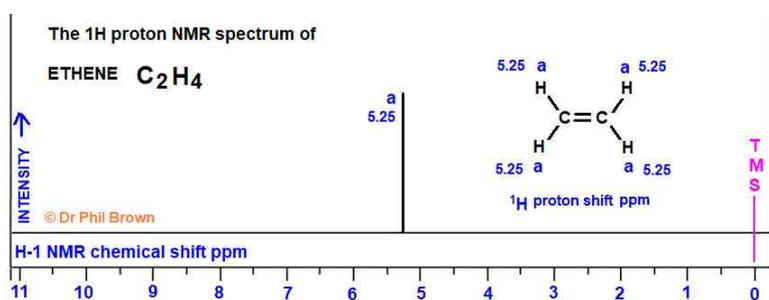


3.3.2. Ethanol의 ^1H NMR

Ethanol



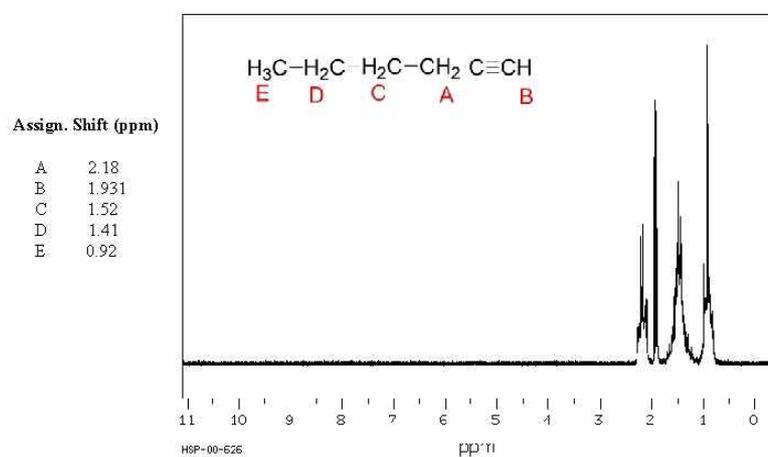
3.3.3. Ethene의 ^1H NMR



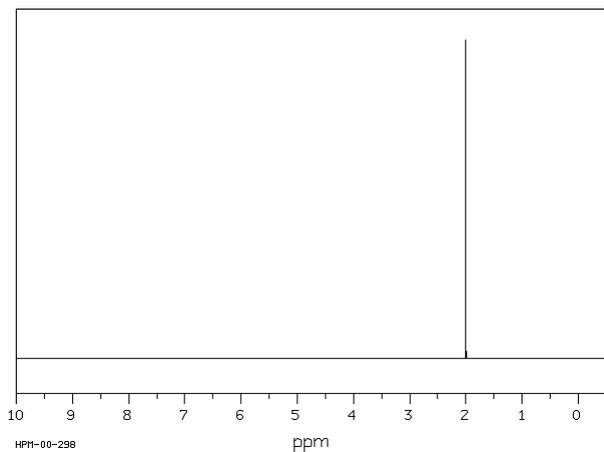
3.3.4. 1-Hexyne의 ^1H NMR

1-Hexyne (C_6H_{10})

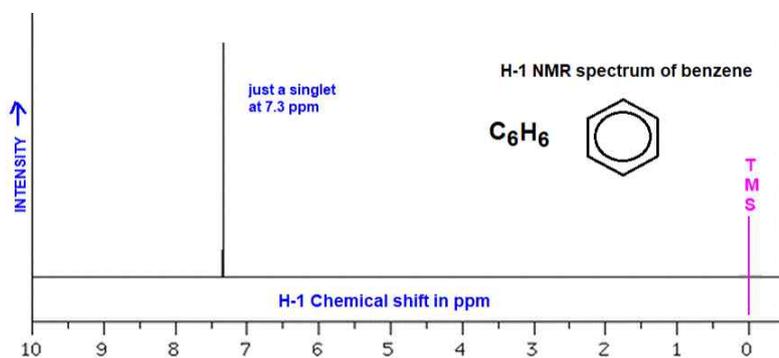
89.56 MHz (CDCl_3)



