

액체질소온도에서 매트릭스에 의해 격리된 아세토니트릴 분자의 진동주파수에 미치는 분자간 수소결합의 영향에 관한 연구

馬今子 · 鄭鍾學 · 鄭其昊 †

부산대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 1. 4. 접수)

Studies on the effect of the intermolecular hydrogen bonding on the vibrational frequencies of the acetonitrile under matrix isolation conditions at liquid-N₂ temperature

Keum Ja Ma, Jong Hak Jeong, and Gi Ho Jeong †

Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(Received Jan. 4, 1994)

요약 : 매트릭스 격리 분광법으로 적외선 흡수 스펙트럼을 구하여 아세토니트릴과 다른 유기 분자로서 퓨란, 피롤, 피롤리딘, 티오펜, 테트라하이드로티오펜 및 아세트알데히드 등과의 상호작용에 대하여 조사하였다. 매트릭스 물질로는 Xe을 주로 사용하였다. 아세토니트릴은 피롤 및 티오펜과는 상호작용을 강하게 하고, 피롤리딘 및 아세트알데히드와는 상호작용이 거의 없는 것으로 관찰되었다.

Abstract : Interactions between the acetonitrile and other organic molecules such as furan, pyrrole, pyrrolidine, thiophene, tetrahydrothiophene and acetaldehyde was studied with the infrared absorption spectroscopy under matrix isolation conditions. Xe was used as a major matrix material. Acetonitrile showed strong interactions with pyrrole and thiophene, and little interactions with pyrrolidine and acetaldehyde.

Key words : FTIR, acetonitrile, hydrogen bonding

1. 서론

매트릭스 격리 분광법은 상온에서 불안정한 물질이나 화학적으로 반응성이 매우 큰 화학종들을 과량의 불활성 매트릭스 기체로 묶혀서 초저온의 매질에 천천히 올축시켜 격리시키는 기술이다.¹ 불활성 기체는 적외선 스펙트럼 영역에서 빛을 흡수하지 않기 때문에 분자진동을 나타내지 않으며, 자외선 및 가시광선 영역에서도 빛을 흡수하지 않는다.

본 연구에서 사용한 아세토니트릴(acetonitrile)에 대해서는 물리적 성질^{2,3}과 분광학적 측정^{4~8} 등 많은 연구가 진행되어 왔다. K. Kim 등은 고체 아르곤 매트릭스 내에서 아세토니트릴에 대한 단위체, 이합체, 그리고 삼합체 이상의 중합체에 대한 FT-IR 흡수 밴드에 대한 연구 결과를 발표하였다.⁴ T. B. Freedman 등은 아세토니트릴과 그 이성질체에 대한 고체 아르곤 매트릭스 속에서의 적외선 분광학적 측정을 통해 이합체를 확인하고 구조를 밝혔다.⁶ E. Knözinger 등은 원

적외선 영역에서의 아세토니트릴에 대한 연구에서 쌍극자-쌍극자 상호작용이나 수소결합에 기인한 분자간 인력에 의해서 아세토니트릴의 이합체화(dimerization)가 일어나며 이것은 현 상태에서의 착물의 평균 운동에너지를 나타내는 kT 값보다 크다고 밝혔다.⁷ 따라서 형성된 이합체는 안정하게 존재할 것으로 생각된다.

단순한 분자간의 수소결합에 대한 연구는 최근에 이론적, 실험적으로 많이 이루어졌다.^{9~11} 이론적으로 충분히 연구할 수 있는 간단한 화합물은 이론적인 결과와 같이 그들의 물리적인 성질과 연결시키기 위해서 분광학적으로 실험되었다.

아세토니트릴과 다른 분자와의 상호작용에 대해서는 할로겐화수소 분자가 많이 연구되었다. HF^{12, 13} 분자는 이론적인 계산과 같이 수행되었고, HCl^{14~16}은 중기 상태와 같이 비교 연구되었으며, 비교적 약한 수소 결합을 형성하는 HI^{17, 18}에 대해서도 연구되어 왔다.

본 실험에서는 아세토니트릴과 퓨란, 피롤, 피롤리딘, 티오펜, 테트라하이드로티오펜 및 아세트알데히드 등을 Xe에 각각 200분의 1 정도로 회석시켜 80K의 적외선 창에 퇴적시킨 뒤 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이것을 기준 스펙트럼으로 하고 아세토니트릴과 상대분자들을 동시에 퇴적시켜 매트릭스 내에서 분자들의 상호작용 정도를 적외선 흡수 스펙트럼으로 측정하였다. 즉, 매트릭스에 의해 격리된 상태에서 아세토니트릴과 상대분자들이 상호작용하는 위치와 정도를 아세토니트릴의 신축/굽힘 진동주파수의 변화로써 조사하였다. 아세토니트릴 분자가 염기(base)로서 양성자 주개 분자와 수소결합하는 경우에는 $\nu(C\equiv N)$ 값에 가장 직접적으로 영향을 미치고 다음으로 $\nu(C-C)$ 값에 변화를 준다. 아세토니트릴 분자가 양성자 주개로서 상호작용을 할 경우에는 $\nu(C-H)$ 와 $\delta(CH_3)$ 값의 크기에 큰 영향을 미치고 다음으로 $\nu(C-C)$ 값에 어느 정도 영향이 있고, 아세토니트릴 분자의 특성상 $\nu(C\equiv N)$ 값의 크기에도 변화가 예상된다. 상대분자가 π -결합이 있는 경우에는 아세토니트릴의 C≡N 결합과 상대분자의 π -전자 사이의 상호작용에 의해 $\nu(C\equiv N)$ 값의 이동이 있을 것이다.

본 실험에서는 이러한 변화를 매트릭스 격리 분광학적 방법으로 측정한 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰하여 분자 사이의 상호작용의 세기와 위치를 조사하려고 한

다.

