

I. 분광학 Spectroscopy 개론

1. 자외선-가시광선 분광법 UV-Vis Spectroscopy
2. 적외선 분광법 IR Spectroscopy
3. 핵자기공명 분광법 NMR Spectroscopy

1. 자외선-가시광선 분광법 UV-Vis Spectroscopy

(1) 분광학 개론

분광학이란 전자기파를 이용하여 물질의 구조를 분석하는 학문을 뜻한다. 특정 전자기파가 가지는 에너지 준위가 어떻게 되는지에 대해서는 이미 널리 알려져 있다. 전자기파의 에너지는 그 전자기파의 진동수에 비례한다.

$$E = h\nu$$

(h: Planck Constant, ν : Frequency)

한편 파동의 속도가 일정할 때에, 파동의 진동수와 파장 사이에는 반비례 관계가 성립한다. 이를 식으로 표현하면 아래와 같다.

$$v = \lambda\nu$$

(v : Velocity of Wave λ : Wave Length, ν : Frequency)

전자기파의 성질은 그 전자기파가 가진 에너지 준위에 따라서 달라진다. 가령 가시광선의 경우에는 진동수가 작아질수록 (즉, 파장이 길어질수록) 적색 계통의 색으로 느껴지며, 반대로 진동수가 커지는 경우에는 자색 계통의 색으로 느껴진다¹. 자색을 나타내는 빛보다 진동수가 큰 계열의 전자기파를 자외선^{紫外線}이라고 하며, 적색을 나타내는 빛보다 진동수가 작은 계열의 전자기파를 적외선^{赤外線}이라고 한다. 각각의 전자기파는 분자를 들뜨게 하는 정도가 상이하기 때문에 구조 분석에 있어서 다른 목적으로 사용된다.

(2) 자외선-가시광선 분광법의 원리

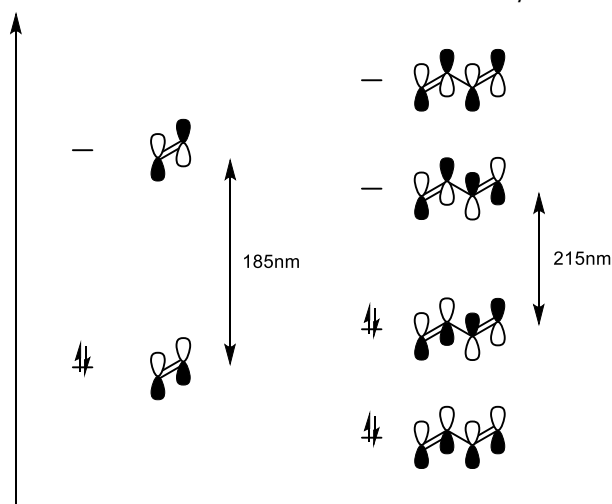
UV-Vis Spectroscopy는 매우 들뜬 전자기파를 사용한다. 가시광선과 자외선 영역의 빛들은 분자의 최외각 전자를 들뜨게 한다. 특히 여러 전자들 중에서 가장 에너지 준위가 높은 전자를 주로 흥분시킨다. 어느 정도로 들뜨게 만들 수 있을지도 임의로 결정할 수 있으나, UV-Vis Spectroscopy에서는 통상적으로는 바로 다음 에너지 준위까지 전자를 들뜨게 만드는데 사용된다.

즉, HOMO^{Highest Occupied Molecular Orbital}에 채워져 있던 전자를 LUMO^{Lowest Unoccupied Molecular Orbital} 수준까지만 자극시킨다. HOMO의 전자를 LUMO까지 들뜨게 하는데 필요한 에너지 양^{HOMO-LUMO Gap}을 측정함으로써 전자의 에너지 준위가 얼마나 촘촘한 지를 알아낼 수 있다. HOMO-LUMO Gap에 해당

¹ 전자기파 중 가시광선의 영역은 대략 400nm에서 700nm정도까지이다. 그 이상의 파장을 가지는 전자기파나 그 이하의 파장을 가지는 전자기파는 눈으로 직접 관찰할 수 없다.

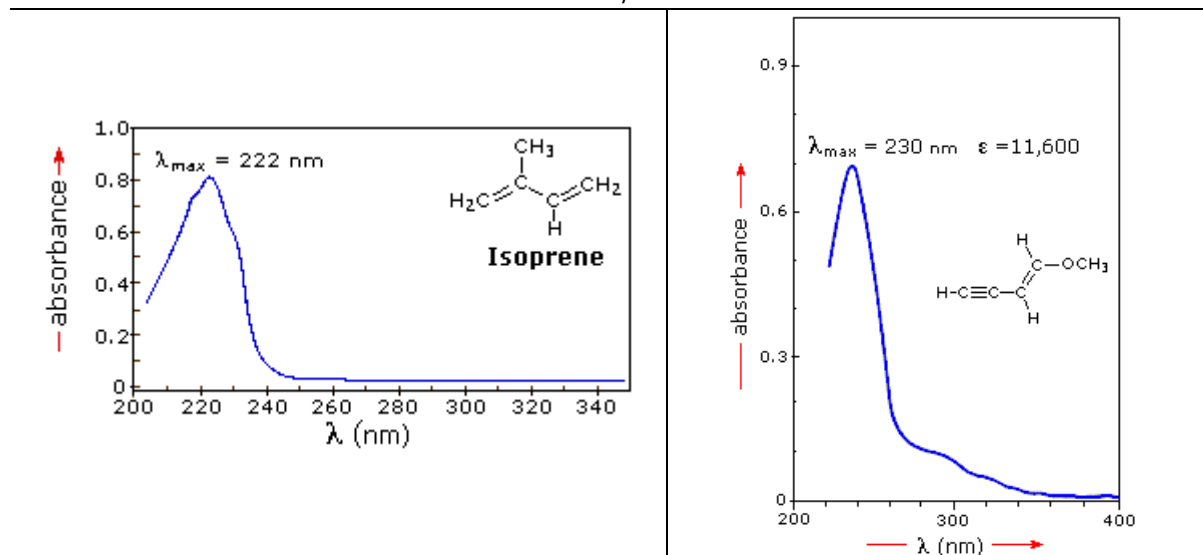
하는 전자기파의 파장에서 일반적으로 가장 큰 흡수(λ_{Max})가 일어난다.

