

## 알킬알코올의 수소결합에 대한 적외선분광법 및 반경험적분자궤도함수의 계산

金淙濤<sup>1</sup> · 朴斗禧

경북대학교 공과대학 공업화학과

(1986. 6. 24 접수)

## Semi-Empirical MO Calculations and Infrared Spectroscopy of Hydrogen-Bonding in Alkyl Alcohols

Jong Taik Kim<sup>1</sup> and Doo Seon Park

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook

National University, Taegu 635, Korea

(Received June 24, 1986)

**요약.** 알킬알코올의 OH 신축진동 영역에서의 적외선 스펙트라를 CCl<sub>4</sub> 용액내에서 농도를 변화시켜가면서 얻었다. OH 신축진동 흡수띠는 수소결합의 형성으로 넓게 낮은 파수영역으로 이동된다. 이러한 띠들을 simplex 법을 이용한 컴퓨터프로그램으로 분해하여 3개의 띠를 얻었으며, 각 띠들을 여러가지 형태로 수소결합을 하고 있는 OH 기로 구분하였다. 또한 dimer 혹은 trimer로 수소결합하고 있는 알코올들의 전자구조와 상호작용 에너지를 반경험적 분자궤도 함수법(CNDO/2, INDO)으로 계산하였다. 이들 계산결과는 분해된 적외선 스펙트라의 결과와 잘 일치하였다. 수소결합 형성에 대한 알킬기의 전자구조 효과는 부틸>프로필>에틸>메틸기의 순이었으나, 실험결과에서는 프로필>에틸>부틸>메틸기의 순으로 나타났다. 이것은 부탄올의 벌키성때문인 것으로 생각한다.

**ABSTRACT.** Infrared absorption spectra of alkyl alcohols in the OH stretching region were obtained from varying the concentrations of alcohols in CCl<sub>4</sub>. The OH stretching bands were broadened and shifted to lower frequencies due to the hydrogen-bond formation. Three bands were obtained from the breakdown of these bands by the simplex method. Each band was assigned to various types of hydrogen-bonded OH groups. The electronic structures and interaction energies of dimeric and trimeric alcohols were calculated by semi-empirical MO(CNDO/2, INDO) methods. These results were in good agreement with those of deconvoluted ir spectra. The EDA(electron donor-acceptor) effect of alkyl group on hydrogen-bond formation was in the decreasing order of butyl>propyl>ethyl>methyl group. On the other hand, the experimental results were in the order: propyl>ethyl>butyl>methyl group. This seemed to be ascribed to the bulkiness of butyl alcohol.

### 1. 서 론

수소결합은 EDA(electron donor-acceptor) 상호작용의 특수한 형태로서 많은 사람들의 연구 대상이 되어왔다. 60년대에만 하더라도 주로 수

소결합에 대한 분광학적인 연구<sup>1</sup>가 많이 행해졌으나, 70년대에 와서는 컴퓨터의 발달로 양자역학적인 방법에 바탕을 둔 이론적인 계산<sup>2,3</sup>이 행해짐으로써 수소결합에 대한 보다 진일보한 이해가 가능하게 되었다. 알코올의 수소결합에 대

한 분광학적인 연구는 수소결합으로 인한  $\Delta\nu_{OH}$ 와 수소결합강도간의 상관관계에 대해서 많이 되어졌는데<sup>4,5</sup> 수소결합으로 인한 이들의 흡수띠는 여러개가 겹쳐서 매우 넓게 나타나므로 스펙트럼을 분해하여 각 흡수띠의  $\lambda_{max}$ 와 흡수강도를 알 필요가 있다. 여기서는 비극성용매인  $CCl_4$ 에 몇 가지 알코올을 각각 용해시켜 여러가지 농도에 따른 스펙트럼을 얻었다. 이들을 컴퓨터로 분해하여 각 흡수띠의 정확한 위치와 강도 및 반폭나비를 구하였다. 그리고 CNDO/2 및 INDO법 등의 반경험적인 분자궤도함수의 계산으로부터 이들 수소결합에 대한 성질을 이론적으로 살펴 보았다.

## 2. 실험

사용된 용매인  $CCl_4$  및 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올)들은 특급시약이었으며, 필요에 따라서는 Molecular Sieve 4A 및 CaO 등을 넣고 분별증류하여 사용하였다. 스펙트럼은 실온에서 Jasco Model A-202 IR Spectrophotometer로 파수를 10배 확장하여 얻었다. 액체셀은 KBr 창으로 된 간격이 0.1mm인 것으로 reference엔 순수한 용매를 넣어 스펙트럼을 얻었다. 알코올의 농도는 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 M- $CCl_4$ 이었다. 스펙트럼의 파수와 흡수강도를 일정하게 유지하기 위하여 폴리스티렌 필름을 기준으로 하여 결정하였으며, 최대 허용오차는  $\pm 2cm^{-1}$ 의 파수와 2%의 흡수강도 이내에 들도록 하였다.

## 3. 계 산

스펙트럼의 분해에 사용된 컴퓨터 프로그램은 1977년 미국 하와이대학 B. L. Henke가 Simplex법을 써서 스펙트라의 분해를 위하여 개발한 것으로, 이것을 일부 변형하여 사용하였다.

알코올의 기하학적인 파라메타들은 모두 표준값<sup>6</sup>을 사용하였고, CNDO 및 INDO 계산에 필요한 좌표계산은 QCPE No. 226을 사용하였다. CNDO/2 및 INDO계산을 위한 프로그램은 QCPE No. 261이 사용되었다. 컴퓨터는 IBM-PC/XT-16를 사용하였다.