2. 실험

2. 1. 스펙트럼의 측정과 시료의 회석

실험에서 얻은 모든 적외선 흡수 스펙트럼은 Mattson사의 Polaris FT-IR Spectrometer에 IBM AT 컴퓨터를 연결하여 측정하였다. 적외선 분광기의 분리능은 1.0cm^{-1} 로 하고 16회씩 주사(scan)하였다. 퇴적은 보통 4~5시간 동안 수행하였다.

80K에서 응축이 가능한 크세논을 매트릭스로 사용하여 시료의 적외선 흡수 스펙트럼을 구하였다. 저온 조와 분광법적 실험을 위한 시료/매트릭스의 공급 장치와 혼합 경로는 이미 사용한 것과 같다.¹⁹ 매트릭스 기체로 회석한 시료는 평형을 얻기 위해서 하룻밤 이상 방치하였다.

매트릭스에 의한 영향을 고려하기 위하여 시료 분자와 크세논을 1:200으로 혼합하여 측정한 것을 기준 스펙트럼으로 하였다. 아세토니트릴과 상대분자의 상호작용을 알아보기 위한 혼합 스펙트럼은 각각 따로 매트릭스 물질에 회석시켜 두 개의 독립된 경로를 통하여 동시에 80K로 유지되어 있는 KBr 적외선 창에 퇴적시켜 측정하였다. 적외선 분광기 내의 공기에 의한 수증기와 이산화탄소의 영향을 줄이기 위해서 전조한 질소를 공급하였다.

아세토니트릴의 경우는 매트릭스의 영향을 알아보기 위해서 아르곤 매트릭스를 사용하여 10K에서의 실험을 병행하였다. 10K에서의 실험은 Helix Technology Co.의 CTI-Cryogenics를 이용해서 적외선 창을 10K로 냉각시켰다. LakeShore사의 자동온도조절장치를 이용하여 적절한 온도를 유지하였다. 매트릭스의 영향을 조사하기 위해서 자동온도조절장치로써 45K 까지 온도를 상승시켜(annealing) 10분 동안 유지한 뒤 다시 10K로 냉각시켜 스펙트럼을 구했다.

2. 2. 시료와 매트릭스 기체의 정제

크세논과 아르곤은 Union Carbide사의 99.996% 순도를 가진 제품을 시료 보관 플라스크에 보내는 과정에서 액체질소 트랩을 통과시켜 수분을 제거하였다.

실험에 사용한 모든 시약은 Aldrich Co. 제조의 spectroscopy용 시약을 사용하였다. 사용된 모든 시약

은 액체질소 트랩으로 응축시켰다가 녹이면서 진공으로 펌핑하는 과정(freezing-thawing-pumping cycle, FTP 과정)을 5회 반복하여 시료 내에 함유되어 있는 기체 불순물들을 제거하였다. 사용된 시료는 공기와의 접촉을 막기 위하여 아르곤 기류하에서 스테인레스강으로 된 cannula를 사용하여 시료 공급용 플라스크에 옮기는 방법을 이용하였다.

퓨란은 사용하기 바로 전에 수산화칼륨(KOH)이나 나트륨(Na)을 넣고 아르곤 기류하에서 중류하여 사용하였다. 피롤은 질소 기류하에서 아연(Zn) 가루를 넣고 2회 정제 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

매트릭스 영향을 알아보기 위해서 아세토니트릴을 크세논과 아르곤 매트릭스 내에서 적외선 흡수 스펙트

럼을 측정하였다. 매트릭스 영향은 매트릭스의 물리적 성질과 크기에 의한 바구니 효과(cage effect), 그리고 시료를 뇌적시킬 적외선 창의 온도 등에 의존한다. 크세논에 의하여 고립된 분자들의 진동주파수의 이동이 일어나는 현상은 널리 알려진 사실이다. 카르보닐기의 진동주파수 이동을 연구한 결과에 의하면 크세논이 사염화탄소(CCl_4)보다 고립된 시료와 더 강한 상호작용을 하는 것으로 관찰되었다.²⁰

아세토니트릴을 크세논과 아르곤 매트릭스에 각각 1/200으로 회석시킨 시료의 적외선 흡수 스펙트럼이 Fig. 1에 나와 있다. 크세논 매트릭스에 묶힌 시료는 80K에서 측정하였고 아르곤 매트릭스에 묶힌 시료는 10K에서 측정하였다. 크세논과 아르곤 매트릭스에 묶힌 아세토니트릴의 적외선 흡수 밴드들이 Table 1에 정리되어 있다.