Butadiene과 Ethene의 HOMO-LUMO Gap 비교



가령 Butadiene과 Ethene의 HOMO-LUMO Gap 중 Butadiene의 HOMO-LUMO Gap이 더 작는데, 이는 Conjugation이 길어짐에 따라 전자의 에너지 준위가 세분화되었기 때문이다. 여기서 바로 UV-Vis Spectroscopy의 중요 용도 중 하나가 나타난다. **UV-Vis Spectrum 상에서 λ_{Max} 값이 220nm에 가깝다면 이는 해당 화합물에 최소한 Conjugation된 결합이 있다는 것을 의미한다.** Conjugation이 길어지면 길어질수록 λ_{Max} 값이 증가하며, 일정 이상의 Conjugation 길이를 가질 때에 비로소 가시광선을 흡수하게 된다. 아래는 UV-Vis Spectra의 예시이다.

UV-Vis Spectra²



² Conjugation의 길이가 길어지면서 Isoprene보다 더 장파장의 빛을 흡수하게 되었다. O의 sp^3 전자도 일정 부분 Conjugation에 기여한다.

2. 적외선 분광법 IR Spectroscopy

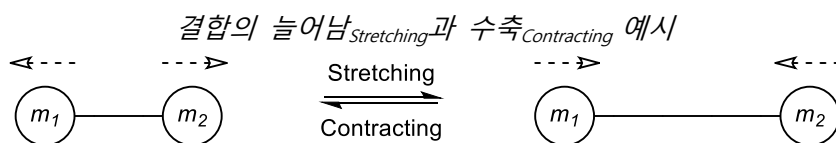
(1) 적외선 분광법의 원리

자외선이나 가시광선에 비하여 진동수가 작은 **적외선 영역의 전자기파**는 화합물의 전자를 들뜨게 만들지는 못한다. 이 영역의 전자기파들은 오로지 **화합물들을 진동-수축하게 만든다**. 화합물의 진동수축은 용수철의 진동수축의 연장선상에서 이해할 수 있다. 용수철을 결합이라고 본다면 용수철의 양 끝에 달린 추가 바로 원자들이다. 용수철에 관한 Hook's law가 화합물의 진동-수축에 대한 영감을 주는 것이다. Hook's law는 아래와 같다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

(ν = Stretching Frequency, c = Velocity of Light,
 f = Force Constant, μ = Reduced Mass)

가령 아래의 예시와 같이 질량이 m_1 과 m_2 인 두 원자가 결합 상태로 진동-수축한다고 가정해보자. 이 때, f 는 두 원자의 결합 세기를 나타내며 환산질량 μ , reduced mass 값은 $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 이다. 달리 얘기하면, **결합이 강하거나 가벼운 원자일수록 더 빠르게 진동-수축한다**.



결합의 세기와 원자의 질량에 따른 경향성은 아래의 표에서도 확인할 수 있다. IR spectroscopy에서는 특유의 단위를 활용하는데, 바로 파수_{Wave Number}이다. 파수는 cm당 파장의 수이다. **파수가 크다는 것은 진동수가 크다는 것을 의미하며, 이는 진동-수축이 빠르다는 것이다**.

질량변화와 진동수

C - H
 $\approx 3000\text{cm}^{-1}$

C - D
 $\approx 2200\text{cm}^{-1}$

C - O
 $\approx 1100\text{cm}^{-1}$

C - Cl
 $\approx 700\text{cm}^{-1}$

결합변화와 진동수

C \equiv O
 $\approx 2100\text{cm}^{-1}$

C = O
 $\approx 1710\text{cm}^{-1}$

C - O
 $\approx 1100\text{cm}^{-1}$

결합을 구성하고 있는 원소의 질량과 그 결합의 세기에 대하여 대략적이거나 윤곽을 그릴 수 있으므로, **IR Spectra는 특정 화합물에 존재하는 작용기가 무엇인지 추측하기 위하여 주로 사용된다**. IR Spectrum은 대개 600cm^{-1} 에서부터 4000cm^{-1} 까지 나타난다. 특히 $\approx 600\text{cm}^{-1}$ 에서 $\approx 1300\text{cm}^{-1}$ 는 어떤 화합물이나에 따라서 항상 다르게 나타나는 영역으로 흔히 지문영역_{Fingerprint region}이라고 한다. 다만 지문영역은 Peak이 뚜렷하지 않은 경우가 많아 그 분석이 대부분의 내용이 유기화학의 범위를 넘어섬으로 해당 영역의 분석에 대해서는 자세히 다루지 않기로 한다. 작용기의 종류에 따른 특징적인 경향성은 다음과 같다.

