

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.

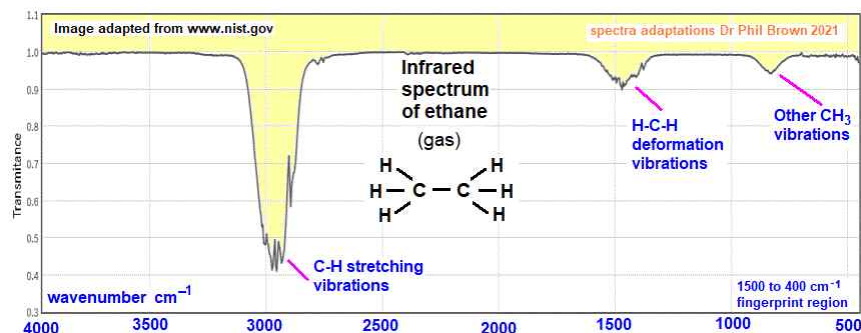
1.2. 작용기와 IR 흡수표

| 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 | |

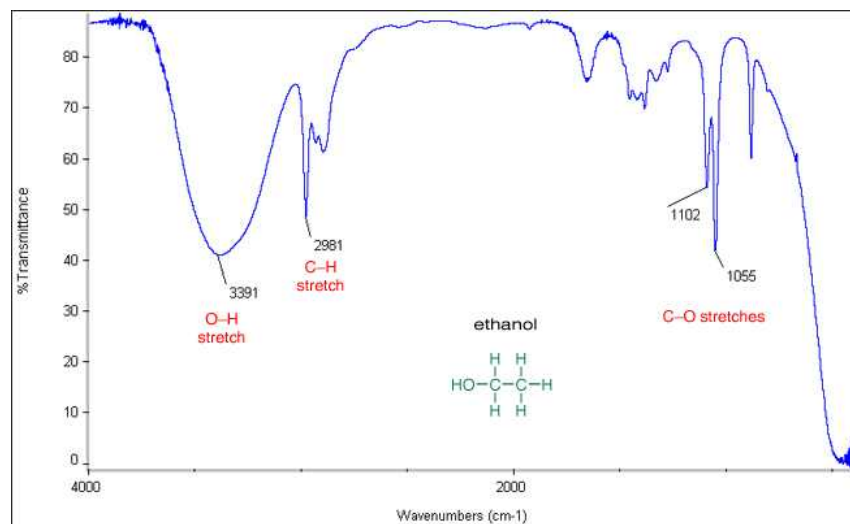
2. IR과 작용기 관계

2.1. 주요 분자들의 IR 흡수 스펙트럼

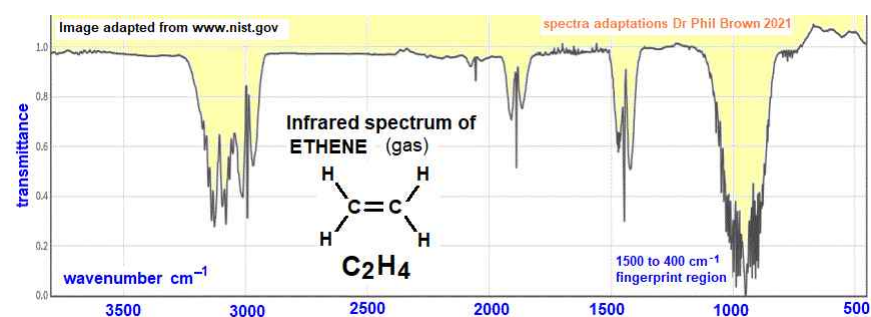
2.1.1. 에테인(CH_3CH_3 , ethane)