전체적으로 크세논 매트릭스와 아르곤 매트릭스에

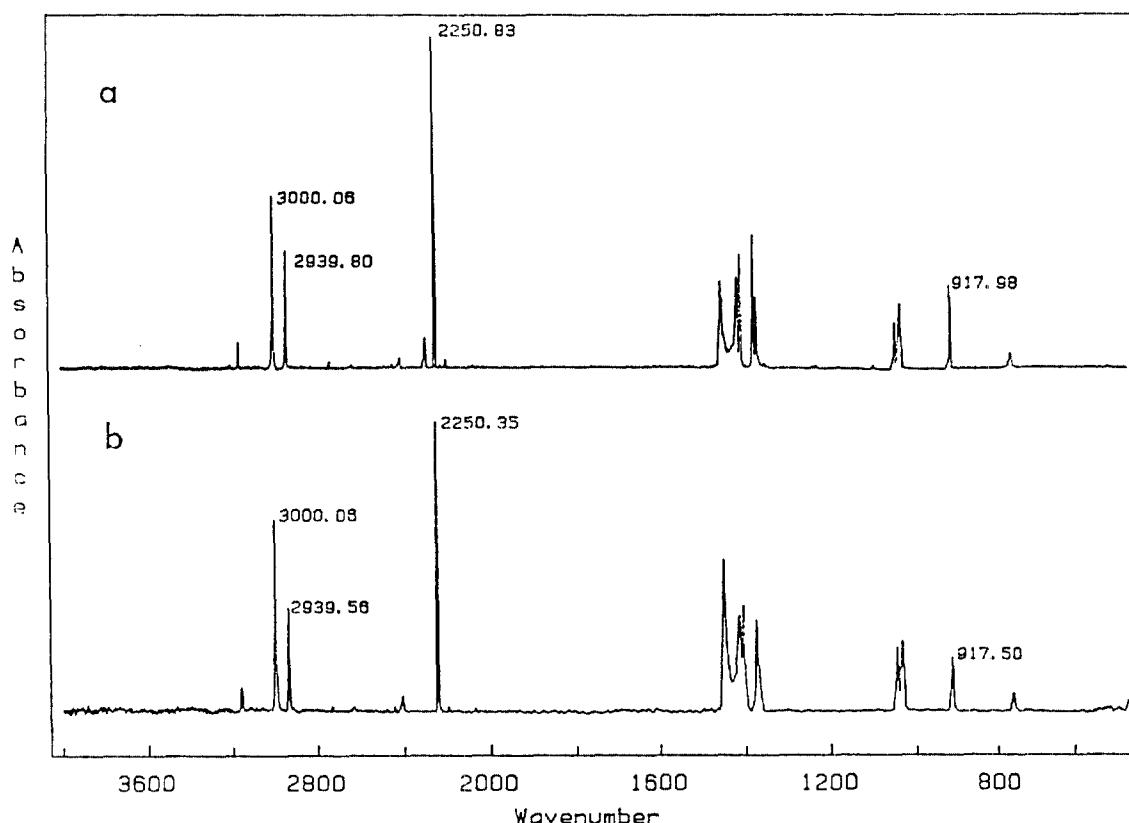


Fig. 1. The FT-IR absorption spectra of : (a) acetonitrile/Xe (1/200) at 80K : and (b) acetonitrile/Ar (1/200) at 10K.

Table 1. IR absorption bands of the acetonitrile / Xe (1/200) at 80K and acetonitrile / Ar(1/200) at 10K

Mode	Acetonitrile / Xe	Acetonitrile / Ar
	Frequency(cm^{-1})	Frequency(cm^{-1})
A₁ Fundamentals		
ν_1 (CH str.)	2939.80	2939.56
ν_2 (CH str.)	2250.83	2250.35
ν_3 (CH ₃ def.)	1377.93	1377.69
	1371.73	1371.42
ν_4 (CC str.)	91.98	917.50
E Fundamentals		
ν_5 (CH str.)	3000.06	3000.06
ν_6 (CH ₃ def.)	1454.11	1453.63
	1450.97	1450.49
ν_7 (CH ₃ rock)	1048.39	1047.91
	1039.96	1039.72
	1035.86	1035.86
ν_8 (CCN bend) ^a	-	-
Combination		
$\nu_7 + \nu_8$	1419.64	1419.64
	1416.26	1415.78
	1408.31	1408.06

a : 375.7, 372.3 cm^{-1} (dimer) : reference (6).

서의 아세토니트릴의 적외선 흡수 주파수는 큰 차이점이 없다. 다만 $\delta(\text{CH}_3)$ 밴드의 피크 모양이 약간 차이가 나는데, 이것은 크세논과 아르곤의 바구니 효과에 의한 것으로 볼 수 있다. 바구니 크기가 크세논이 아르곤보다 크기 때문에 굽힘 진동이 아르곤보다 좀 더 자유로우며 덜 제한적이다.

ν_{sym} (C-H) 밴드는 크세논 매트릭스에서는 2939.80 cm^{-1} 에서 나타나고 아르곤 매트릭스에서는 2939.56 cm^{-1} 에서 나타난다. 그리고 ν_{asy} (C-H) 밴드는 크세논과 아르곤 모두 3000.06 cm^{-1} 에서 나타난다. ν (C≡N) 밴드는 크세논에서는 2250.83 cm^{-1} 에서 나타나고 아르곤에서는 2250.35 cm^{-1} 에서 나타나며, ν (C-C) 밴드는 각각 918.98 cm^{-1} 와 917.50 cm^{-1} 에서 나타난다. 나머지 굽힘진동밴드는 Table 1에 나타내었다. 아세토니트릴의 각 피크 지정은 T. B. Freedman⁶ 발표한 연구 결과를 참고하였다.⁶

3. 1. 아세토니트릴과 퓨란의 상호작용에 대한 연구

퓨란에서 전기음성도가 큰 산소원자는 질소나 황원자보다 전자를 쉽게 끌어당긴다. 그래서 π -전자가 고르게 분포되어 있지 않으므로 피롤이나 티오펜보다 방향성(aromaticity)이 작다. Fig. 2에서 보면 퓨란의 쌍극자 모멘트는 산소원자에 쌍극자의 마이너스 끝이 있다.