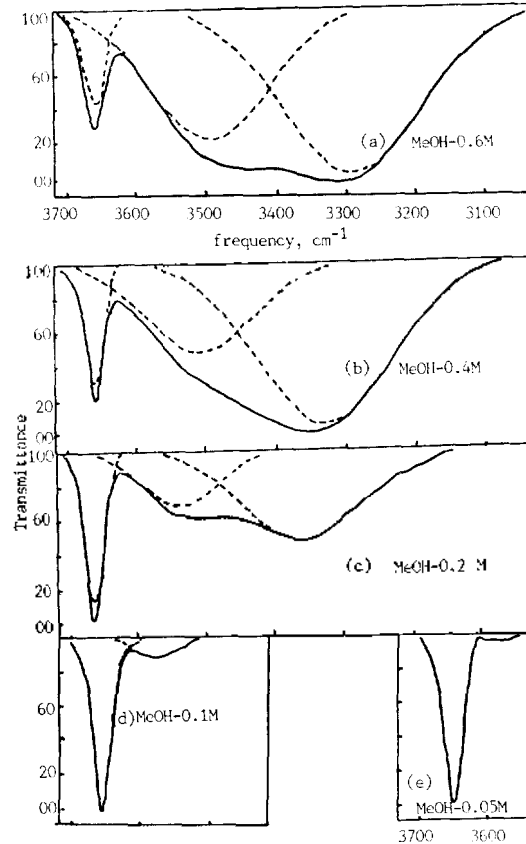


Fig. 1. Deconvoluted ir spectra of methyl alcohol (a) 0.05M; (b) 0.1M; (c) 0.2M; (d) 0.4M; (e) 0.6M.

## 4. 결과 및 고찰

### [A] 적외선 스펙트라

여러가지 농도에서 얻어진 알코올의 적외선 스펙트라의 컴퓨터 분해결과를 Fig. 1~2와 Table 1~4에 나타내었다.

프로판올과 부탄올의 스펙트라에 대한 분해결과는 에탄올의 경우와 비슷하므로 Fig. 2를 참조하면 된다. 이들의 결과로부터 메탄올의 경우, 0.05M에서는 하나의 날카로운 흡수띠와 낮은 파수쪽으로 아주 작은 Shoulder가 있음을 알 수 있었고, 0.1M에서는 2개, 그 이상의 농도에서는 3개의 흡수띠가 됨을 알 수 있었다. 메탄올을 제외한 에탄올, 프로판올, 부탄올은 0.05M에서 2개, 그 이상의 농도에서는 3개의 흡수띠로 분리되었다. 3개의 흡수띠는 높은 파수로부터 band 1, band 2, band 3로 각각 정의하

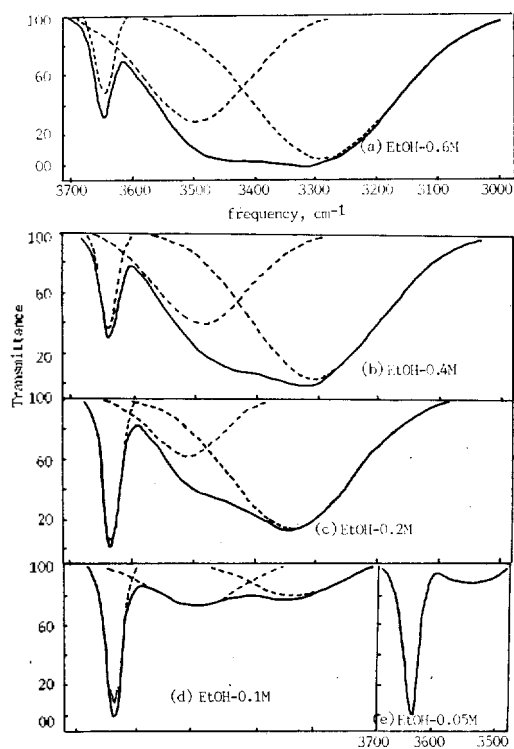


Fig. 2. Deconvoluted ir spectra of ethyl alcohol (a) 0.05M; (b) 0.1M; (c) 0.2M; (d) 0.4M; (e) 0.6M.

Table 1. Deconvoluted ir spectra of methyl alcohol at various concentrations

Conc. (mol/l)	Band no.	$\lambda_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	Half-width (cm <sup>-1</sup> )	Relative Intensity	Area (%)
0.05	1	3664	30	96.5	97.6
	2	—	—	—	—
	3	—	—	—	—
0.1	1	3664	32	89.6	73.3
	2	3576	110	9.5	26.7
	3	—	—	—	—
0.2	1	3663	33	88.4	16.6
	2	3542	130	32.0	23.6
	3	3367	199	53.0	59.8
0.4	1	3665	30	71.0	6.3
	2	3513	186	53.0	29.0
	3	3333	229	96.0	64.7
0.6	1	3660	36	57.8	5.2
	2	3494	201	77.3	38.4
	3	3290	235	97.0	56.4

Table 2. Deconvoluted ir spectra of ethyl alcohol at various concentrations

Conc. (mol/l)	Band no.	$\lambda_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	Half-Width (cm <sup>-1</sup> )	Relative Intensity	Area (%)
0.05	1	3642	34	90.0	82.9
	2	3529	70	9.0	17.1
	3	—	—	—	—
0.1	1	3640	33	89.6	28.9
	2	3514	158	25.8	39.8
	3	3346	155	20.7	31.3
0.2	1	3639	32	95.6	10.5
	2	3508	138	38.3	18.2
	3	3343	236	87.7	71.3
0.4	1	3644	33	60.5	5.4
	2	3495	183	60.1	29.9
	3	3305	245	97.0	64.7
0.6	1	3648	31	53.4	4.0
	2	3491	202	70.5	34.2
	3	3288	270	95.2	61.8

Table 3. Deconvoluted ir spectra of propyl alcohol at various concentrations

Conc. (mol/l)	Band no.	$\lambda_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	Half-Width (cm <sup>-1</sup> )	Relative Intensity	Area (%)
0.05	1	3659	36	90.0	74.6
	2	3529	85	13.0	25.4
	3	—	—	—	—
0.1	1	3658	35	89.9	18.8
	2	3525	145	32.5	28.1
	3	3360	185	48.2	53.1
0.2	1	3658	35	71.0	7.8
	2	3501	170	43.0	23.0
	3	3341	229	96.0	69.2
0.4	1	3659	32	60.5	5.0
	2	3502	186	60.0	29.0
	3	3312	265	96.0	66.0
0.6	1	3665	33	52.9	4.2
	2	3501	202	71.0	34.3
	3	3292	270	95.2	61.5