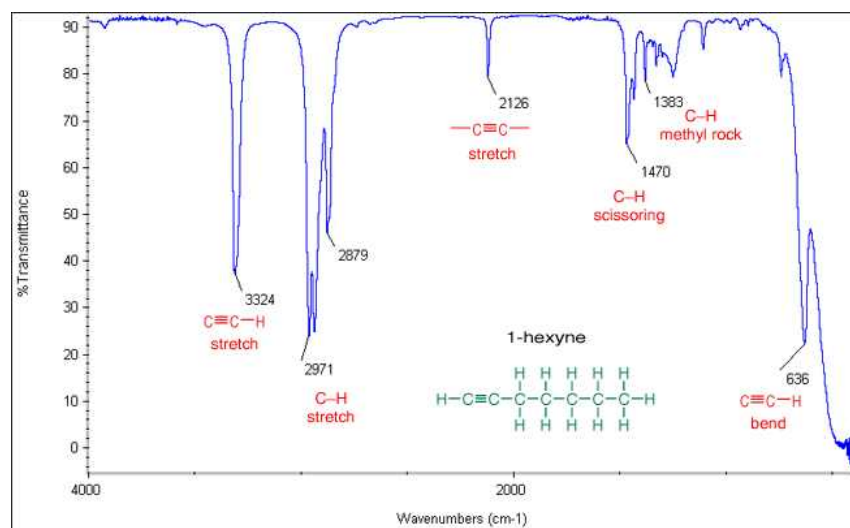
2.1.2. 에탄올($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ethanol)



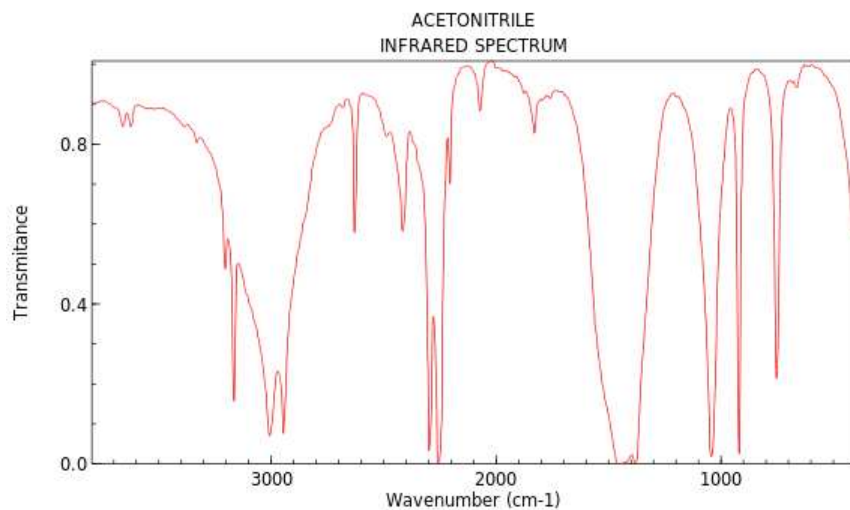
2.1.3. 에텐($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, ethene or ethylene)



2.1.4. 1-Hexyne($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$)

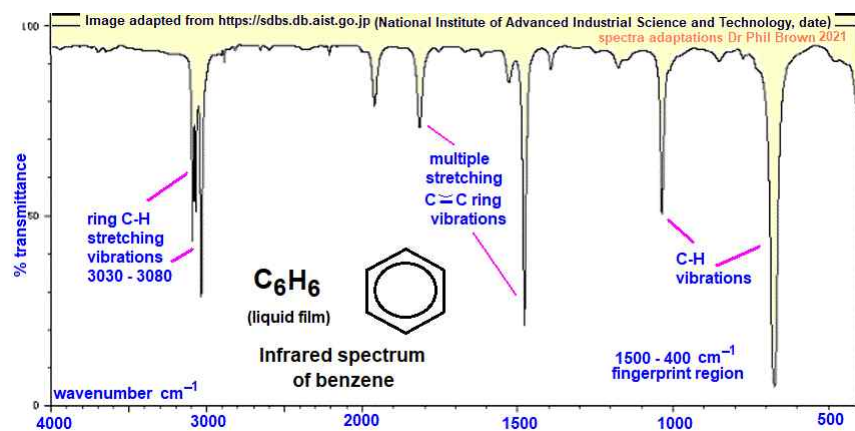


2.1.5. 아세토나이트릴($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$, acetonitrile)