퓨란을 크세논 매트릭스에 1/200으로 회석시킨 시료의 액체질소 온도에서의 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 3(b)에 나와 있다. 상온에서 퓨란의 고리 신축진동밴드는 1590, 1490, 1400 cm^{-1} 근처에서 약하게 나타나고, C-H out of plane bending 밴드는 1000~700 cm^{-1} 사이에 강하게 나타난다.²⁷ Fig. 3(b)에서 고리 신축 밴드는 1486.41, 1379.86, 1058.52 cm^{-1} 에서 나타나고 C-H out of plane bending 밴드는 752.85 cm^{-1} 에서 나타난다. Fig. 3(c)는 퓨란/크세논과 아

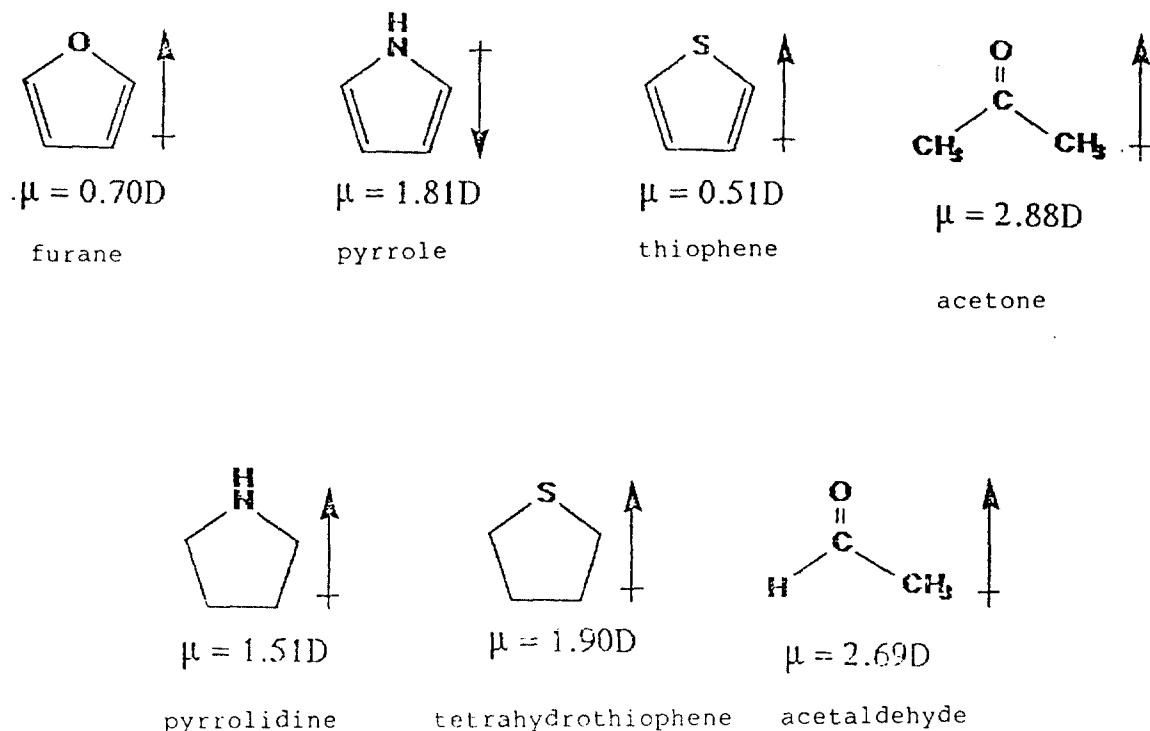


Fig. 2. The dipole moment of some organic compounds.

세토니트릴 / 크세논을 혼합한 시료의 80K에서의 적외선 흡수 스펙트럼이다. 퓨란은 아세토니트릴의 CH_3 기의 수소원자와 상호작용할 수 있는 산소원자 및 방향족 고리의 π -전자를 가지고 있기 때문에 아세토니트릴의 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 밴드와 $\delta(\text{CH}_3)$ 밴드에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Table 2에 퓨란/아세토니트릴/크세논의 아세토니트릴의 적외선 흡수밴드와 그 이동 정도를 나타내었다. Fig. 3(c)의 스펙트럼을 보면 아세토니트릴의 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 밴드는 $2998.62, 2937.07\text{cm}^{-1}$ 로 약간의 장파장 이동(red shift)을 보인다. 이것은 아세토니트릴의 CH_3 기와 퓨란의 산소원자 사이의 분자간 상호작용의 결과라고 볼 수 있다. 역시 아세토니트릴의 $\delta(\text{CH}_3)$ 밴드는 $1441.81, 1438.44, 1372.15\text{cm}^{-1}$ 로 주파수 이동이 크며, 아세토니트릴의 수소원자와 퓨란의 산소원자 사이의 상호작용을 하고 있음을 확인할 수 있다. $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드는 2251.79cm^{-1} 로 주파수 변화가 작은데, 이것은 아세토니트릴이 이합체가 반평행 구조를 가지기 때-

문에 아세토니트릴 분자간의 상호작용으로 인해 $\text{C}\equiv\text{N}$ 기와 퓨란의 수소원자와의 상호작용이 약하다고 생각된다. $\nu(\text{C}-\text{C})$ 밴드는 CH_3 기의 수소원자와 퓨란의 산소원자가 분자간 상호작용으로 인해 $\text{C}-\text{H}$ 결합의 전자분포가 탄소원자에 더 많이 분포하게 되고 그래서 $\text{C}-\text{CH}_3$ 결합의 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 밴드가 단파장 이동(blue shift)을 보인다.

퓨란의 경우 $\text{C}-\text{H}$ out of plane bending 밴드인 752.85cm^{-1} 밴드가 761.29cm^{-1} 로 흡수 주파수 변화를 보이는 것으로 퓨란과 아세토니트릴의 상호작용이 있음을 확인할 수 있다. 따라서, 적외선 흡수 주파수의 변화로부터 퓨란과 아세토니트릴의 분자간 상호작용 정도가 비교적 큼을 판단할 수 있다.