었다. 알킬알코올의 3640~3660cm<sup>-1</sup> 사이에서 나타나는 band 1은 알코올의 free OH에 의한 것이며, 3530~3200cm<sup>-1</sup>의 넓은 봉우리 (band 2, band 3)는 수소결합을 형성하고 있는 OH에 의한 것임은 잘 알려진 사실이다. band 1은 half-

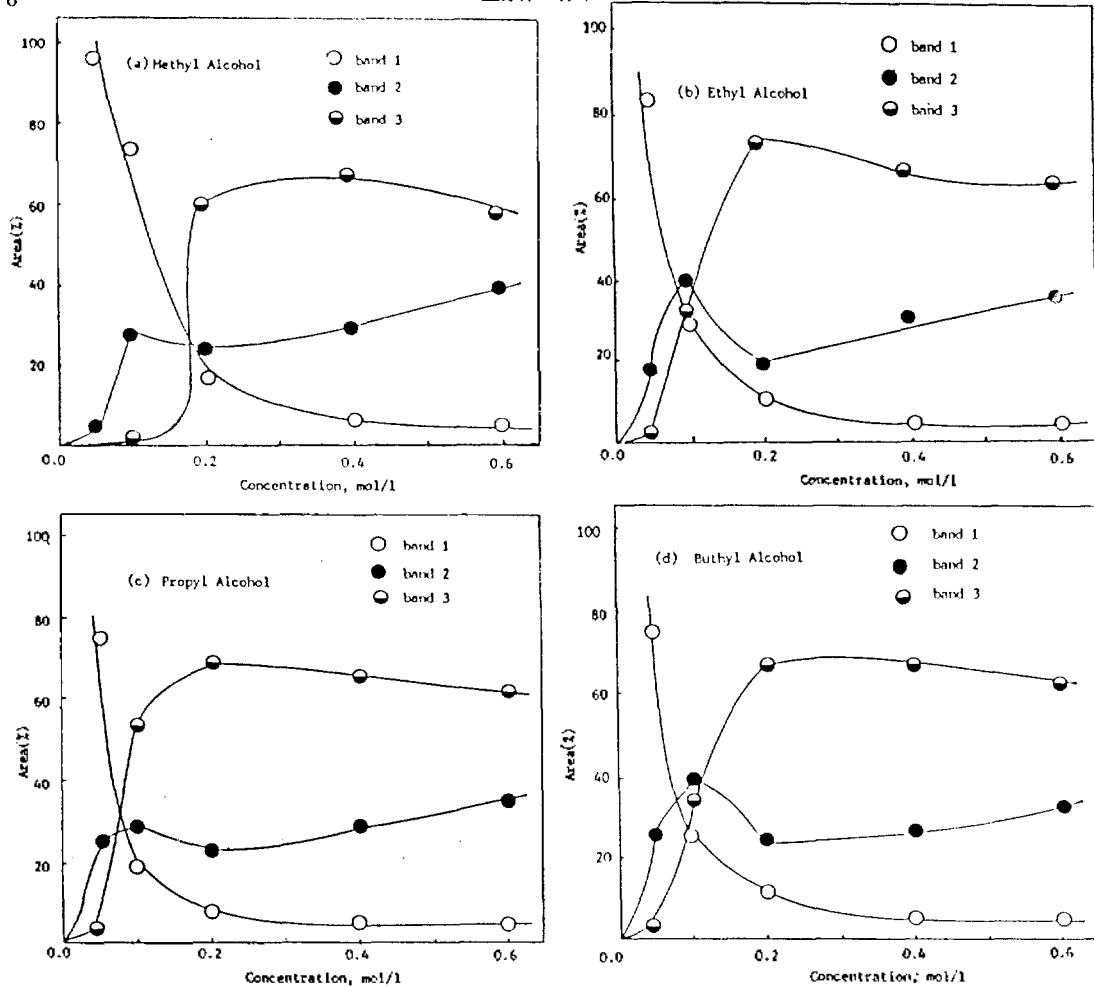


Fig. 3. The percent area of the OH stretching bands of alcohols at various concentrations (a) methyl alcohol; (b) ethyl alcohol; (c) propyl alcohol; (d) butyl alcohol.

width가 약  $30\sim 37\text{cm}^{-1}$  정도로 거의 일정하며, 그 위치는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올에 대해 각각  $3664, 3642, 3659, 3646\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났는데, 알코올의 농도에 따라  $\pm 2\sim 4\text{cm}^{-1}$  정도의 이동이 생긴다. 이들 band 1의 위치는 보고된 값과 잘 일치하며, Pimental<sup>8</sup>의 값보다는 다소 높은 파수에서 나타났다.

Band 1, 2, 3이 어떤 형태의 OH에 의한 것인지를 살펴보기 위해 농도의 변화에 따른 band의 상대적인 면적을 백분율로 하여 Fig. 3a~3d에 나타내었다.

위의 그림에서 알 수 있듯이 band 1의 면적은 메탄올의 경우 0.2M까지는 급격한 감소를 보이

다가 그 이상의 농도가 되면 둔할 감소율을 나타낸다. 그러나 다른 알코올들의 경우에는 메탄올보다 낮은 농도인 0.1M까지 심한 감소를 보이다가 그 이상의 농도가 되면 거의 일정해진다. 이러한 현상은 알코올의 농도가 증가함에 따른 -OH기의 수소결합에 의한 것으로 여겨진다. 이때 수소결합에 의하여 Fig. 4와 같이 dimer, trimer 혹은 그 이상의 polymer를 형성하게 된다.