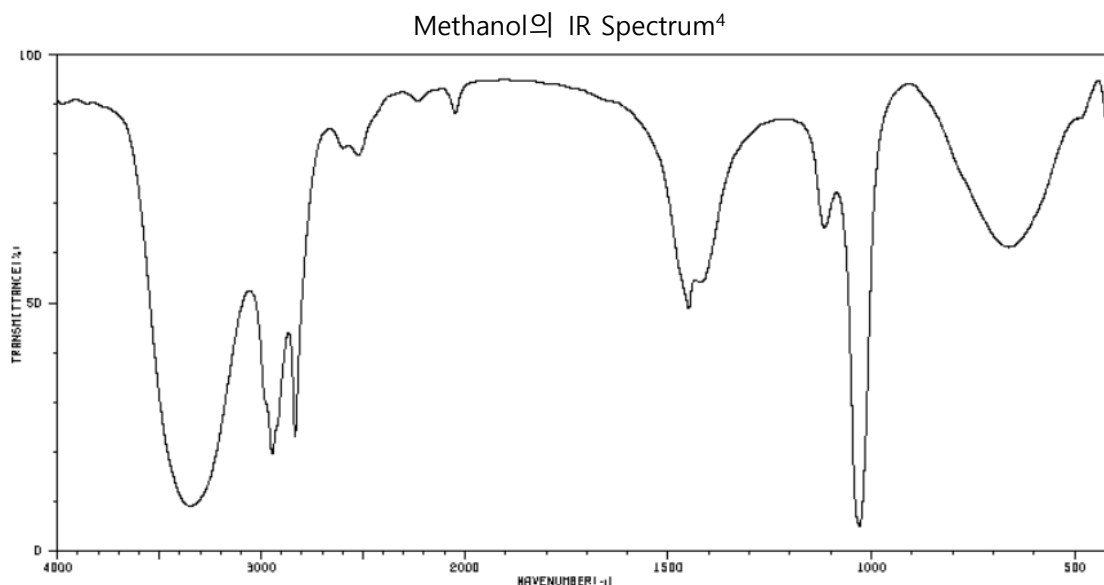
IR Spectrum의 영역들			
수소와의 결합	삼중결합	이중결합	단일결합 _{지문영역}
O - H N - H C - H	C \equiv N (2250) C \equiv C (2100)	C = C C = O	C - C C - N C - O
3000	2000	1500	1000

(2) 특징적인 IR peak

1) 수소와의 결합

수소와의 결합			
결합의 종류	O - H	N - H	C - H
결합의 세기(Kcal)	120	108	105
파수($\approx \text{cm}^{-1}$)	3600-3500, 3500-3000	3400-3300	3200-2900

IR에서 가장 특징적인 Peak은 3000파수 초중반에서 발견할 수 있다. 가령 아래는 Methanol의 IR Spectrum이다. 본래 IR Spectra 상에서는 날카로운 peak이 나타나는 것이 일반적이는데, 3300 근방에서는 나타나는 **O - H 결합의 신장-수축 peak**은 모난 곳 없이 **넓게 나타나는 편**이다. 그 까닭은 수소결합에서 찾을 수 있다. Methanol은 분자간 수소결합이 가능하여 신장과 수축에 필요한 에너지 준위가 모호해진다³. 만일 분자식이 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 임에도 아래와 같이 3300 근방에서 넓은 흡수 peak이 없다면 그 자체로 해당 화합물이 Alcohol이 아니라는 근거가 된다.



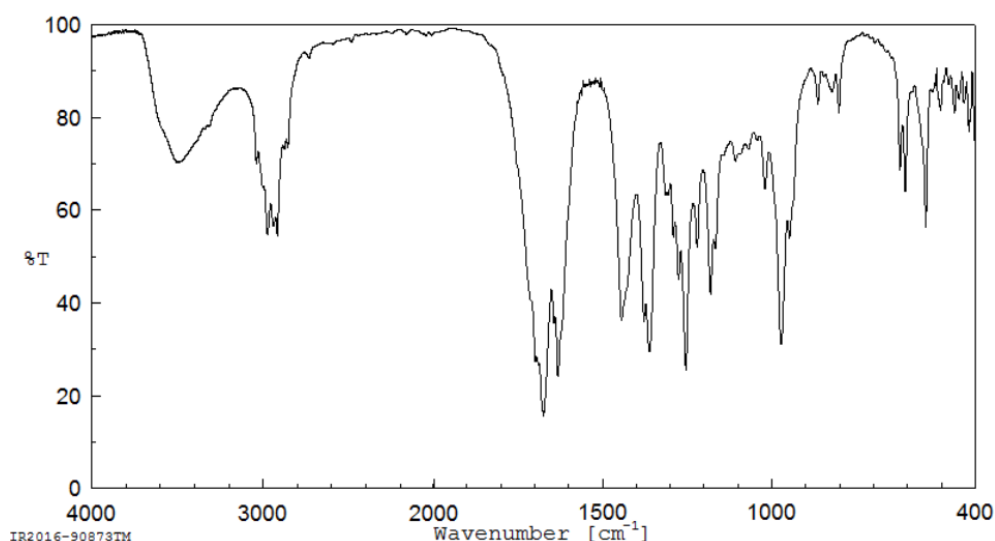
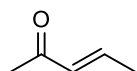
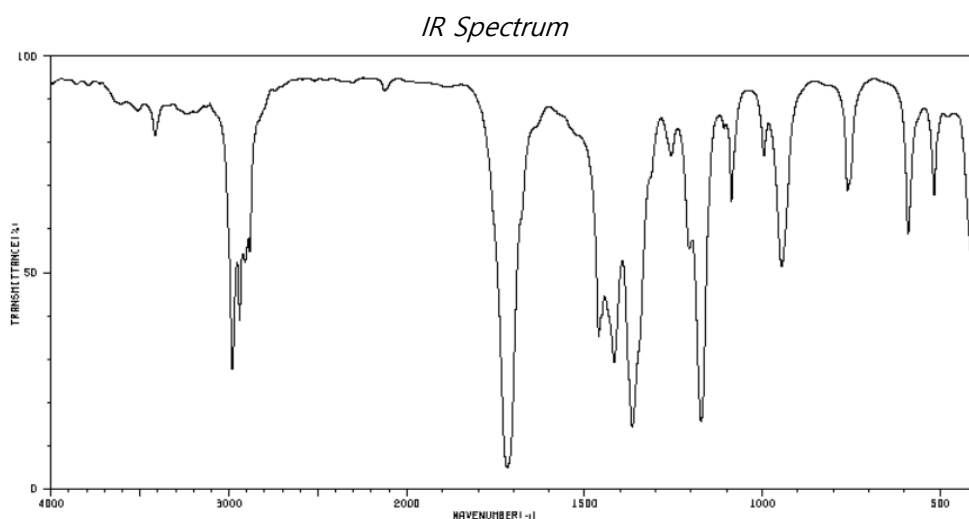
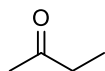
³ Spectrum이 아니라 peak의 정보를 수치로 제공할 때에는 3300(broad)와 같이 표현된다. 분자간의 수소결합이 모종의 이유로 불가능한 경우에는 3500 파수 이상에서 날카로운 Peak이 관찰된다.

