Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 12, 1993
Printed in the Republic of Korea

라만 스펙트럼의 카보닐 신축진동 이동에 대한 용매효과 : 케톤

李仁主 · 徐誠熏 · 李武相*
경북대학교 사범대학 화학과
(1993. 5. 10 접수)

Solvent Effects upon Carbonyl Stretching Freguency Shifts of Raman Spectra : Ketones

In-Ju Lee, Sung-Hun Seo, and Mu-Sang Lee*
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received May 10, 1993)

요 약. 유발효과와 공명효과는 케톤의 카르보닐기의 신축진동수를 결정하는데 중요한 역할을 하며 용액에서 수소결합, 유전효과 그리고 입체효과는 모두 케톤의 카르보닐 신축진동수, $\nu_{C=O}$를 결정하는 인자이다. $\nu_{C=O}$는 아세톤의 메틸기가 페닐기로 하나씩 치환될 때마다 약 27 cm^{-1} 장파장 이동하였다. 케톤의 $\nu_{C=O}$ 진동수는 용매에 따라 다른 변화를 보이며 수용액에서 케톤의 부피비가 증가함에 따라 $\nu_{C=O}$도 증가하였다. 케톤의 일정농도에서 $\nu_{C=O}$ 진동수는 $(CH_3)_2SO/CCl_4$과 $CHCl_3/CCl_4$ 혼합 용매의 몰 비율 변화에 따라 연속적으로 이동하며 이로써 $\nu_{C=O}$가 $(CH_3)_2SO$ 또는 CCl_4, $CHCl_3$ 또는 CCl_4의 농도 변화에 모두 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Inductive and resonance effects play an imortant role in determining carbonyl stretching frequencies of ketones. Hydrogen bonding, dielectric effects, and steric effects are all factors which determine the carbonyl stretching frequency, $\nu_{C=O}$ of ketones in solution. The $\nu_{C=O}$ frequencies were shifted by approximately 27 cm^{-1} each by substituting to a phenyl group for a methyl group in acetone. The $\nu_{C=O}$ frequency for ketones shifted differently in various solvents and increased with increasing the volume ratio of the ketones in water solutions. The $\nu_{C=O}$ frequency for ketones shifts continously at constant concentration of ketone in solutions of $(CH_3)_2SO/CCl_4$ and $CHCl_3/CCl_4$ with changing of the mole ratio of two solvents. The $\nu_{C=O}$ frequency was also affected by changing concentration in either CCl_4 or $(CH_3)_2SO$ solution and in either CCl_4 or $CHCl_3$ solution.

서 론

IR 분광에 의한 케톤의 카르보닐기 신축진동 $\nu_{C=O}$의 연구는 Bellamy[1,2]에 의해 보고되었고, Wohar 등은[3,4] 용매의 acceptor number(AN)과 카르보닐 신축진동, $\nu_{C=O}$와의 상관관계를 연구하였다. Nyquist 등은 Vapor-phase에서 IR 분광으로 케톤의 $\nu_{C=O}$와 그에 영향을 미치는 화학적, 물리적 효과를 연구하였다[5~10].

Thompson 등[11]은 IR 분광에서 *p*-, *m*-치환된 아세토페논의 $\nu_{C=O}$와 Hammett ρm, σm 사이에 대략 직선관계가 나타남을 보였다.

Whetsel과 Kagarise[12~14]는 IR 분광의 $\nu_{C=O}$에 대한 용매효과를 연구해 왔다.

특별히 그들은 순수한 시클로헥산과 클로로포름 그리고 이들 두 용매의 각종 혼합물에서 케톤의 $\nu_{C=O}$를 연구하여, 클로로포름이 각각의 케톤과 두 개의 특정한 착물을 만들고 이들 상호작용은 $\nu_{C=O}$ 이동에 상당히 큰 영향을 미친다고 결론지었다[13].

$(CH_3)_2SO/CCl_4$의 혼합용매와 $CHCl_3/CCl_4$ 혼합용매에서의 케톤에 대한 연구가 최근 보고되었다[15~16].

최근에 $CHCl_3/CCl_4$ 혼합용매에서 0.345 mole 아세톤의 $\nu_{C=O}$ 파수 변화값이 bulk dielectric effect와 분자간 수소결합 둘 다에 원인이 있는 것으로 보고되었다[17].