수소결합에 의한 -OH기의 형태는 4가지 정도가 있는데, 스펙트럼을 분해한 결과는 3가지 밖에 얻어지지 않았다. 또 band 1은 A-type의 OH에 의한 것인지, B-type의 OH에 의한 것

Table 4. Deconvoluted ir spectra of butyl alcohol at various concentrations

Conc. (mol/l)	Band no.	$\lambda_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	Half-Width (cm <sup>-1</sup> )	Relative Intensity	Area (%)
0.05	1	3636	30	90.0	75.4
	2	3523	80	11.0	24.6
	3	—	—	—	—
0.1	1	3649	33	90.0	25.7
	2	3515	153	30.0	39.7
	3	3355	160	25.0	34.6
0.2	1	3647	31	89.2	8.9
	2	3515	165	45.5	24.3
	3	3349	235	88.0	66.8
0.4	1	3650	36	55.9	5.0
	2	3513	198	55.5	27.5
	3	3321	283	95.2	67.4
0.6	1	3650	37	54.9	4.7
	2	3503	202	69.5	32.6
	3	3294	283	95.2	62.6

인지를 단정하기 어렵다. 그러나 여기서 B-type 이라기 보다는 A-type이라고 믿을 만한 충분한 근거가 있다. 즉 알코올의 농도가 충분히 낮을 때( $\leq 0.05M$ )에도 band 1은 뚜렷이 나타나며, 또 만일 band 1이 B-type의 OH 라면 적어도 B-type과 같은 수의 C-type의 OH가 존재하게 될 것이다. 다시 말하면 band 1의 크기와 비슷한 크기의 또 다른 흡수띠가 존재할 것이다. 그

러나 그러한 band는 존재하지 않는다. 그러면 B-type에 의한 band는 어떤 것일까? 그것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 알코올의 농도가 약 0.1M 정도에서 band 2의 면적은 최대가 되었다가 그 이상의 농도가 되면 다시 감소한다. 이것은 알코올이 dimer를 형성하기 시작하면서 B-type과 C-type의 OH에 의한 band가 겹쳐져서 하나의 띠로 나타나는 것으로 생각된다. 왜냐하면 농도가 낮을 때, 즉 알코올이 dimer를 형성하기 시작할 때의 band 2는 농도가 클 때의 band 2의 위치보다도 다소 높은 파수에서 나타나는데, 이것은 앞에서 말한 두 가지 type(B, C)의 OH에 의한 band의 겹침 때문이라고 생각된다. 0.1M일 때의 band 2의 half-width는 흡수 강도의 크기에 비하여 상당히 큰 것을 볼 수 있는데, 그것은 B-type의 OH에 의한 영향으로 생각된다. 그리고 알코올의 농도가 0.1M 이상이 되면 band 2는 감소하다가 다시 약간 증가하게 되는데, 알코올이 trimer 또는 그 이상의 polymer를 형성하게 되면 B-type의 OH에 대한 중요성은 감소하게 되므로 band 2는 C-type의 OH에만 의존하게 되어 낮은 파수쪽으로 점차 이동하게 된다. B-type의 OH의 수가 감소하게 되는 Polymer를 형성하기 시작할 때므로 알코올의 농도가 0.2M까지는 band 3의 면적

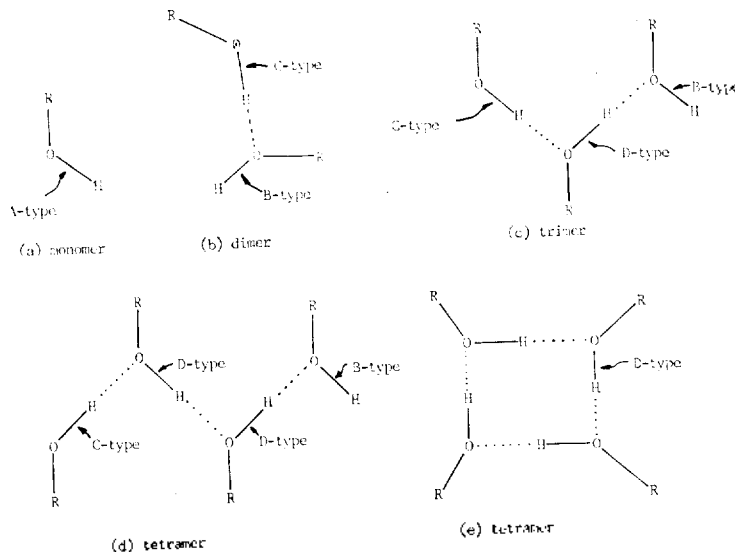


Fig. 4. Various types of hydrogen bonded OH groups.

은 급격히 증가하여 약 70~80% Area에서 거의 일정하게 유지된다. 즉 0.05~0.1M에서는 dimer가 0.1~0.2M에서는 trimer 혹은 그 이상의 polymer가 생기는 것으로 추정할 수 있다. D-type의 OH는 polymer 형성시에 양쪽으로 수소 결합하고 있는 형태(Fig. 3 참조)로써 가장 낮은 파수인 band 3으로 생각된다. 알코올의 농도가 증가하면 분자간 거리가 가까워지므로 좀 더 강하게 수소결합을 할 수 있고, 따라서 band 3은 낮은 파수쪽으로 이동한다.

알코올의 농도에 따른 band 1과 2, band 1과 3의 파수이동(frequency shift)을 각각  $\Delta\nu_{1-2}$ ,  $\Delta\nu_{1-3}$ 라 하고 이것을 Fig. 5~6에 나타내었다.

알코올의 농도에 따른 band의 이동을 살펴보면 메탄올은 다른 알코올들과는 특이한 경향을 보여주고 있다. 즉 메탄올의  $\Delta\nu_{1-2}$ 는 알코올의 농도에 따라 계속적으로 증가하는데 비해 다른 알코올들은 농도가 0.2M 이상이 되면  $\Delta\nu_{1-2}$ 는 거의 일정해진다. 물론 메탄올도 농도가 커지면 그 증가율은 둔화되는 현상을 보여주고 있다. 이것은 메탄올 분자의 크기가 다른 것에 비해 작으므로 농도가 어느 정도까지 증가하여도 수

소결합을 약하게 하기 때문이다.  $\Delta\nu_{1-3}$ 는  $\Delta\nu_{1-2}$ 와 달리 농도의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가함을 보여주고 있는데, 메탄올을 제외한 다른 알코올들은 비슷한 기울기를 나타내고 있으나, 메탄올의 경우에는 그 경향이 더욱 크다. 이러한 현상은  $\Delta\nu_{1-2}$ 와 마찬가지로 메탄올 분자의 크기에 기인한다.  $\Delta\nu_{OH}$ 에 대한 알킬기의 효과는 프로필>에틸>부틸>메틸의 순으로 나타났다. 부탄올은 알킬기가  $\Delta\nu_{OH}$ 에 미치는 영향 다소 적은데, 그것은 부틸기의 벌키함으로 입체적 장애를 받기 때문일 것으로 생각된다.