⁴ 해당 IR Spectrum을 분석함에 있어서, 1500에서 2500 파수 사이에 뚜렷한 흡수가 나타나지 않는다는 점은 매우 큰 단서이다. 분자내에 만일 이중결합이나 삼중결합이 있었다면, 해당 영역에서 반드시 흡수 peak이 나타났어야 한다. 따라서 역으로 해당 영역에 peak이 없다는 것은 분자내에 이중결합이나 삼중결합이 없다는 것을 의미한다.

2) 다중결합의 IR Spectra

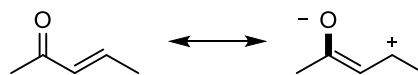
삼중결합은 오로지 두 peak뿐이 없다. 결합의 세기가 더 강한 $C \equiv N$ 결합의 흡수 peak의 파수가 $C \equiv C$ 의 파수보다 더 크다. IR에서 중요한 것은 삼중결합이 아니라 이중결합이다. 특히 이중결합의 분석에 있어서 **1700 파수**가 하나의 결정적인 기준이 된다. **$C=O$ 결합은 일반적으로 1700 파수 이상에서 발견되며, $C=C$ 결합은 1650 파수 근방에서 발견된다.** 다만 $C=O$ 결합 중에서 **Conjugation**이된 $C=O$ 결합의 경우에는 **1700 이하 1680 근방**에서 흡수 peak이 발견된다.

구조식


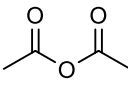

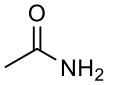



파수가 작아졌다는 것은 둘 중에 하나를 의미한다. 하나는 결합을 이루는 원자들이 가벼워졌다는 것을 나타낸다. 다른 하나는 결합의 세기가 약해졌다는 것을 말한다. Conjugation의 유무에 따라 탄소와 산소사이의 결합이라는 점이 달라지는 것은 아니므로 peak의 이동은 명백히 결합의 세기와 관련이 있다. 우측의 공명구조를 살펴보면, Conjugation 결과 $C=O$ 결합이 일부분 $C-O$ 결합 성격을 가지게 되는 것을 확인할 수 있다.

공명구조를 통한 단일결합 성격의 설명



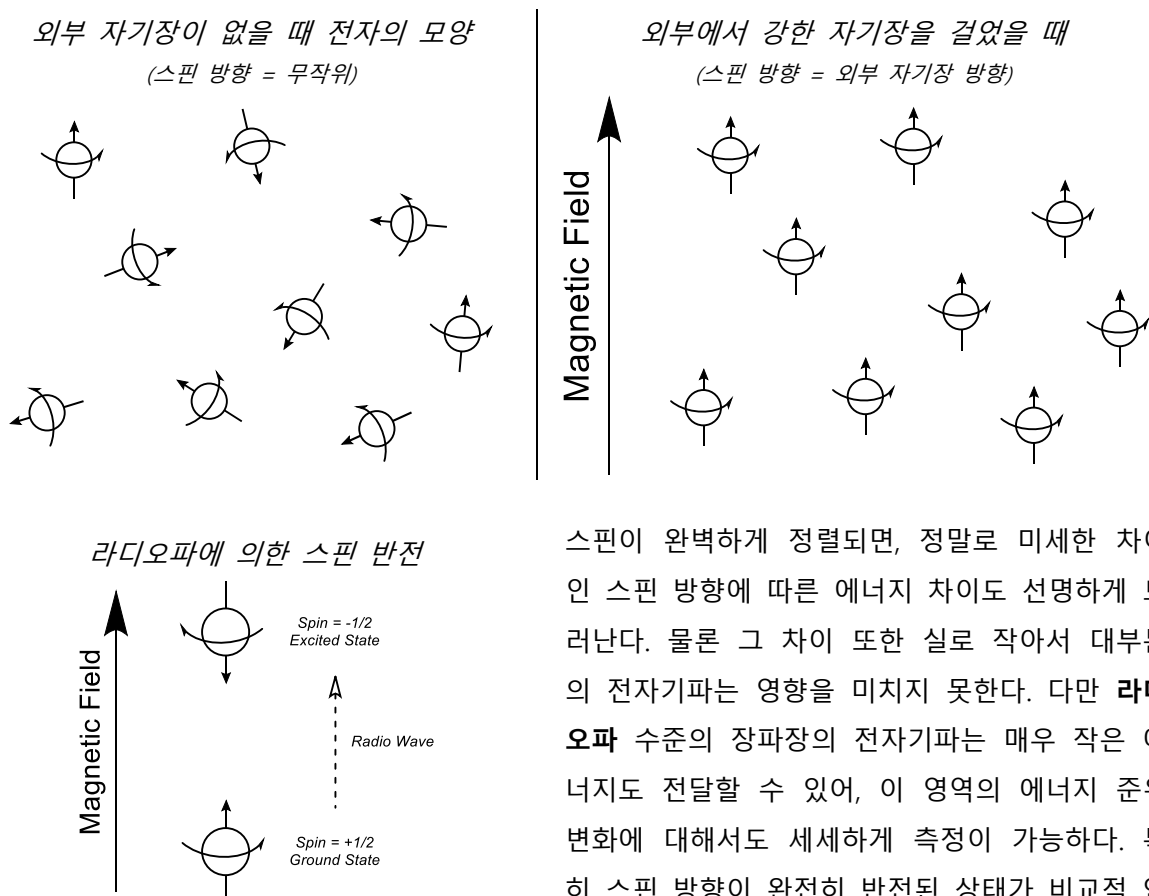
동일한 맥락에서 카르복시산 유도체의 IR peak도 분석할 수 있다. C=O 결합이 단일결합 성격을 가져 약하면 약해질수록 더 낮은 영역에서 흡수가 관찰될 것이다. 아래의 경향성을 살펴보자.