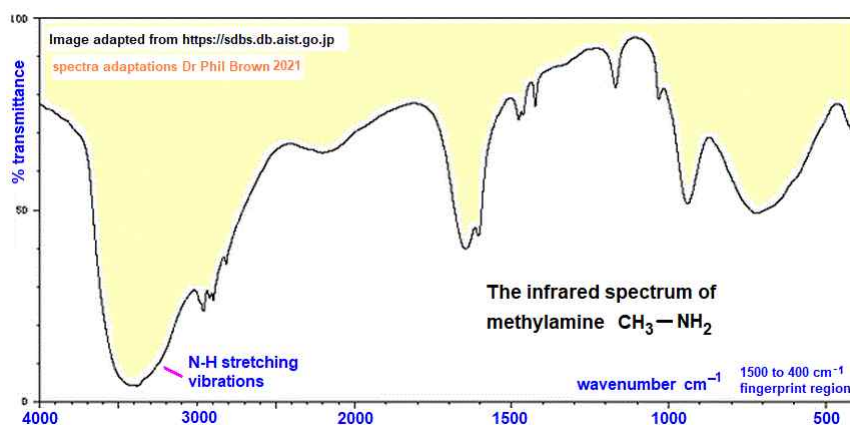


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

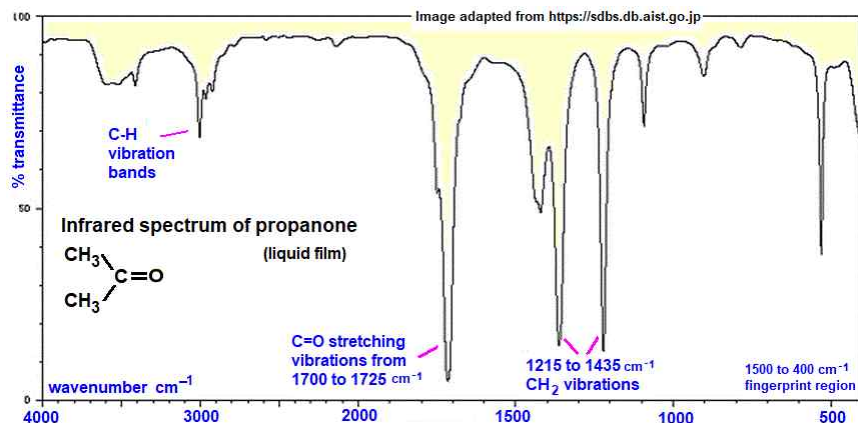
2.1.6. 벤젠(C_6H_6 , benzene)



2.1.7. 메틸아민(CH_3NH_2 , methylamine)



2.1.8. 아세톤(CH_3COCH_3 , acetone)

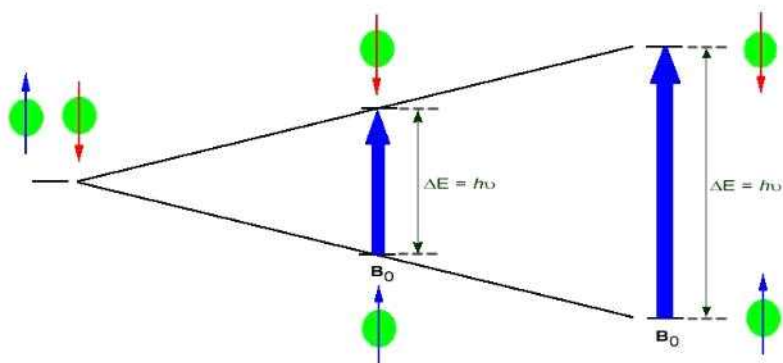


3. ^1H NMR로 분석하는 원리

^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)