Nyquist 등은 IR 분광으로 케톤의 카르보닐 신축진동 이동에 대한 용매 및 농도 효과를 연구하였다[17~21].

최근에 $\nu_{C=O}$에 대한 용매효과는 IR 분광법에 의하여 많이 연구되었으나 Raman 분광에 의한 보고는 거의 없다. IR에 의한 용매효과의 보고는 용질의 농도를 1% 묽은 농도로 고정시키고 용매를 바꾸거나 혼합용매를 사용하였다. 진한 용액(10% 이상)이나 수용액에서는 용질-용매 상호작용을 IR 분광으로 연구하기가 매우 어렵다. 반면에 Raman 스펙트럼은 묽은 1% 농도에서보다 용질의 농도가 진할 때 봉우리의 세기가 크게 증가하며 90% 이상의 농도에서도 봉우리가 넓게 퍼지지 않고 뾰족하여 용질-용매 상호작용을 쉽게 조사할 수 있다. 본 논문에서는 라만분광법을 이용하여 케톤의 카르보닐 신축진동 이동에 대한 용매효과를 조사하고자 한다. 또한 혼합용매에선 케톤의 농도에 따른 카르보닐 신축진동수의 변화를 조사하고 지금까지 보고된 바 없는 수용액에서 케톤의 농도변화에 따른 $\nu_{C=O}$의 변화를 수소결합과 관련지어 보고자 한다.

실 험

시료인 아세톤, 아세토페논, 벤조페논 및 10종의 용매들은 일제특급시약 및 Aldrich 특급시약을 사용하였다. 스펙트럼은 SPEX 라만 분광기 모델 1403, 0.85 m 이중 단색화장치로 관측하였다. 모든 데이타는 검출기인 RCA C31034 PM tube에서 보낸 사그널을 SPEX DM3000 컴퓨터를 통해서 얻었다. 광원으로 coherent 모델 Innova 90-5 Ar 이온레이저를 사용했으며 50 mW, 514.5 nm 파장으로 여기시켰다. 슬릿나비는 각각 200/200/200/200 마이크로미터였으며 적분시간은 0.5초마다 0.1 cm^{-1}씩 증가시키면서 스캔하였다. 시료는 수용액을 제외하고는 모든 용매 및 혼합용매에서 10% 농도를 사용하였다. 시중에 판매하는 모세관에 시료를 넣고 90도 각도에서 산란하는 신호를 검출하였다.

순수한 시료는 300~3200 cm^{-1} 영역을 용매 및 농도변화는 $\nu_{C=O}$ 영역만을 각각 스캔하였다.

결과 및 고찰

아세톤, 아세토페논, 벤조페논의 각종 용매(Hexane, CCl_4, Toluene, Benzene, Acetonoitrile, Nitrobenzene, Chloroform, Dimethyl-sulfoxide, Ethanol, Methanol)에서의 $\nu_{C=O}$ 파수 이동 및 AN(Solvent Acceptor Number)값[3]을 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1. The $\nu_{C=O}$ frequencies for 10 mol% of ketone in various solvents

Solvent	(A) Acetone (cm^{-1})	(A-B) Δcm^{-1}	(B) Acetophenone (cm^{-1})	(A-C) Δcm^{-1}	(C) Benzophenone (cm^{-1})	AN[a]
Hexane	1716.6	25.0	1691.6	52.5	1664.1	0
CCl_4	1714.3	27.5	1686.8	52.3	1662.0	8.6
Toluene	1714.0	27.3	1686.7	52.5	1661.5	–
Benzene	1712.5	26.2	1686.3	51.8	1660.7	8.2
Acetonitrile	1712.3	28.2	1684.1	53.3	1659.0	–
Nitrobenzene	1711.6	28.8	1682.8	54.1	1657.5	14.8
Chloroform	1709.2	28.6	1680.6	53.9	1655.3	23.1
Dimethylsulfoxide	1708.1	27.8	1680.3	52.9	1655.2	19.3
Ethanol	1708.1	31.3	1676.8	57.5	1650.6	37.1
Methanol	1706.5	30.1	1676.4	56.2	1650.3	41.3
Δcm^{-1}	10.1		15.2		13.8	
Pure[b]	1707.5	27.0	1680.9	59.6	1648.3	

[a]AN: Solvent acceptor number[3], [b]Pure: The frequency for $\nu_{C=O}$ of pure solvents of ketone.