명칭	Acyl Halide	Anhydride	Ester	Amide	Carboxylate Ion
구조식					
C=O 흡수 peak	1800	1765	1740	1690	1630
C=O 결합 세기	가장 강함				가장 약함

3. 핵자기공명 분광법 NMR Spectroscopy

(1) 핵자기공명 분광법의 원리

핵자기공명 분광법이란 핵자기공명 Nuclear Magnetic Resonance 현상을 활용한 분광법이다. 질량수가 홀수⁵인 원자의 경우에는 외부에 강력한 자기장이 주어졌을 때, 독특한 현상을 보인다. 바로 **외부자기장의 방향에 따라서 스핀이 정렬되는 것**이다.



정한 에너지 준위로서 뚜렷한 차이를 보인다.

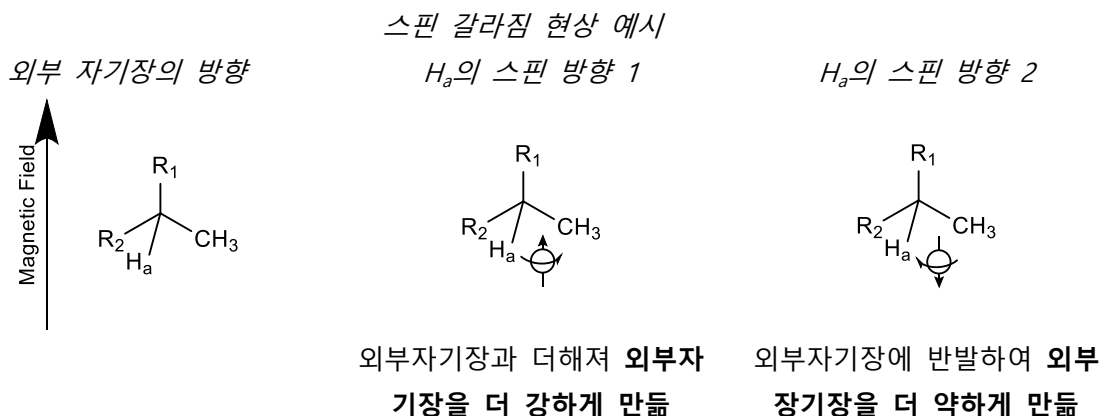
요약하자면 **라디오파를 활용하여 스핀 방향의 반전에 요구되는 에너지 차이를 측정하는 것**이 바

⁵ 일반적으로 ¹H와 ¹³C에 대한 NMR을 많이 사용한다.

로 핵자기공명 분광법이다.

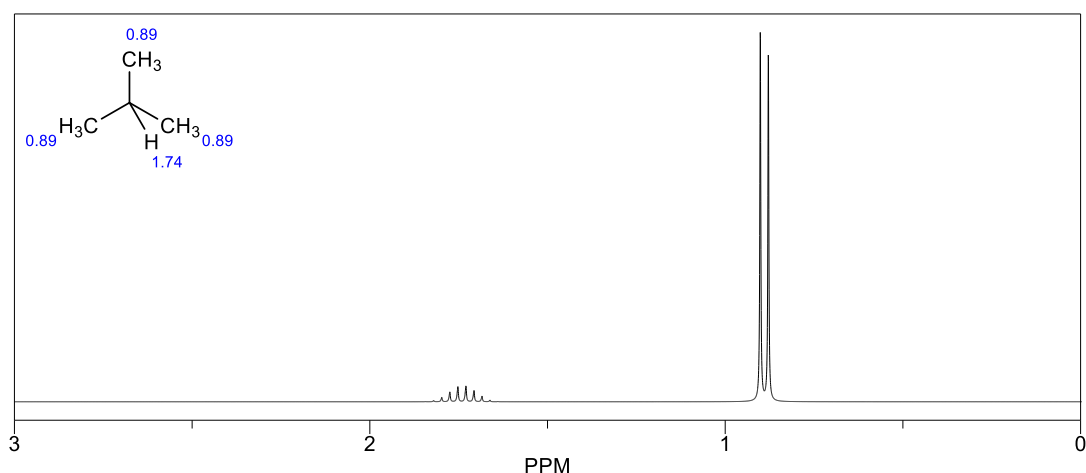
(2) 스핀-스핀 갈라짐 Spin-Spin Splitting or Coupling

NMR의 등장으로 인하여, 다른 분광법들은 보조적인 위치에만 머무르게 되었다. NMR이 그만큼 강력한 도구인 이유가 바로 스핀-스핀 갈라짐 현상에 있다. **NMR에서 측정되는 미세한 에너지 차이는 심지어 인접한 원자가 지닌 전자의 스핀에 의해서도 영향을 받는다.** 따라서 특정 수소 바로 옆에 어떠한 수소가 연결되어 있는지 알 수 있다⁶. 가령 아래의 상황을 생각해보자.