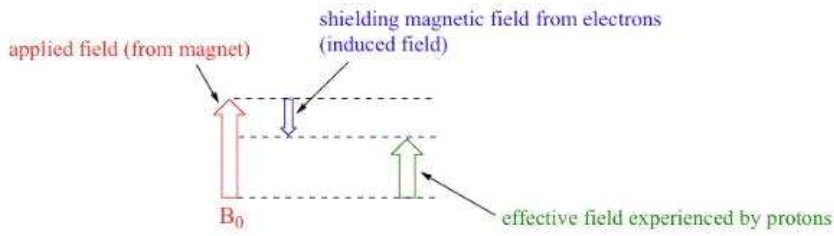


유기 화합물의 기본은 탄소와 수소 원자를 기본으로 하는데, 유기 화합물 시료 샘플을 넣고 강한 외부 자기장을 걸면, 외부 자기장이 없을 때 핵 스핀이 무질서하게 배열되지만, 강한 외부 자기장에 의해 핵의 스핀에 의한 자기장이 같은 방향이나 반대 방향으로 배열된다. 수소 원자핵의 안정한 스핀은 $\frac{1}{2}$ 이고 에너지가 높은 에너지 상태는 스핀이 $-\frac{1}{2}$ 이다. 핵 스핀 전이에 필요한 에너지(ΔE)에는 라디오파로 공명을 일으킬 수 있다.

3.1.2. NMR 스펙트럼의 특징

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

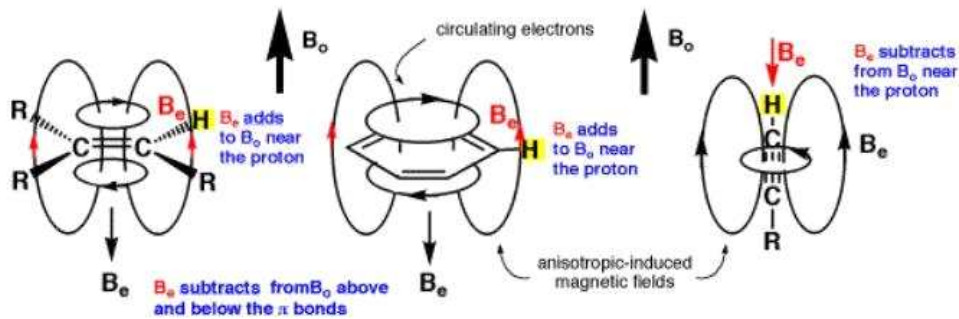
분자에 있는 전자들이 외부 자기장에 대해 국부 자기장을 형성하며, 핵이 전자에 의한 국부 자기장에 의해 가로막혀(shielded) 유효 자기장은 감소한다.



(2) 화학적 이동(chemical shift)

1) 기준 물질(TMS) : TMS는 규소(Si)에 메틸기($-\text{CH}_3$) 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. 띠의 다중도

3.2.1. 띠의 다중도

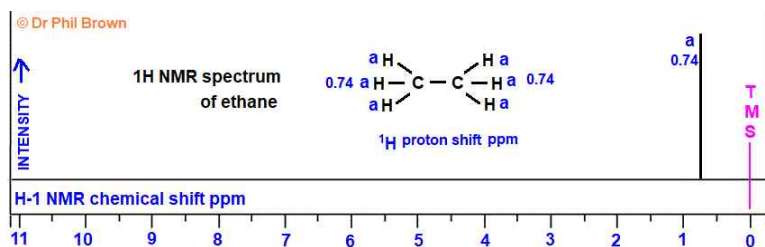
띠의 다중도는 이웃 원자에 있는 자기적으로 동등한 양성자(H) 수(n)에 의해서 결정되며 그 크기는 $(n+1)$ 이 된다. 에탄올($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)에서 $-\text{CH}_2-$ 의 띠의 다중도는 이웃 탄소에 결합하고 있는 수소의 수에 의해 결정되므로 $(3+1=4)$ 이다.