Thiel 등<sup>9</sup>에 의하면 메탄올의 수소결합에 의한  $\Delta\nu_{OH}$ 는 dimer가 170cm<sup>-1</sup>, trimer가 215cm<sup>-1</sup>, trimer나 그 이상이 되면 410cm<sup>-1</sup>인 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 얻어진 band 2는 B-type과 C-type의 OH에 의한 것으로 생각되며, band 3은 D-type의 OH에 의한 것으로 알 수 있다.

### [B] 반경험적 MO 계산

알코올의 수소결합에 대한 성질을 살펴보기 위하여 반경험적 MO(CNDO/2, INDO) 계산을 수행하였다.

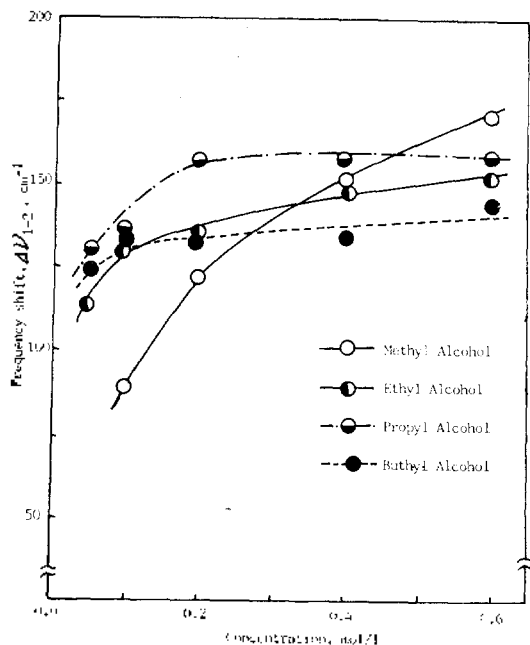


Fig. 5. Frequency shifts,  $\Delta\nu_{1-2}$ , of the OH stretching bands of alcohols at various concentrations.

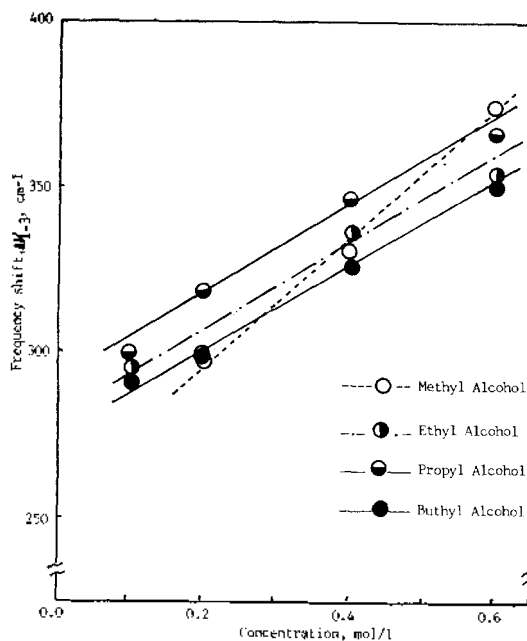


Fig. 6. Frequency shifts,  $\Delta\nu_{1-3}$ , of the OH stretching bands of alcohols at various concentrations.

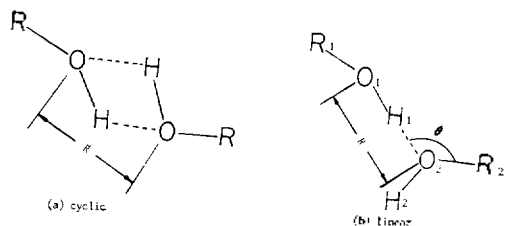


Fig. 7. The considered structures of dimeric hydrogen bonded alcohols (a) cyclic; (b) linear.

분자간 상호작용에너지 (interaction Energy),  $\Delta E_{int}$ 는 Supermolecule의 total 에너지,  $E_{AB}$ 에서 각 isolated monomer의 total 에너지의 합 ( $E_A + E_B$ )을 빼어 줌으로써 얻을 수 있다.

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

MO 계산에 있어서 분자의 크기가 커지면 신뢰성이 있는 결과를 얻는 데에는 계산의 정밀성과 막대한 계산시간이 요구된다. 따라서 여기서는 수소결합에 의한  $\Delta E$ 는 dimer 및 trimer에 한하여 계산하였다. 알코올의 dimer는 Fig. 7에 나타낸 2 가지 형태로 생각할 수 있다.

먼저 메탄올의 Cyclic 구조에 대한 CNDO/2 계산을 행한 결과,  $R(O \cdots O) = 2.36 \text{ \AA}$ 에서 가장 안정한 상태를 알 수 있었다. 그 때의  $\Delta E$ 는 1.3 Kcal/mol로 매우 작았다. 즉 Cyclic 구조는 에너지적으로 별로 유리하지 못함을 알 수 있었다. 따라서 여기서는 linear 구조 (Fig. 7의 b)에 대해서 결합거리,  $R(O \cdots O)$ , 및 결합각 (bending angle 및 dihedral angle)을 계산하였다.

Rao 등<sup>10</sup>은  $H_2O$ 의 dimer에 대해서 CNDO/2 계산을 행한 결과, Cyclic 구조는 linear나 bifurcated 구조보다 훨씬 불안정한 것으로 보고하였고, Kier<sup>11</sup> 등은 Cyclic 구조의 해리에너지,  $\Delta E$ 가 약 2.4 Kcal/mol임을 발표하였다. Kollmann<sup>12</sup> 등도 Rao와 비슷한 결과를 보고한 바 있다.