CH_3 의 세 수소가 경험하는 자기장에는 단순히 외부에서 걸어준 자기장 뿐만 아니라 바로 인접한 수소에 의해 유도되는 자기장^{유발자기장} 또한 포함된다. 따라서 유발자기장이 외부자기장과 같은 방향이라면 CH_3 의 수소에서의 스핀 반전은 더 강한 외부자기장 걸린 것처럼 측정되며 반대로 유발 자기장이 외부자기장과 반대 방향이라면 스핀 반전은 더 약한 외부자기장이 걸린 것처럼 측정된다. 따라서 똑같은 CH_3 의 흡수 peak임에도 아래와 같이 두 개로 쪼개지게^{Splitting} 된다⁷.



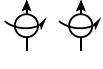



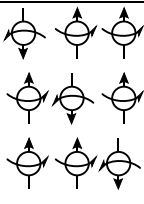


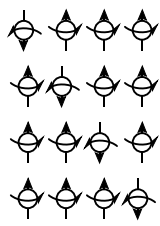
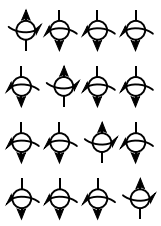


¹H NMR 예시: t-butane



⁶ $H_a - C - C - H_b$ 일 때 H_a 와 H_b 가 짝지어져 있다고 한다. $H_a - C - C - C - H_b$ 인 경우에는 H_a 와 H_b 가 짝지어져 있지 않은 것으로 본다.

⁷ 만일 인접한 두 수소의 전자적 환경이 완벽하게 동일하다면 서로 스핀-스핀 갈라짐 현상이 나타나지 않는다. 전자적 환경이 가령, 전자밀도 등이 다른 경우에만 이와 같은 갈라짐을 관측할 수 있다.

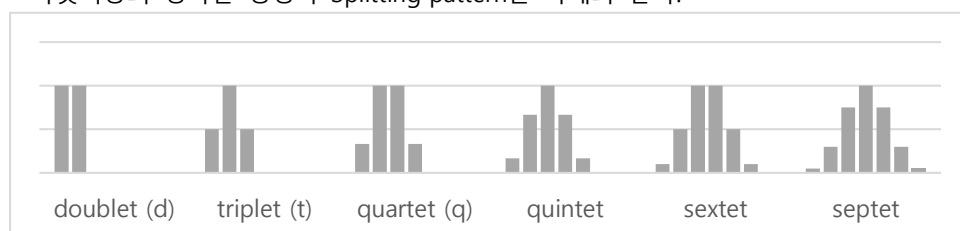
CH_3 의 Peak를 두개로 가른 H의 NMR peak은 조금 더 복잡한 형태이다. 가령 위 화합물에서는 총 10개의 갈라짐이 관측된다. 이 상황을 설명하는 모델은, 뜬금 없게 받아들여질 수도 있지만, 파스칼 삼각형이다. 파스칼의 삼각형을 통하여 '전자적 환경이 동일한 수소의 숫자'에 따라 인접한 수소(H_a)에 어떻게 영향을 미칠지 예측할 수 있다. 외부자기장의 방향과 같은 방향으로 정렬한 전자가 많으면 많을수록 인접한 수소(H_a)가 느끼는 자기장의 크기는 더 커진다. 외부 자기장과 방향이 같은 전자의 수가 얼마나 되는지는 조합공식(${}_nC_r$)을 통해 알 수 있다. 파스칼의 삼각형으로 예측할 수 있듯이 전자적 환경이 동일한 수소의 숫자가 하나이면 H_a 의 NMR peak이 둘로 쪼개지고, 넷이면 다섯으로 쪼개진다. 때문에 t-butane에서는 둘로 쪼개진 peak과 열로 쪼개진 peak이 관찰된다.

수소의 수	경우의 수						
1	 1		 1				
2	 1		 2		 1		
3	 1		 3		 1		
4	 1		 4		 6	 4	 1
외부자기장 +					외부자기장 -		

Peak이 둘로 쪼개지면 Doublet (**d**), 셋으로 쪼개지면 Triplet (**t**), 넷으로 쪼개지면 Quartet (**q**), 다섯 이상⁸은 일반적으로 Multiplet이라고 한다.

t-butane의 NMR peak로부터 수소의 숫자 또한 알아낼 수 있다. 바로 면적을 비교하는 것이다. 전

⁸ 다섯이상의 정확한 명칭과 Splitting pattern은 아래와 같다.




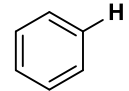

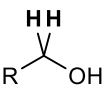
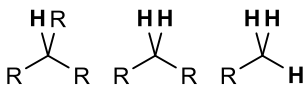
자적 환경이 동일한 수소의 숫자에 따라서 상대적인 면적 달라진다. 면적이 큰 봉우리는 더 많은 수소가 있음을 나타낸다. 실제로 상기 예시에서 두 peak의 면적비는 1:7이다.

(3) NMR의 영역들

1) 일반적인 경향성

^1H NMR peak들은 통상 0 ppm과 12ppm 사이에서 발견된다. 전자가 풍부한 환경^{Electron-rich}에 위치한 수소일수록 차폐되어 있으며^{Shielded} 업-필드^{upfield}에서 발견된다. Upfield에 위치하였다는 것은 주 파수가 작은 전자기파로도 들뜨게 만들 수 있다는 것⁹이다. 반대로 전자가 부족한 환경^{Electron-poor}에 위치한 수소일수록 벗겨져 있으며^{Deshielded} 다운-필드^{downfield}에서 발견된다.