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. $(n_A + 1)(n_C + 1)$

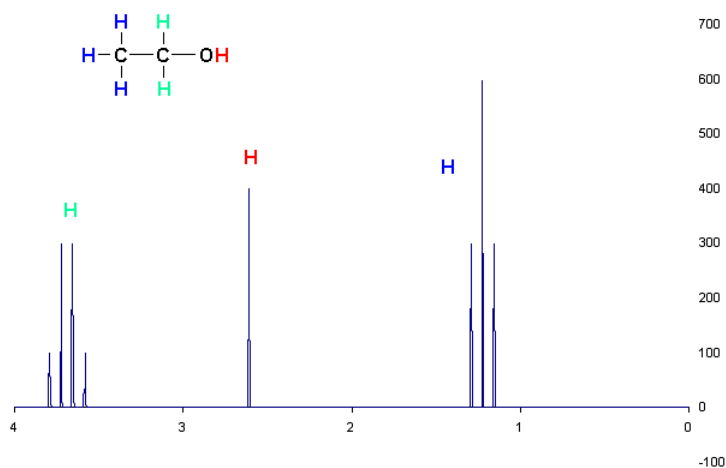
3.3. ^1H NMR의 표

3.3.1. Ethane의 ^1H NMR

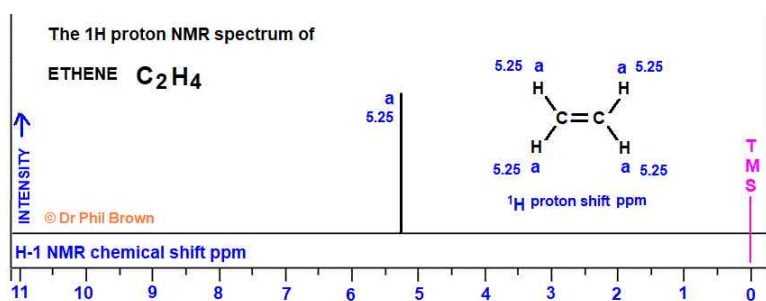


3.3.2. Ethanol의 ^1H NMR

Ethanol



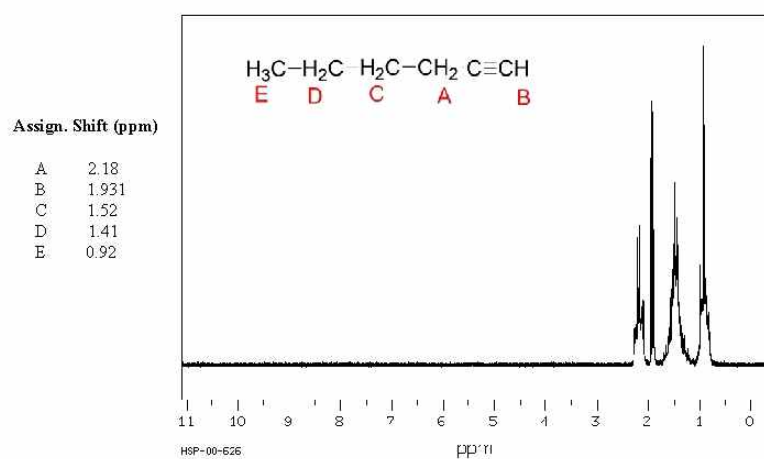
3.3.3. Ethene의 ^1H NMR



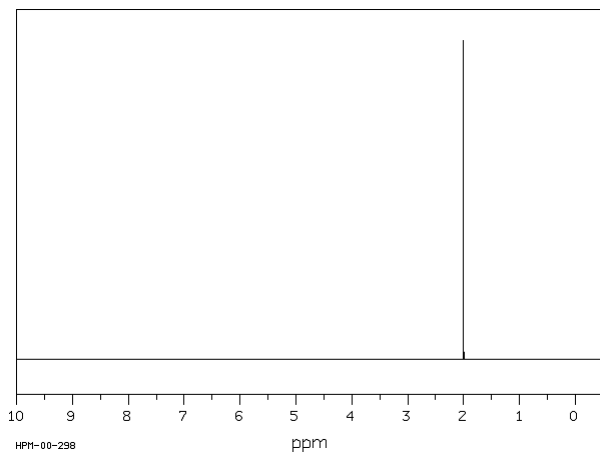
3.3.4. 1-Hexyne의 ^1H NMR

1-Hexyne (C_6H_{10})