CNDO/2법으로 메탄올 dimer의 수소결합거리,  $R(O-H \cdots O)$ 에 대한 total 에너지의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 또한 다른 알코올에 대해서도  $R(O-H \cdots O)$  및 결합각 (bending angle),  $\theta$ 에 대한 total 에너지의 변화를 Fig. 9 및 Table 5에 실어놓았다. 또한 가장 안정한 상태에서의

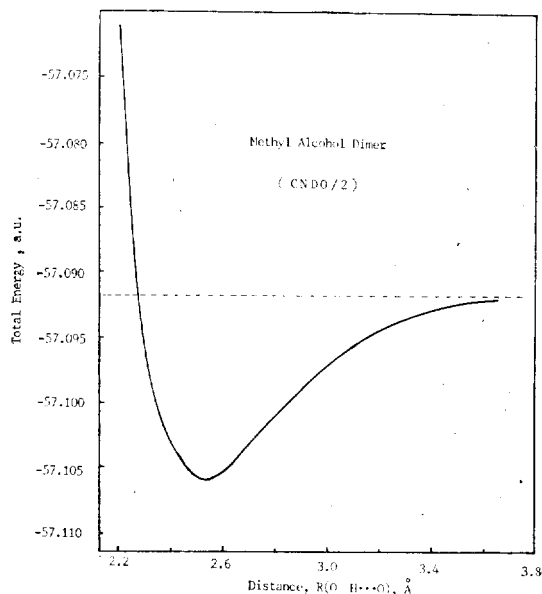


Fig. 8. Plots of the total energy of methyl alcohol dimer (CNDO/2 method) as a function of the distance  $R(O-H \cdots O)$ .

$\Delta E$ 도 함께 실려있다.

Fig. 9 및 Table 5에서 알 수 있듯이, 결합거리는 모든 알코올들에 있어서 거의 비슷하였으나, 알킬기가 벌키할수록 R의 값은 작았으며 INDO계산의 결과가 CNDO/2의 값보다 작게 나타났다. 또한 결합각,  $\theta$ 는 알킬기가 벌키할수록 약간 증가하였으며, 메탄올의 경우에는 분자의 크기가 작으므로  $\theta$ 의 변화에 대한 total 에너지의 변화가 적음을 알 수 있었다. 또한  $\theta$ 의 크기는 INDO의 경우가 CNDO/2에 비해 약간 크게 나타났으며, 메탄올의 경우 더욱 그러하였다. 그러나  $\theta = 100^\circ \sim 150^\circ$  사이에서의 에너지차는 불과 1.0 Kcal/mol 미만이므로  $\theta$ 의 변화란 그렇게 중요한 인자가 되지 않음을 알 수 있었다. 그리고 평형구조에서의  $\Delta E$ 는 CNDO/2 계산에서는 약 4.5 Kcal/mol, INDO 계산에서는 약 7.2 Kcal/mol인 것으로 나타났다. 이 결과는 *ab initio* 계산의 결과보다 전자는 약간 작게 후자는 약간 크게 나타났다. 그리고  $\Delta R_1 O_1 H_1$ 과  $\Delta R_2 O_2 H_2$ 가 이루는 이면각 (dihedral angle)의 변화에 대한 total 에너지의 곡선을 Fig. 10에 나타내었다.

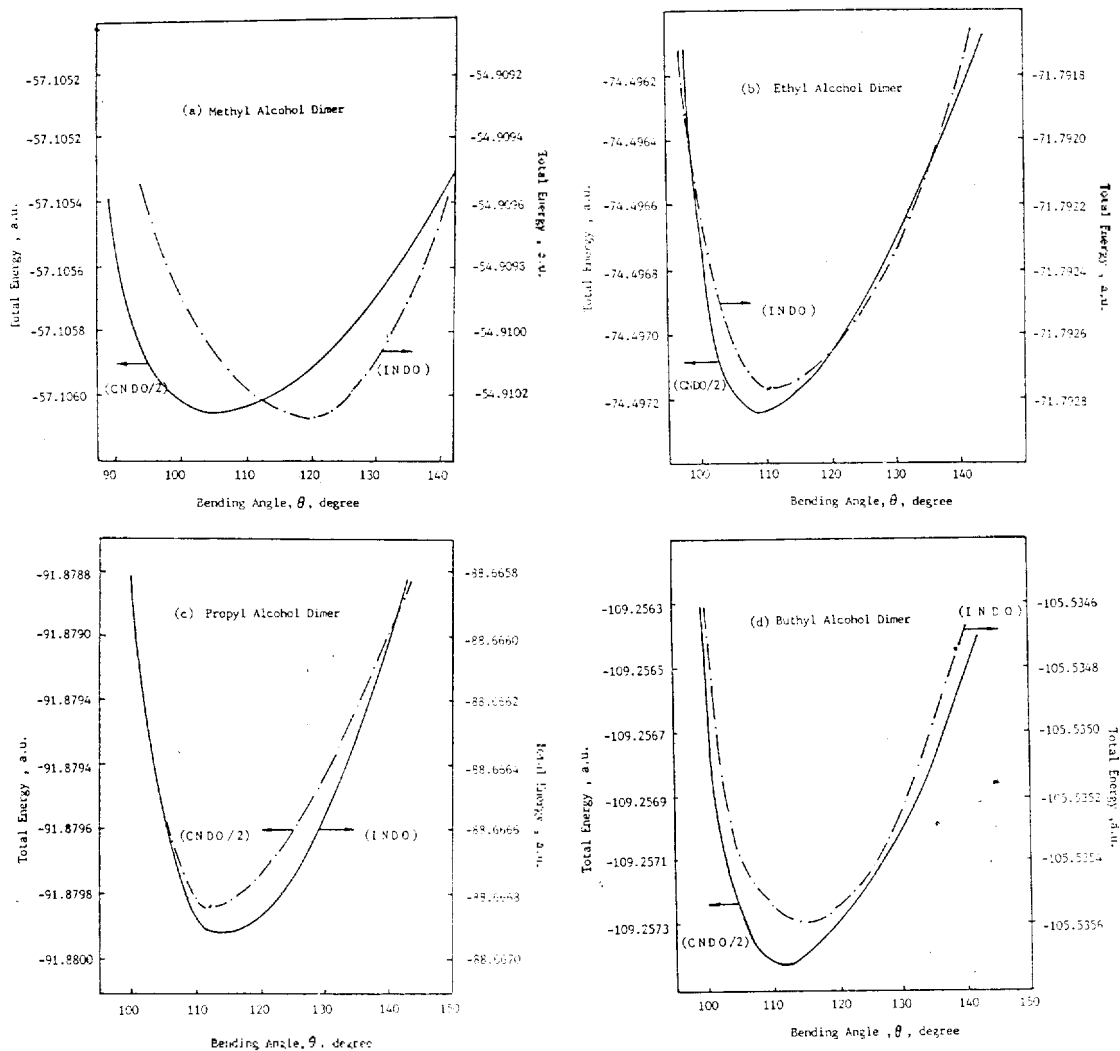


Fig. 9. Plots of the total energy of alcohol dimer as a function of the bending angle (a) methyl alcohol; (b) ethyl alcohol; (c) propyl alcohol; (d) butyl alcohol.