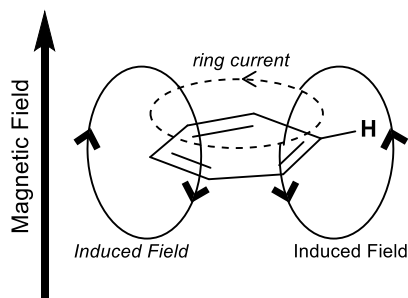
NMR의 영역을 가르는 대표적인 기준은 불포화 탄소에 수소가 결합되어 있는 지 아니면 포화된 탄소에 수소가 결합되어 있는 지이다. 불포화 탄소에 결합된 수소일수록 일반적으로 다운필드에서 발견되는 경향성을 보인다.

불포화 탄소에 결합한 수소			포화	
Aldehyde	Aromatic ring	Alkene	Next to Oxygen	Not next to Oxygen
				
8.5ppm	6.5ppm	4.5ppm	3.0ppm	0.0ppm
downfield			upfield	

2) 불포화 탄소에 결합된 수소

불포화 탄소에 결합한 수소들이 다운필드에서 발견된다는 것은 그 수소들이 외부의 자기장을 더 강하게 느낀다는 것을 의미한다. 달리 얘기하면, 수소가 느끼기에 외부 자기장과 같은 방향으로 화합물 내부에서 유발자기장이 형성된다. 가령 벤젠 고리에 결합된 수소가 느끼는 자기장의 세기는 아래와 같다.

벤젠고리에 형성되는 유발 자기장의 모습



외부에서 자기장이 걸리면, 벤젠고리의 π 결합을 이루는 전자들은 외부자기장의 변화에 저항하는 방향으로 유발 자기장을 만들어낸다. 따라서 고리의 중심부에서는 마치 외부 자기장의 세기가 감쇄한 것처럼 느껴지게 된다. 반면 고리의 외곽에 위치한 수소의 경우에는 거꾸로 외부의 자기장과 유발 자기장이

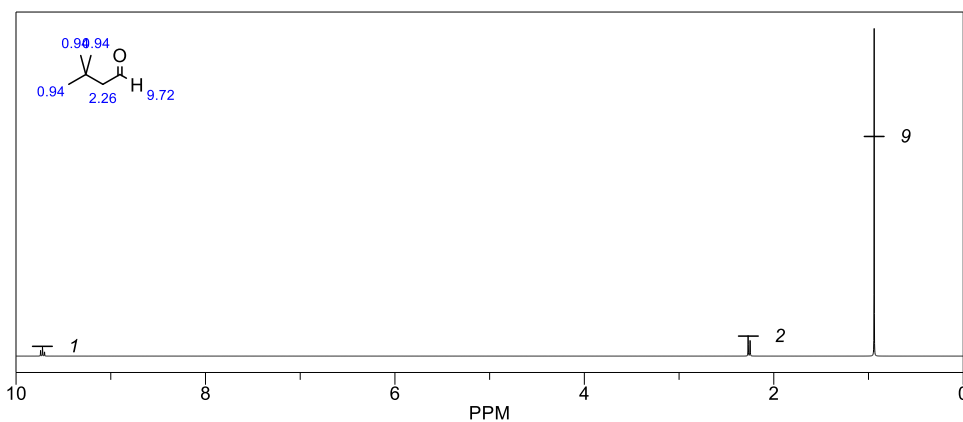
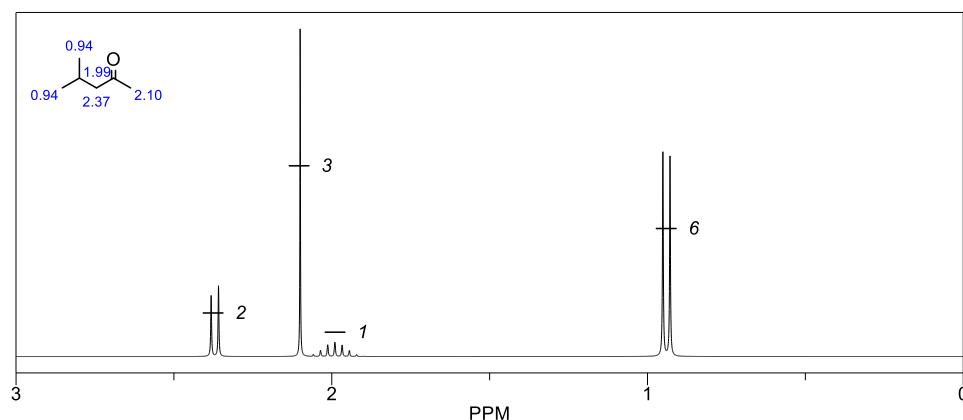
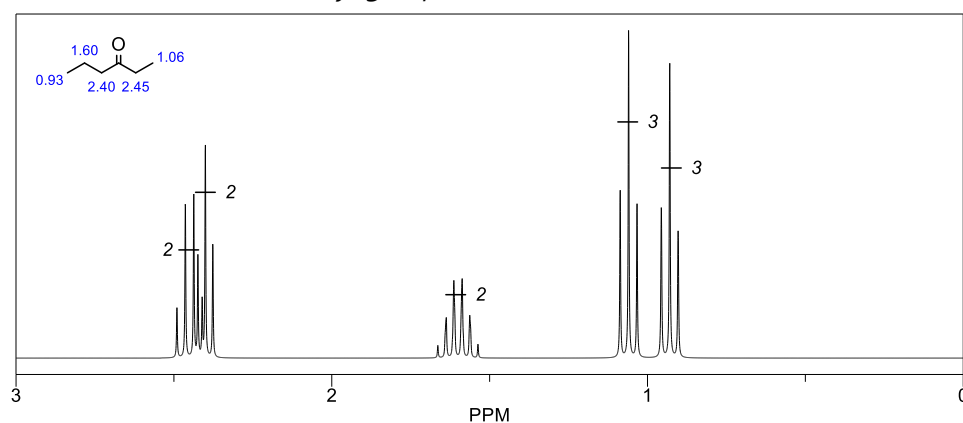
합쳐진 것처럼 느껴지게 된다. Alkene의 경우도 마찬가지로 원리를 통하여 설명할 수 있다. 다만 벤젠 고리와는 차이점은 ring current의 세기 정도이다. 고리형태인 벤젠에서 ring current가 더 강하게 유도될 수 있다. 다만 삼중결합을 가진 원소에 결합된 수소는 업필드에서 발견^{약 2~3ppm}된다. 이는 삼중결합이 ring current를 최대화하기 위하여 외부자기장 방향과 나란하게 배열하기 때문이다.