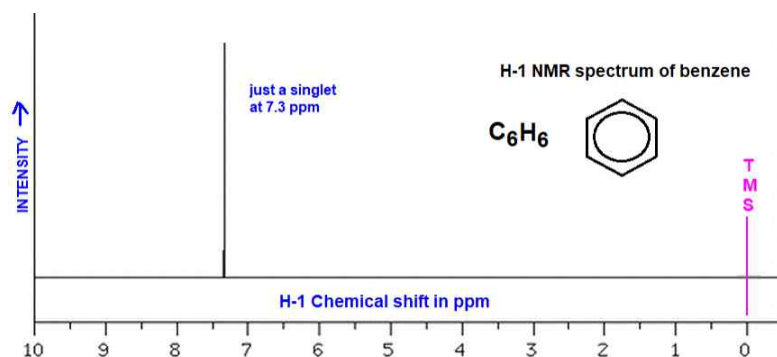
89.56 MHz (CDCl_3)



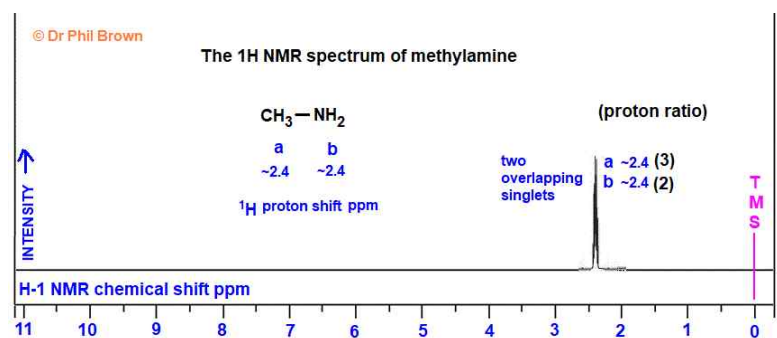
3.3.5. Acetonitrile의 ^1H NMR



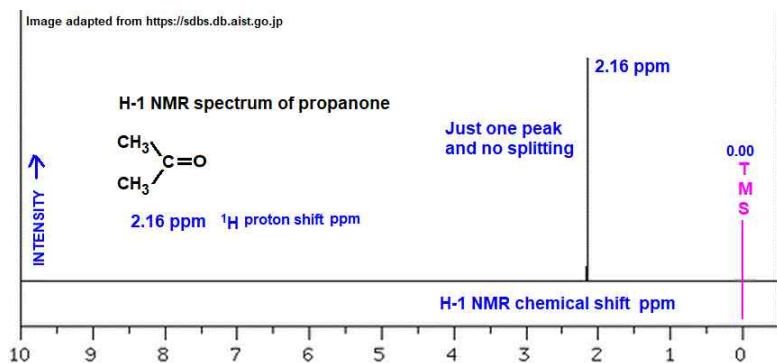
3.3.6. Benzene의 ^1H NMR

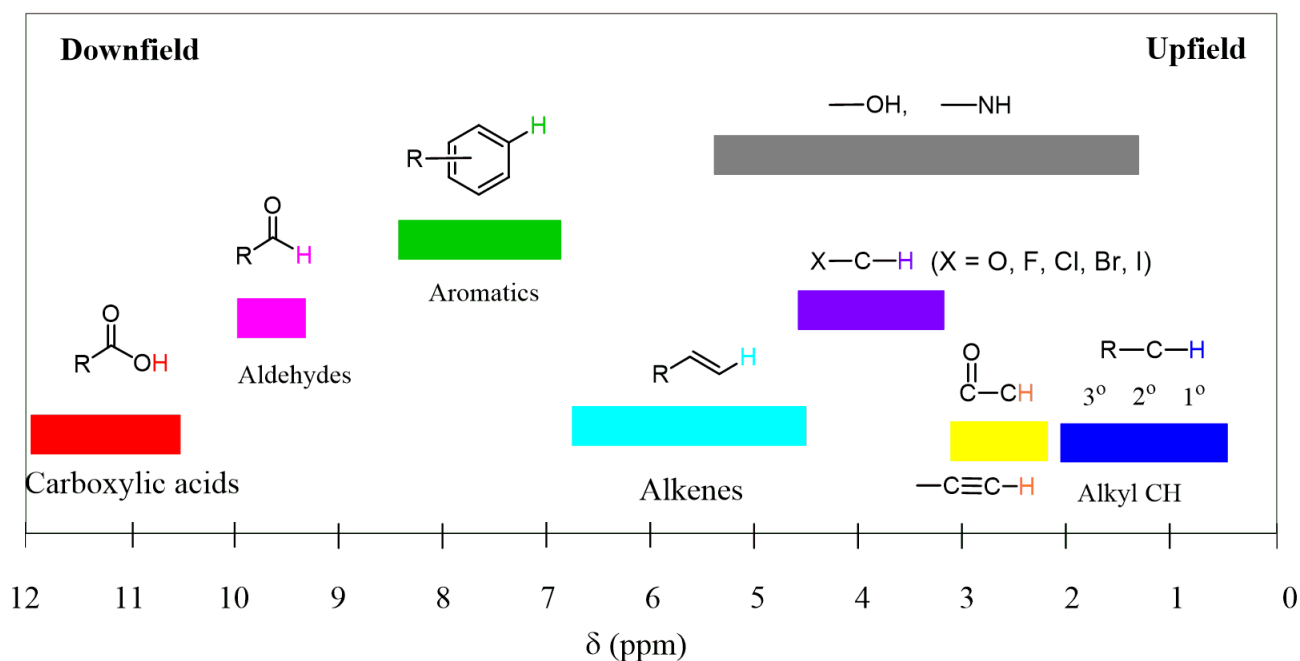


3.3.7. Methylamine의 ^1H NMR



3.3.8. Acetone의 ^1H NMR





| | |
|-----------------------------|-----------|
| $R-CH_3$ | 0.7 - 1.3 |
| $R-CH_2-R$ | 1.2 - 1.4 |
| R_3CH | 1.4 - 1.7 |
| $R-C(=CH_2)-CH_3$ | 1.6 - 2.6 |
| $R-C(=O)-CH_3$ | 2.1 - 2.5 |
| $RO-C(=O)-CH_3$ | 2.1 - 2.6 |
| $N\equiv C-CH_3$ | 2.1 - 3.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-CH_3$ | 2.3 - 2.7 |
| $R-C\equiv C-H$ | 1.7 - 2.7 |
| $R-N(CH_3)-CH_3$ | 2.2 - 2.9 |
| $R-S-CH_3$ | 2.0 - 3.0 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| $I-CH_3$ | 2.0 - 4.0 |
| $Br-CH_3$ | 2.7 - 4.1 |