Table 5. Hydrogen-bond distances,  $R(O-H\cdots O)$ , bending angles, and interaction energies,  $-\Delta E$ , of alcohols calculated by semi-empirical MO(CNDO/2, INDO) methods

Alcohols	CNDO/2			INDO		
	$R(O-H\cdots O)$ (Å)	$\theta$ (degree)	$-\Delta E$ (kcal/mol)	$R(O-H\cdots O)$ (Å)	$\theta$ (degree)	$-\Delta E$ (kcal/mol)
Methyl Alcohol	2.53	104	4.50	2.50	120	7.10
Ethyl Alcohol	2.53	109	4.53	2.50	111	7.24
Propyl Alcohol	2.52	113	4.58	2.48	115	7.30
Butyl Alcohol	2.52	112	4.58	2.47	115	7.33

그림에서도 알 수 있듯이  $\Delta R_1 O_1 H_1$  과  $\Delta R_2 O_2$   $H^2$  가 동일 평면상에 있을 때 가장 안정한 것으



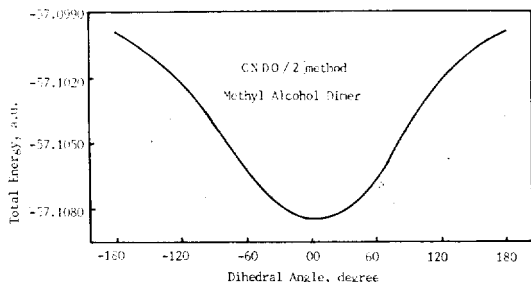


Fig. 10. Plots of the total energy of methyl alcohol dimer (CNDO/2 method) as a function of the dihedral angle.

Table 6. CNDO/2 and INDO charge densities,  $q$ , on atom O and H of monomeric alcohols

Alcohols	CNDO/2		INDO	
	$q_O$	$q_H$	$q_O$	$q_H$
Methyl Alcohol	-0.2393	0.1310	-0.2931	0.1559
Ethyl Alcohol	-0.2483	0.1235	-0.3021	0.1478
Propyl Alcohol	-0.2523	0.1216	-0.3060	0.1456
Butyl Alcohol	-0.2527	0.1208	-0.3066	0.1447

로 나타냈다.

다음은 monomer 및 dimer를 형성할 때의 알코올들의 전자구조를 계산하여 Table 6~8에 나타내었다.

monomer 및 dimer인 알코올의 전자상태를 살펴보면 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 즉 monomer의 O원자의 전하밀도는 알킬기가 커질수록 증가하며, H원자 역시 알킬기가 커질수록 전하밀도가 증가한다. 결국 알킬기가 커질수록 수소결합의 형성에 유리해짐을 알 수 있다. 또한 전하밀도의 변화폭은 에탄올까지는 크나, 프로판올 이상이 되면 둔한 변화를 보여주고 있다. 그러한 경향은 dimer의 경우에서도 마찬가지이었다. dimer의 형성시에 전자구조의 변화는 전자주게 분자의 OH보다는 전자받게 분자의 OH에서 훨씬 큼을 알 수 있었다. 또한 알킬기의 크기에 따른 전하밀도의 변화도 monomer의 경우와 같은 경향을 보여주고 있다. dimer형성에 따른 OH간의 결합차수 및  $H_1 \cdots O_2$ 간의 결합차수의 변화도 알킬기의 크기에 따라 커지며, B-type의 OH보다는 C-type의 OH에서 변화가 컸다. 즉 dimer를 형성할 때 B-type의 OH보다는 C-type의 OH에 의한 흡수띠가 낮은 파수에서 나타날 것으로 예상된다. 다음은 trimer를 형성할 때의 기하구조와 전자구조를 에탄올에 대해서만 계산하였는데, 가장 안정한 상태에서의 전자구조와 기하구조는 각각 Table 9 및 Fig. 11과 같다.

Table 7. CNDO/2 and INDO charge densities,  $q$ , on tom O and H of dimeric alcohols

Alcohols	CNDO/2				INDO			
	$q_{O(1)}$	$q_{O(2)}$	$q_{H(1)}$	$q_{H(2)}$	$q_{O(1)}$	$q_{O(2)}$	$q_{H(1)}$	$q_{H(2)}$
Methyl Alcohol	-0.2942	-0.2404	0.1816	0.1448	-0.3599	-0.2842	0.2053	0.1715
Ethyl Alcohol	-0.3050	-0.2497	0.1787	0.1361	-0.3709	-0.2928	0.2015	0.1624
Propyl Alcohol	-0.3087	-0.2527	0.1768	0.1340	-0.3808	-0.2936	0.2036	0.1610
Butyl Alcohol	-0.3090	-0.2528	0.1763	0.1333	-0.3815	-0.2936	0.2031	0.1601

Table 8. Bond orders,  $p$ , for monomeric and dimeric alcohols

Alcohols	CNDO/2				INDO			
	$p_{O-H}$	$p_{O_1-H_1}$	$p_{H_1-O_2}$	$p_{O_1-H_2}$	$p_{O-H}$	$p_{O_1-H_1}$	$p_{H_1-O_2}$	$p_{O_2-H_2}$
Methyl Alcohol	0.9687	0.8967	0.0549	0.9552	0.9606	0.8640	0.0778	0.9428
Ethyl Alcohol	0.9720	0.8978	0.0556	0.9604	0.9640	0.8646	0.0791	0.9604
Propyl Alcohol	0.9722	0.8976	0.0564	0.9616	0.9642	0.8555	0.0880	0.9486
Butyl Alcohol	0.9723	0.8976	0.0568	0.9622	0.9644	0.8554	0.0886	0.9494

\* : monomer.