Table 1에서 순수한 아세토페논, 벤조페논의 라만 스펙트럼에서 $\nu_{C=O}$ 파수는 각각 1707.5 cm^{-1}, 1680.9 cm^{-1}, 1648.3 cm^{-1}에서 나타난다. 이 케톤들을 헥산으로부터 메탄올에 이르기까지 각종 용매계열에서 $\nu_{C=O}$ 측정값과 비교해 보면 아세톤의 $\nu_{C=O}$는 1706.5 cm^{-1}에서 1716.6 cm^{-1} 범위내에서 나타나고 아세토페논의 $\nu_{C=O}$는 1676.4 cm^{-1}에서 1691.6 cm^{-1}의 범위내에서 나타나며 벤조페논의 $\nu_{C=O}$는 1650.3 cm^{-1}에서 1664.1 cm^{-1}의 범위내에서 나타난다. 이들 용매계열에서 케톤은 모두 헥산 용매에서 가장 큰 $\nu_{C=O}$값을 나타내며 용매계열의 $\nu_{C=O}$ 차이는 아세톤이 10.1 cm^{-1}, 아세토페논이 15.2 cm^{-1}, 벤조페논이 13.8 cm^{-1} 정도이다. 이것은 케톤의 카르보닐기와 이들 용매들과의 여러가지 상호작용의 결과이다.

용매의 수소원자와 카르보닐기의 분자간 수소결합의 강도는 카르보닐기의 염기도, 용매의 수소원자의 산도, 케톤의 치환기에 의한 입체효과, 용매분자에 들어있는 원자나 치환기에 의한 입체효과 등 주로 4가지 요인에 의해 결정된다.

용매가 클로로포름, 에탄올, 메탄올과 같은 AN값이 큰 양성자성 용매일 때는 케톤의 카르보닐기와 용매의 수소원자간의 수소결합 $Cl_3CH\cdots O=C$ 또는 R-O-H···O=C을 형성한다. 그리고 분자간 수소결합의 강도가 클수록 $\nu_{C=O}$는 낮은 파수쪽으로 이동이 커진다. 따라서 *n*-hexane과 같은 비양성자성 용매인 CCl_4, 톨루엔, 벤젠, 아세토니트릴, 니트로벤젠에서보다 알콜과 같은 양성자성 용매일 때 용매의 수소원자가 더 산성이며 케톤의 산소원자가 메틸 알코올의 OH proton과 가장 강한 분자간 수소결합을 형성한다. 한편, 각각의 용매에서는 아세톤에서 벤조페논으로 갈수록 $\nu_{C=O}$가 감소하며 아세톤에서 아세토페논 사이의 파수 차이는 51.8 cm^{-1}에서 57.5 cm^{-1}의 범위로 나타난다. 이것은 모든 용매에서 아세톤의 메틸기가 페닐기로 하나씩 치환될 때마다 약 27 cm^{-1}씩 낮은 파수쪽으로 이동하였음을 알 수 있다.

순수한 아세톤의 라만 스펙트럼을 *Fig.* 1(a)의 300~3200 cm^{-1} 영역에 나타냈으며 $\nu_{C=O}$ 봉우리는 1707.5 cm^{-1}에서 나타내었다.

Fig. 1(b)와 (c)는 각각 순수한 아세토페논과 벤조페논의 라만 스펙트럼이며 같은 조건에서 $\nu_{C=O}$ 봉우리는 각각 1680.9 cm^{-1}와 1648.3 cm^{-1}에서 나타났다. 이것은 페닐 치환체의 유발효과와 공명효과 때문이며 페닐기가 하나씩 치환될 때마다 약 27 cm^{-1}씩 낮은 파수쪽으로 이동하였다.