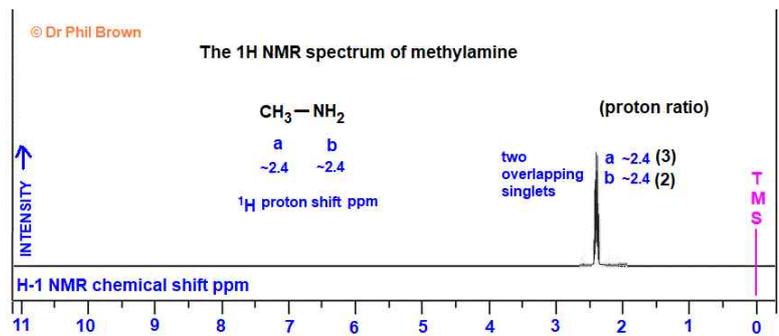
3.3.5. Acetonitrile의 ^1H NMR



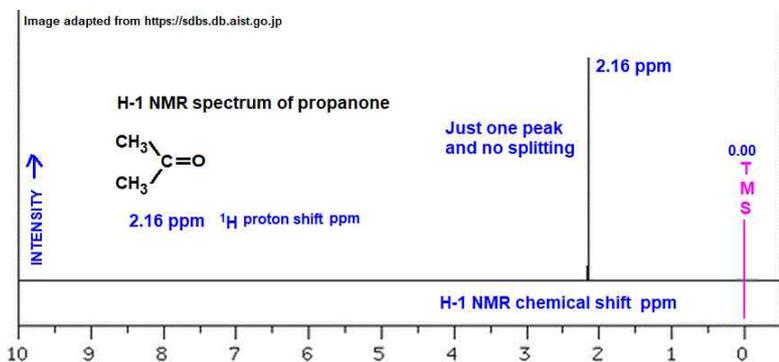
3.3.6. Benzene의 ^1H NMR

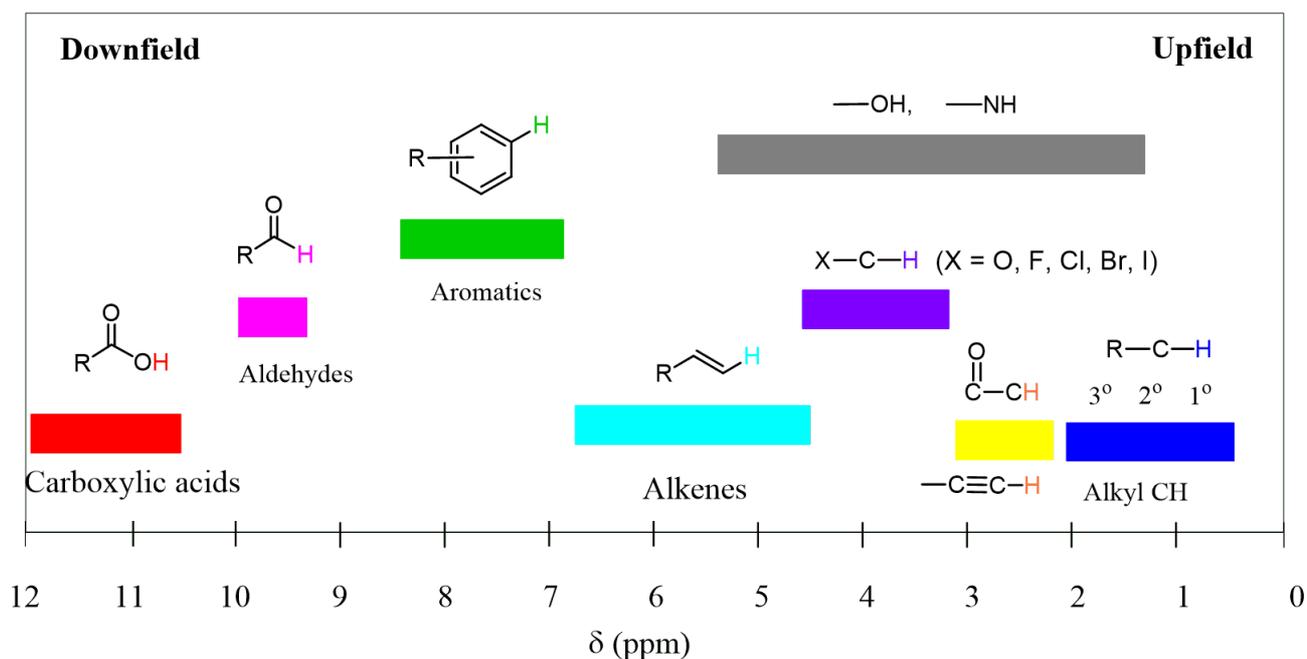


3.3.7. Methylamine의 ^1H NMR



3.3.8. Acetone의 ^1H NMR





R-CH ₃	0.7 - 1.3	I-C-H	2.0 - 4.0	<p>NH and OH peaks are most often broad or may as well be missing completely unless the sample is very dry.</p> <p>This is also true for any proton capable of making hydrogen bonding:</p>
R-CH ₂ -R	1.2 - 1.4	Br-C-H	2.7 - 4.1	
R ₃ CH	1.4 - 1.7	Cl-C-H	3.1 - 4.1	
R-C(=C)-CH ₃	1.6 - 2.6	RO-C-H	3.2 - 3.8	
R=H or alkyl R-C(=O)-CH ₃	2.1 - 2.5	R=H or alkyl		
RO-C(=O)-CH ₃	2.1 - 2.6	R-C(=O)-O-C-H	3.5 - 4.8	
N≡C-CH ₃	2.1 - 3.0	O ₂ N-C-H	4.1 - 4.3	
	2.3 - 2.7	F-C-H	4.2 - 4.8	
R-C≡C-H	1.7 - 2.7	R-C(=C)-H	4.5 - 6.5	
R-N(CH ₃)-C-H	2.2 - 2.9		6.5 - 8.0	
R-S-C-H	2.0 - 3.0	R-C(=O)-H	9.0 - 10	
				<p>R-SH 1.0 - 5.0</p> <p>R = alkyl or aryl</p> <p>R-NH₂ 1.0 - 5.0</p> <p>1°, 2°</p> <p>R-OH 1.0 - 5.0</p> <p>1°, 2°, 3°</p> <p></p> <p>4.0 - 7.0</p> <p></p> <p>5.0 - 9.0</p> <p>1°, 2° H</p> <p></p> <p>11 - 12</p>

Downfield shifts more common