⁹ 수소가 느끼는 외부 자기장이 강하면 강할수록 스핀을 반전시키기가 더 어려워질 것이다. 물살이 거셀수록 몸을 뒤집기 힘들어지는 것과 마찬가지이다.

3) 포화 탄소에 결합된 수소

약 0.9ppm과 약 1.7ppm에서 발견되는 peak들은 미지 화합물의 골격에 대한 정보를 준다. 특히 0.9ppm 근방은 Methyl group 고유의 영역이라고 하여도 과언이 아니다. 아래의 NMR Spectrum을 살펴보자. **0.9 근방의 peak들의 적분 값과 갈라짐 패턴을 분석하여 미지 화합물의 말단을 예측할 수 있다.**

Methyl group을 통한 골격의 예측

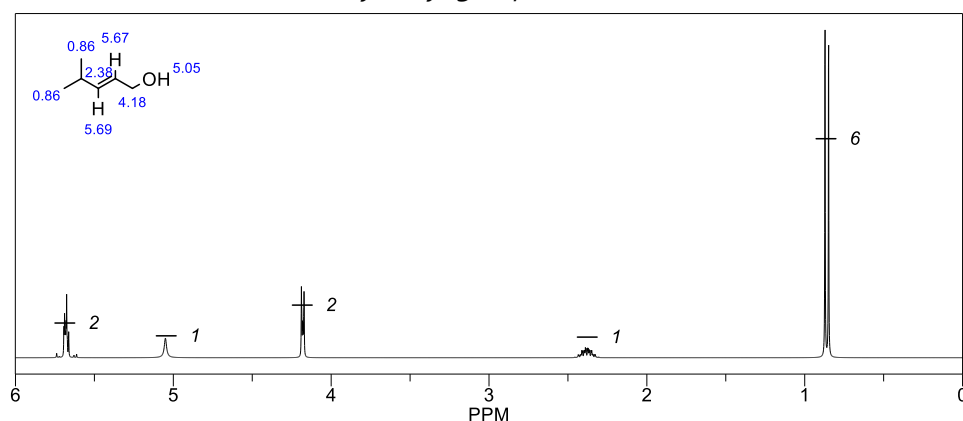


통상적으로 CH_3 가 0.9ppm 근방에서 발견된다면 CH_2 는 1.3ppm CH 는 1.7ppm 근방에서 발견된다.

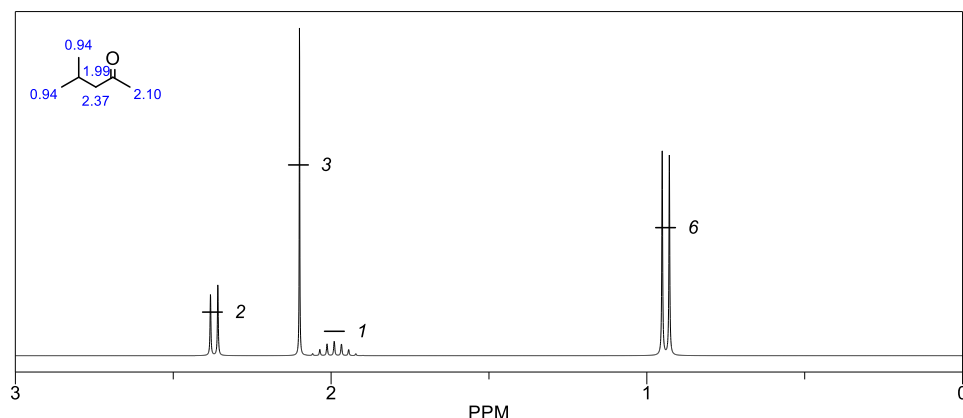
3) 기타 중요 수소들

Heteroatom에 결합한 수소들은 넓은 영역에서 관찰된다. 가령 Hydroxyl group(-OH)의 수소는 대략 1~5ppm 근방에서 발견된다. 수소결합이 가능하여 전자적 환경을 특정하는 것이 쉽지 않기 때문이다. 발견되는 영역이 매우 넓으므로 특정 peak이 Hydroxyl group의 수소를 나타내는 것인지 아닌지 모호하게 여겨질 수 있다. 그러나 다행스럽게도, Hydroxyl group의 수소의 peak은 매우 특징적이다. 다른 아니라 수소결합 그 자체에 의하여 Spin-spin간의 Splitting이 사라지고 넓은 단일 peak의 형태로 나타난다. 이 산소, 저 산소를 빠르게 왔다갔다하는 수소이므로 인접한 수소의 영향을 사실상 받지 않는 셈¹⁰이다.

Hydroxyl group의 예시



그 외에 중요한 단서로 대략 2.1~2.4 ppm 근방에서 나타나는 peak이 있다. 해당 peak은 미지의 화합물에 Carbonyl group이 있음을 어느정도 암시한다. 특히 2.1 ppm은 Carbonyl group에 Methyl group이 연결되어 있을 때 나타나는 특징적인 peak이다.



¹⁰ 따라서 수소결합이 사라지는 저온에서는 Hydroxyl group의 수소라도 갈라짐을 관측할 수 있다. 다만 Hydroxyl group의 유무는 통상적으로 IR Spectrum을 통해 확인하는 편이다.