Fig. 2는 10% 케톤 용액의 $\nu_{C=O}$와 용매의 AN(Solvent Acceptor Nomber)값[3]과의 관계를 도시한 것

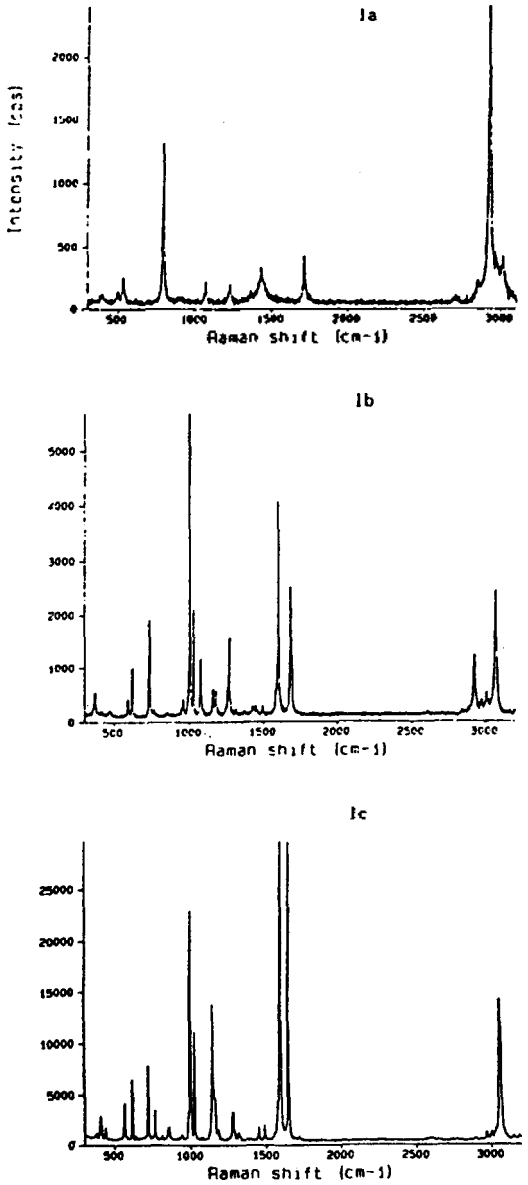


Fig. 1. Raman spectra of ketones (514.5 nm exitation) (a) Acetone, (b) acetopenone, (c) benzopenone.

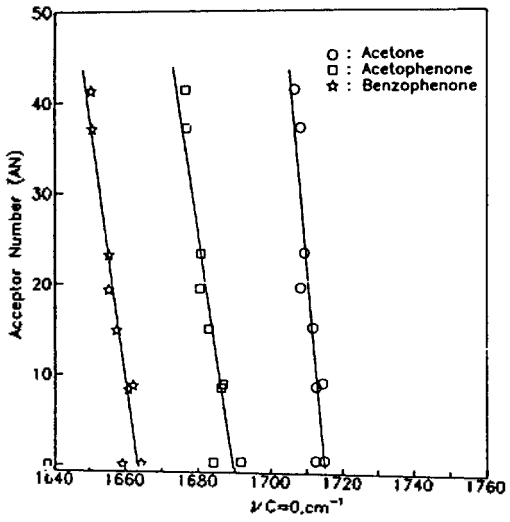


Fig. 2. A plot of the perturbed $\nu_{C=O}$ frequencies for a 10% solution of ketone *vs.* the acceptor number (AN) of the solvent.

이다. Gutmann[10]에 의해 제안된 용매의 AN값은 용매의 친전자성의 정도를 나타낸다. 각 용매에서의 데이타를 살펴보면 CCl_4와 DMSO의 경우엔 약간의 예외를 보이고 나머지 용매의 경우는 거의 직선적인 관계를 보인다.

용매의 AN값이 증가함에 따라 $\nu_{C=O}$는 감소하며 케톤들 서로간에는 평행한 그래프 모양을 나타내므로 동일한 경향성을 보인다.

AN값은 어느 특정 용매에서 $(C_2H_5)_3PO$안에 있는 인원자(^{31}P)의 상대적인 화학적이동을 NMR로 측정한 무차원의 숫자이다. 그러므로 용매의 AN값은 그 계에 대한 용질-용매 상호작용의 정확한 측정은 아니다. 그 이유는 분자의 기하구조와 용질-용매 상호작용 위치가 용질-$(C_2H_5)_3PO$의 상호작용 위치와는 상당히 다를 수 있기 때문이다[21,22].

그럼에도 불구하고 AN값은 분자의 구조를 설명하는데, 특히 특정 띠로부터 그 분자내에 있는 작용기를 밝혀내는데 유용하다.