| $Cl-CH_3$ | 3.1 - 4.1 |
| $RO-CH_3$ | 3.2 - 3.8 |
| $R=H \text{ or alkyl}$ | |
| $R-C(=O)-O-CH_3$ | 3.5 - 4.8 |
| O_2N-CH_3 | 4.1 - 4.3 |
| $F-CH_3$ | 4.2 - 4.8 |
| $R-C(=CH_2)-CH_3$ | 4.5 - 6.5 |
| C_6H_5-H | 6.5 - 8.0 |
| $R-C(=O)-H$ | 9.0 - 10 |

NH and OH peaks are most often broad or may as well be missing completely unless the sample is very dry.

This is also true for any proton capable of making hydrogen bonding:

| | |
|-----------------------------|-----------|
| $R-H$ | 1.0 - 5.0 |
| $R = \text{alkyl or aryl}$ | |
| $R-NH_2$ | 1.0 - 5.0 |
| $1^\circ, 2^\circ$ | |
| $R-OH$ | 1.0 - 5.0 |
| $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ | |
| C_6H_5-OH | 4.0 - 7.0 |
| $R-C(=O)-N(R)-H$ | 5.0 - 9.0 |
| $1^\circ, 2^\circ$ | |
| $R-C(=O)-OH$ | 11 - 12 |

Downfield shifts more common