Table 9. CNDO/2 and INDO charge densities,  $q$ , on atom O and H, bond orders,  $p$ , interaction energies,  $-\Delta E$ , for trimeric alcohols

Method	CNDO/2	INDO
$q_{O(1)}$	-0.3064	-0.3695
$q_{O(2)}$	-0.3001	-0.3507
$q_{O(3)}$	-0.2439	-0.2877
$q_{H(1)}$	0.1965	0.2162
$q_{H(2)}$	0.2029	0.2228
$q_{H(3)}$	0.1503	0.1722
$p_{O_1-H_1}$	0.8787	0.8495
$p_{H_1-O_2}$	0.0683	0.0886
$p_{O_2-H_2}$	0.8694	0.8392
$p_{H_2-O_3}$	0.0668	0.0871
$p_{O_3-H_3}$	0.9541	0.9428
$-\Delta E$ (kcal/mol)	6.57	10.44

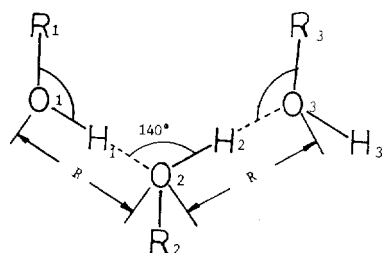


Fig. 11. Calculated geometry for methyl alcohol trimer by CNDO/2 method.

Trimer 형성시의 결합거리  $R(O-H\cdots O)$ 는 dimer의 경우와 흡사하였고,  $\angle H_1O_2H_2$ 는 약  $140^\circ$ 이었으며,  $\angle H_2O_3H_3$ 는  $\angle R_1O_1H_1$ 과 비슷한  $110^\circ$  정도이었다. 이러한 상태에서  $R_1-O_1$  및  $R_3-O_3$ 는 거의 나란한 구조가 된다. 또한 전자 구조의 변화도 dimer에 비해 훨씬 크며, 결합 차수의 변화도 C-type인  $O_1-H_1$ 보다는 D-type인  $O_2-H_2$ 가 훨씬 큼을 알 수 있다. 물론  $O_1-H_1$ 도 dimer의 경우보다는 훨씬 변화가 커졌음을 알 수 있다. 이러한 사실들은 앞에서 스펙트럼의 분해결과를 설명한 사실과 잘 일치한다. 물론 B-type의 OH의 결합차수는 dimer나 trimer에서 거의 비슷하다. 따라서 C-type의 OH는 알코올이 polymer를 형성함에 따라서 낮은 파수쪽으로 이동하게 되고, B-type의 OH는 알코올의 농도가 증가함에 따라 그 중요성이 감소할

뿐만 아니라, band 2의 높은 파수쪽에 묻혀서 나타나는 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

알킬알코올의 적외선스펙트라를 여러가지 농도에서 얻어 컴퓨터로 분해한 결과, 3개의 흡수띠 (band 1, band 2, band 3)를 얻었으며, 각각 band 1 (free OH), band 2 (B, C-type OH), band 3 (D-type OH)인 것으로 판단하였다.

알킬기의 크기에 따른 수소결합효과는 MO 계산에서는 부틸 > 프로필 > 에틸 > 메틸의 순이었으나, 실제로는 프로필 > 에틸 > 부틸 > 메틸이었다. 이것은 부틸기의 벌키성때문에 입체장애를 받기 때문으로 생각된다.

알코올의 농도가 0.1M (메탄올), 0.05M (에탄올, 프로판올, 부탄올) 이상이면 dimer 혹은 그 이상의 polymer를 형성하는 것으로 나타났다.

CNDO/2 및 INDO 계산으로부터 알코올의 수소결합거리 ( $R-H\cdots O$ )는  $2.5 \pm 0.03 \text{ \AA}$  정도이었고, 결합각은  $110^\circ \pm 5^\circ$ , 이면각은  $0^\circ$ 임을 알 수 있었다. 또한  $\Delta E$ 는  $4.5 \pm 0.2 \text{ Kcal/mol}$  (CNDO/2),  $7.2 \pm 0.3 \text{ Kcal/mol}$  (INDO)이었다. 이들을 *ab initio*의 결과와 비교하여 볼 때, CNDO/2 계산의 경우가 보다 좋음을 알 수 있었다.

O-H 간의 결합차수는 A-type OH > B-type OH > C-type OH > D-type OH이었으며, dimer보다 trimer에서 C-type OH의 결합차수가 훨씬 낮음을 알 수 있었다.

## 인 용 문 헌

1. G.C., Pimental, and A.L., McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, U. S. A., 1960.
2. H.F., Schaefer, "Electronic Structure Theory", Plenum press, New York, U. S. A., 1977.
3. H. Ratajczak, and W.J. Orville-Thomas, "Molecular Interaction", Wiley, New York, U. S. A., 1980.
4. M.R., Basila, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1151 (1961).
5. M.R., Basila, E.L. Saier, and L.R. Cousins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1665 (1965).
6. I.E. Sutton, "Table of Interatomic Distance and

- Configuration in Molecules and Ions", The Chemistry Society, London, England, 1958 and 1965.
7. S., Patai, "The Chemistry of the Hydroxyl Groups", Wiley, New York, U.S.A., 1971.
  8. C.M. Huggins and G.C. Pimental, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1615(1956).
  9. M. van Thiel, E.D. Becker, and G.C. Pimental, *J. Chem. Phys.*, **27**, 95(1957).
  10. A. Goel, A.S.N. Murthy, and C.N.R. Rao, *Indian J. Chem.*, **9**, 56(1971).
  11. J.R. Hoyland, and L.B. Kier, *Theor. Chim. Acta.*, **15**, 1(1969).
  - 12) P. A. Kollman and L.C. Aien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 753(1970).