3. 2. 아세토니트릴과 피롤 및 피롤리딘의 상호작용에 대한 연구

피롤의 질소원자는 전기음성도가 산소원자보다 크지 않으므로 π -전자가 고리 전체에 고루 분포하여 공

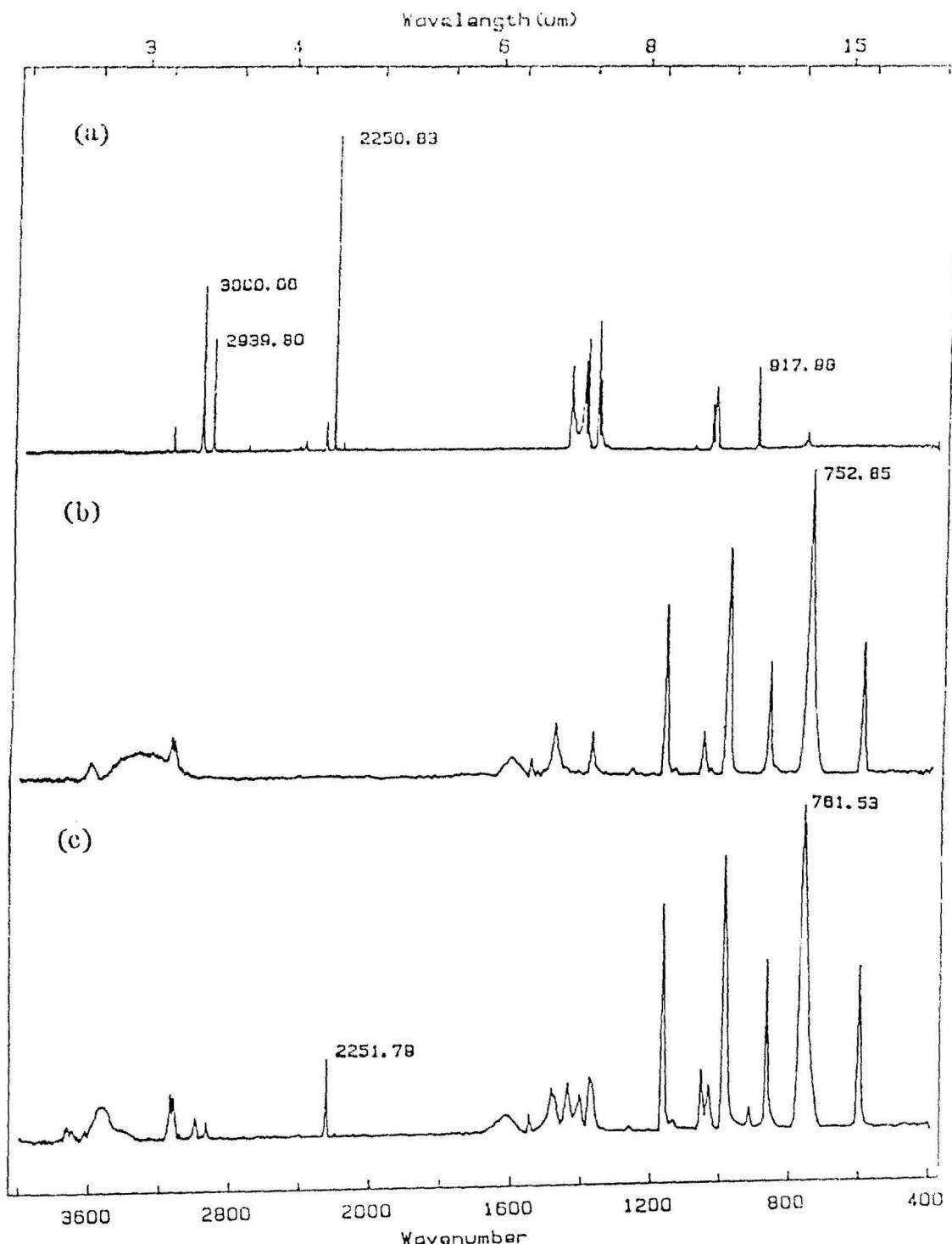


Fig. 3. The FT-IR absorption spectra at 80K : (a) acetonitrile / Xe (1/200) ; (b) furan / Xe (1/200) ; and (c) acetonitrile / furan / Xe (1/1/400)

Table 2. IR absorption bands of the acetonitrile / Xe (1/200) and the acetonitrile / furan / Xe (1/1/400) at 80K

Mode	Acetonitrile / Xe (1/200)	Acetonitrile / Furan / Xe (1/1/400)	
	Frequency (cm ⁻¹)	Frequency (cm ⁻¹)	Shift ^a
$\nu(\text{CH})$	3000.06	2998.62	-1.44
	2939.80	2939.07	-0.73
$\nu(\text{CN})$	2250.83	2251.79	+0.96
	1454.11	1441.81	-12.30
$\delta(\text{CH}_3)$	1450.97	1438.44	-12.53
	1377.93		
	1371.63	1372.15	-5.78
$\gamma(\text{CH}_3)$	1048.39		
	1039.96	1036.58	-3.38
	1035.86		
$\nu(\text{CC})$	917.98	919.67	+1.69

a : (-) sign=red shift, (+) sign=blue shift.

명(resonance) 에너지의 이점으로 방향성이 퓨란보다 크다. Fig. 2를 보면 피롤은 질소원자가 쌍극자와 플러스 끝이 된다. 피롤은 쌍극자 모멘트값이 비교적 크기 때문에 아세토니트릴의 수소원자와 상호작용이 다소를 것으로 예상된다.

Table 3에 피롤/아세토니트릴/크세논의 적외선 흡수 밴드와 그 이동정도를 나타내었다. 아세토니트릴의 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 밴드는 $\Delta\nu$ 값이 각각 -14.46, -11.82cm⁻¹로 주파수 이동이 매우 크다. 이것은 피롤의 질소원자 또는 방향족 고리의 π -전자와 아세토니트릴의 CH₃기 사이의 상호작용에 의해 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 피롤의 $\nu(\text{N}-\text{H})$ 밴드는 피롤/크세논의 경우 3371.30cm⁻¹에서 피롤/아세토니트릴/크세논의 경우 3370.10cm⁻¹로 이동 정도가 작은 것으로 보아 아세토니트릴과의 상호작용이 매우 약하다고 볼 수 있다. 즉, 피롤의 쌍극자 모멘트가 질소원자에 플러스극을 갖기 때문에 아세토니트릴의 CH₃기의 수소원자와 작용을 하지 못함을 확인할 수 있다. 피롤의 C-H out of

Table 3. IR absorption bands of the acetonitrile / Xe (1/200) and the acetonitrile / pyrrole / Xe (1/1/400) at 80K

Mode	Acetonitrile / Xe (1/200)	Acetonitrile / Pyrrole / Xe (1/1/400)	
	Frequency (cm ⁻¹)	Frequency (cm ⁻¹)	Shift ^a
$\nu(\text{CH})$	3000.06	2985.60	-14.46
	2939.80	2927.98	-11.82
$\nu(\text{CN})$	2250.83	2256.13	+5.30
	1454.11		
$\delta(\text{CH}_3)$	1450.97	1436.99	b
	1377.93		
	1371.63	1368.53	
$\gamma(\text{CH}_3)$	1048.39		
	1039.96	b	b
	1035.86		
$\nu(\text{CC})$	917.98	922.08	+4.10

a : (-) sign=red shift, (+) sign=blue shift.

b : The bands are difficult to assign.

plane bending 밴드인 740.55cm⁻¹가 745.38cm⁻¹로 이동하는데, 이것은 아세토니트릴의 CH₃기와 피롤의 방향족 고리의 π -전자와 상호작용이 있음을 나타낸다.

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드인 2256.13cm⁻¹로 단파장 이동을 보인다. Table 3에 나타나 있듯이 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 밴드도 $\Delta\nu$ 가 +4.1cm⁻¹로 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드의 $\Delta\nu$ 값 +5.30cm⁻¹보다 작지만 이동 정도가 상당히 크다. S. R. Davis 등의 아세토니트릴과 H-F 분자 사이의 상호작용에 관한 연구와 같은 경향을 나타내는 것이 관찰되었다.¹⁵

Table 4에 피롤리딘/아세토니트릴/크세논의 적외선 흡수 밴드와 아세토니트릴 밴드의 이동 정도를 나타내었다. 아세토니트릴의 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 밴드는 흡수 주파수의 변화가 없으며 $\delta(\text{CH}_3)$ 밴드도 거의 주파수 이동을 보이지 않는다. 이것으로 아세토니트릴의 CH₃기와 피롤리딘의 질소원자 사이의 상호작용이 아주 약하다고 볼 수 있다. 아세토니트릴의 $\gamma(\text{CH}_3)$ 밴드는 그 정도가 작지만 장파장 이동을 보인다. 피롤리딘의 ν

Table 4. IR absorption bands of the acetonitrile / Xe (1/200) and the acetonitrile / pyrrole / Xe (1/1/400) at 80K

Mode	Acetonitrile / Xe (1/200)		Acetonitrile / Pyrrole / Xe (1/1/400)	
	Frequency (cm ⁻¹)	Frequency (cm ⁻¹)	Shift ^a	
$\nu(\text{CH})$	3000.06	3000.06	0	
	2939.80	2939.80	0	
$\nu(\text{CN})$	2250.83	2250.83	0	
$\delta(\text{CH}_3)$	1454.11	1453.87	-0.24	
	1450.97			
	1377.93	1377.93	0	
	1371.63	1371.90	-0.24	
$\gamma(\text{CH}_3)$	1048.39	1047.67	-0.72	
	1039.96	1038.99	-0.97	
	1035.86			
$\nu(\text{CC})^b$	917.98	-	-	

a : (-) sign=red shift, (+) sign=blue shift.

b : The $\nu(\text{C}-\text{C})$ band is difficult to assign.

Table 5. IR absorption bands of the acetonitrile / Xe (1/200) and the acetonitrile / thiophene / Xe (1/1/400) at 80K

Mode	Acetonitrile / Xe (1/200)		Acetonitrile / Thiophene / Xe (1/1/400)	
	Frequency (cm ⁻¹)	Frequency (cm ⁻¹)	Frequency (cm ⁻¹)	Shift ^a
$\nu(\text{CH})$	3000.06		2992.83	-7.23
	2939.80		2930.88	-8.92
$\nu(\text{CN})$	2250.83		2250.59	-0.24
$\delta(\text{CH}_3)$	1454.11		1454.11	
	1450.97		1438.44	-12.53
	1377.93		1369.74	-8.19
	1371.63			
$\gamma(\text{CH}_3)$	1048.39		1048.39	
	1039.96		1032.97	-6.99
	1035.86			
$\nu(\text{CC})$	917.98		918.94	+0.96

a : (-) sign=red shift, (+) sign=blue shift.

(N-H) 밴드가 3192.19cm^{-1} 에서 3188.58cm^{-1} 로 장파장 이동을 보이므로 약하지만 피롤리딘의 질소원자와 아세토니트릴의 수소원자간의 상호작용이 있음을 판단할 수 있다.

아세토니트릴의 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드는 주파수 이동이 없으며 피롤리딘의 고리 신축 밴드와 C-H out of plane bending 밴드에도 주파수 변화가 없다. 이것으로 아세토니트릴과 피롤리딘의 매트릭스 격리 조건하에서 상호작용은 거의 없다고 볼 수 있다.

3. 3. 아세토니트릴과 티오펜의 상호작용에 대한 연구

Table 5에 티오펜 / 아세토니트릴 / 크세논(1/1/400)의 적외선 흡수 스펙트럼에서 아세토니트릴의 적외선 흡수 밴드와 그 이동 정도가 나와 있으며, 아세토니트릴의 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 밴드는 $2992.83, 2930.88\text{cm}^{-1}$ 로 $\Delta\nu$ 값이

각각 -7.23과 -8.92cm⁻¹로 큰 장파장 이동을 보인다. 이것으로 아세토니트릴과 티오펜이 강한 상호작용을 한다고 볼 수 있다. 티오펜의 C-H out of plane bending 밴드가 717.65cm^{-1} 에서 725.13cm^{-1} 로 $\Delta\nu$ 값이 $+7.48\text{cm}^{-1}$ 로 단파장 이동 정도가 크게 나타난다. 따라서 아세토니트릴과 티오펜의 방향족 고리의 π -전자와 상호작용이 일어나며 그 정도는 강하다.

아세토니트릴의 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드는 2250.59cm^{-1} 로 거의 주파수 이동을 보이지 않는다. $\nu(\text{C}-\text{C})$ 밴드는 918.94cm^{-1} 로 이동 정도가 작지만 단파장쪽으로 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드보다는 조금 더 크게 주파수 이동을 보인다. 이것은 아세토니트릴의 C≡N기와 티오펜의 수소원자와 상호작용을 하지 않음을 의미한다. 아세토니트릴의 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 밴드가 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드보다 조금 더 큰 것은 아세토니트릴의 CH₃기와 티오펜의 π -전자가 상호작용으로 인해 인접한 C-C기가 좀 더 멀어진 C≡N기보다 영향이 더 크기 때문이라고 본다.

3. 4. 아세토니트릴과 테트라히드로티오펜(THP)의 상호작용에 대한 연구

THP/아세토니트릴/크세논(1/1/400)의 적외선 흡수 스펙트럼에서 아세토니트릴의 적외선 흡수 밴드와 그 이동 정도를 Table 6에 나타내었다. 아세토니트릴의 $\nu(C-H)$ 밴드는 THP의 $\nu(C-H)$ 밴드와 겹쳐서 나타나므로 밴드를 지정할 수 없었다. 그러나 $\delta(CH_3)$ 밴드는 1373.83, 1368.77 cm^{-1} 로 $\Delta\nu$ 가 각각 -4.10과 -2.89 cm^{-1} 로 장파장 이동을 보이고, $\gamma(CH_2)$ 밴드 또한 1035.86 cm^{-1} 로 $\Delta\nu$ 가 -4.10 cm^{-1} 로 장파장 이동을 보인다. 이것은 THP와 아세토니트릴의 상호작용에 의해서 주파수 이동이 일어난 것으로 볼 수 있다. THP의 $\nu(S-C)$ 밴드는 683.42 cm^{-1} 로 $\Delta\nu$ 가 +1.21 cm^{-1} 로 단파장 이동을 보이는 것으로 보아 아세토니트릴의 수소원자와 THP의 황원자가 상호작용을한다고 볼 수 있다.

아세토니트릴의 $\nu(C\equiv H)$ 밴드는 2249.38 cm^{-1} 로 $\Delta\nu$

Table 6. IR absorption bands of the acetonitrile/Xe (1/200) and the acetonitrile/tetrahydrothiophene/Xe (1/1/400) at 80K

Mode	Acetonitrile / Xe (1/200)	Acetonitrile / Tetrahydrothiophene / Xe (1/1/400)	Shift ^a
	Frequency (cm^{-1})	Frequency (cm^{-1})	
$\nu(CH)$	3000.06 2939.80		-
$\nu(CN)$	2250.83	2249.38	-1.45
$\delta(CH_3)$	1454.11 1450.97 1377.93 1371.63	b b 1373.83 1368.77	- - -4.10 -2.89
$\gamma(CH_3)$	1048.39 1039.96 1035.86		-
$\nu(CC)$	917.98	918.46	+0.66

a : (-) sign=red shift, (+) sign=blue shift.

b : These bands are difficult to assign.

가 -1.45 cm^{-1} 로 장파장 이동을 보인다. 여기서 아세토니트릴의 $C\equiv H$ 기가 THP의 수소원자와 수소결합을 하는지 확실히 알 수 없다. Andrews 등의 연구¹⁵에 의하면 $C\equiv N$ 기가 상대분자의 수소원자와 수소결합을 하면 $\nu(C\equiv N)$ 밴드는 단파장 이동을 보인다고 하였다. 그러나 본 실험에서는 $\nu(C\equiv N)$ 밴드가 장파장 이동을 보이므로 위의 연구 결과와 일치하지 않는다. 아세토니트릴의 $\nu(C-C)$ 밴드는 918.46 cm^{-1} 로 $\Delta\nu$ 가 +0.66 cm^{-1} 로 단파장 이동을 보인다. 그러나 $\nu(C\equiv N)$ 밴드와 $\nu(C-C)$ 밴드의 주파수 이동 방향은 반대 경향을 보인다. 이것은 C-C≡N 결합에서 C-C 결합의 전자밀도는 증가하고 C≡N 결합의 전자밀도는 감소함을 의미한다. 이러한 경향성에 대해서는 앞으로 연구가 더 필요하다고 생각된다.

3. 5. 아세토니트릴과 아세트알데히드의 상호작용에 대한 연구

Table 7에 아세트알데히드/아세토니트릴/크세논의 적외선 흡수 스펙트럼에 대한 아세토니트릴의 적외선 흡수 밴드와 그 이동 정도를 나타내었다. 아세토니트릴의 $\nu(C-H)$ 밴드는 3000.54, 2939.32 cm^{-1} 로 주파수 이동을 거의 보이지 않는다. 아세토니트릴의 $\delta(CH_3)$ 밴드는 1453.63, 1377.45, 1371.18 cm^{-1} 로 역시 주파수 이동이 거의 없다. 아세트알데히드의 $\nu(C\equiv O)$ 밴드는 1715.66 cm^{-1} 에서 1716.63 cm^{-1} 로 $\Delta\nu$ 값이 +0.97 cm^{-1} 의 약간의 주파수 이동을 보이는 것으로 아세토니트릴의 $\nu(C\equiv N)$ 밴드는 2250.35 cm^{-1} 로 $\Delta\nu$ 가 -0.48 cm^{-1} 로 주파수 이동이 거의 없다. 역시 아세트알데히드의 $\delta(CH_3)$ 밴드나 H-C=O out of plane bending 밴드도 주파수 변화가 없다. 그리고 아세토니트릴의 $\nu(C-C)$ 밴드 또한 917.74 cm^{-1} 로 주파수 변화가 거의 없다.

따라서 아세토니트릴과 아세트알데히드의 수소결합을 할 수 있는 각 원자들간 상호작용이 거의 없음을 확인할 수 있다. 이것은 아세토니트릴이 같은 분자들 사이의 상호작용으로 인해 이합체화가 일어나듯이 아세트알데히드도 카르보닐기의 쌍극자 모멘트가 비교적 크기 때문에 아세트알데히드간의 이합체화가 일어나서 다른 분자간에 상호작용을 거의 하지 않는 것으로 볼 수 있다.

Table 7. IR absorption bands of the acetonitrile / Xe (1/200) and the acetonitrile / acetaldehyde / Xe (1/1/400) at 80K

Mode	Acetonitrile / Xe (1/200)	Acetonitrile / acetaldehyde / Xe (1/1/400)	Shift ^a
	Frequency (cm ⁻¹)	Frequency (cm ⁻¹)	
$\nu(\text{CH})$	3000.06 2939.80	3000.54 2939.32	+0.48 -0.48
$\nu(\text{CN})$	2250.83	2250.35	-0.48
$\delta(\text{CH}_3)$	1454.11	1453.63	-0.48
	1450.97		
	1377.93	1377.45	-0.08
	1371.63	1371.18	-0.08
$\gamma(\text{CH}_3)$	1048.39	1047.91	-0.48
	1039.96	1038.99	-0.97
	1035.86	1035.86	0
$\nu(\text{CC})$	917.98	917.74	-0.24

a : (-) sign=red shift, (+) sign=blue shift.

4. 결론

매트릭스 격리 분광학적 방법으로 80K에서 아세토니트릴 분자와 다른 유기물질(퓨란, 피롤, 피롤리딘, 티오펜, 테트라히드로티오펜, 아세트알데하이드, 아세톤)과의 분자단위의 상호작용 정도를 적외선 흡수 스펙트럼의 주파수 이동을 관찰하여 알아보았다. 아세토니트릴 분자의 C≡N기는 각 상태 유기 분자들의 수소원자와 큰 상호작용을 하지 않고 아세토니트릴 분자간의 상호작용으로 이합체화가 더 우선적으로 일어난다고 본다. 그러나 아세토니트릴 분자의 C-H기와 상태 유기 분자의 비공유 전자쌍을 갖는 전기음성도가 큰 산소 원자, 질소 원자, 황 원자나 방향족 고리의 π-전자와 상당히 큰 상호작용을 한다고 본다.

실험 결과를 보면, 아세토니트릴이 피롤 및 티오펜과의 상호작용 정도가 매우 크며, 피롤리딘, 아세트알데하이드와는 상호작용이 거의 없다. 방향성이 큰 피롤과 티오펜은 π-전자와 아세토니트릴의 상호작용으로 ν

(C-H) 밴드는 주파수 이동이 나타나며, 피롤의 N-H기의 수소원자와 아세토니트릴의 C≡N기와의 상호작용으로 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드의 주파수 이동이 나타나지만 티오펜의 경우는 황원자와 결합한 수소원자가 없기 때문에 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 밴드의 주파수 이동을 보이지 않는다. 그리고 주파수 변화를 거의 일으키지 않는 피롤리딘과 아세트알데하이드와의 상호작용은 좀더 연구해 볼 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

인용문헌

1. M. M. Rochkind, *Anal. Chem.*, **39**, 567(1967).
2. J. M. Pochan, R. L. Choemaker, R. G. Stone, and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2478(1970).
3. I. Nakagawa and T. Shimanouchi, *Spectrochimica Acta*, **18**, 513(1962).
4. H. S. Kim and K. Kim *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13** (5), 520(1992).
5. J. L. Duncan, D. C. McKean, F. Tullini, G. D. Nivellini, and J. P. Penn, *J. Mol. Spectrosc.*, **69**, 123 (1978).
6. T. B. Freedman and E. R. Nixon, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 1375(1972).
7. E. Knözinger and D. Leutleff, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4812(1981).
8. E. L. Pace and L. J. Noe, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5317 (1968).
9. G. Maes, and J. Smets, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1818 (1993).
10. L. Schriver, A. Schriver, and J. P. Perchard, *J. Phys. Chem.*, **84**, 5553(1980).
11. J. E. Del Bene, and H. D. Metter, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5387(1991).
12. G. L. Johnson and L. Andrews, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1852(1983).
13. S. R. Davis and L. Andrews, *J. Mol. Spectrosc.*, **111**, 219(1985).
14. L. Ballard and G. Henderson, *J. Phys. Chem.*, **95**, 660(1991).
15. J. E. Del Bene, H. D. Mettee, and I. Shavitt, *J.*

- Phys. Chem.*, **95**, 5387(1991).
16. R. K. Thomas and Sir. H. Thompson, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, **316**, 303(1970).
17. L. Schriver, A. Schriver, and J. P. Perchard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **81**, 1407(1985).
18. L. Schriver, A. Schriver, and J. P. Perchard, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5553(1986).
19. W. H. Kim, J. H. Jeong, and G. H. Jeong, *Anal. Sci. & Tech.*, **5**, 285(1992).
20. J. H. Jeong and G. H. Jeong, unpublished result.