수용액에서 아세톤의 부피%에 따른 $\nu_{C=O}$의 변화를 *Tale* 2에 나타내었다. 수용액에서 아세톤의 부피%가 증가할수록 $\nu_{C=O}$는 증가하며 10~100% 사이의 파수 차이는 12.5 cm^{-1} 정도이다. 이것은 아세톤의 부피%가 감소할수록 물의 양이 증가하고 따라서 물분자와 아세톤의 카르보닐기 사이에 강한 분자간 수소결합을 형성하여 결과적으로 $\nu_{C=O}$의 감소를 가져온다. 용질-용매 분자간 수소결합이 커질수록 $\nu_{C=O}$는 낮은 파수쪽으로 이동하며 수소결합이 쌔닐기 치환보다 더 작게 낮은 파수쪽으로 이동함을 알 수 있다.

Table 2. The $\nu_{C=O}$ frequencies for volume % acetone in water solutions

Volume %	Frequency ($\nu_{C=O}$) (cm^{-1})
10.0	1695.0
20.0	1696.3
40.0	1698.0
60.0	1700.8
80.0	1702.8
90.0	1704.7
100.0	1707.5
Δcm^{-1}	12.5

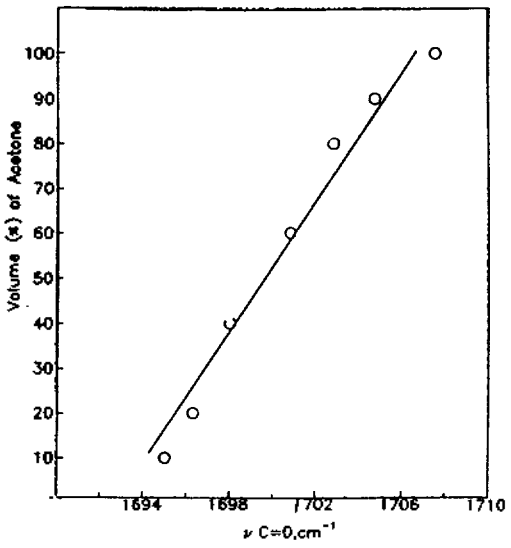


Fig. 3. The plot of $\nu_{C=O}$ for acetone *vs.* its concentration in water.

Table 2의 결과를 *Fig.* 3에 나타내었으며 수용액에서 아세톤의 부피%가 커질수록 높은 파수쪽으로 이동하고 거의 직선관계를 나타내었다.

Table 3은 DMSO/CCl_4 혼합용매의 몰%비에 따른 10% 케톤의 $\nu_{C=O}$값이다. DMSO/CCl_4 혼합용매 0~100몰% 사이에서 아세톤 띠는 1714.3 cm^{-1}에서

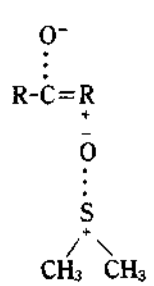
Table 3. The $\nu_{C=O}$ frequencies for 10 mol% ketone in dimethyl sulfoxide and/or carbontetrachloride solution

Mole% DMSO/CCl_4	(A) Acetone (cm^{-1})	(A-B) Δcm^{-1}	(B) Acetophenone (cm^{-1})	(A-C) Δcm^{-1}	(C) Benzophenone (cm^{-1})
0.00	1713.3	26.5	1686.8	51.3	1662.0
25.30	1710.7	26.9	1683.8	51.7	1659.0
47.70	1708.3	25.8	1682.5	50.7	1657.6
67.50	1708.8	27.1	1681.7	52.0	1656.8
85.00	1710.3	29.2	1681.1	54.0	1656.3
100.00	1708.1	27.8	1680.3	52.9	1655.2
Δcm^{-1}	5.2		6.5		6.8

1708.1 cm^{-1} 사이에 나타나며 아세토페논은 1686.8 cm^{-1}에서 1680.3 cm^{-1} 사이, 벤조페논은 1662.0 cm^{-1}에서 1655.2 cm^{-1} 사이에서 각각 나타난다.

각각의 케톤들은 모두 DMSO/CCl_4의 몰% 비율이 증가함에 따라 $\nu_{C=O}$가 감소하며 아세톤의 파수 차이는 약 6.2 cm^{-1}, 아세토페논은 약 6.5 cm^{-1}, 벤조페논은 약 6.8 cm^{-1} 정도이다.

이는 DMSO/CCl_4의 몰% 비율이 높아짐에 따라 DMSO의 양이 증가하고 용매인 DMSO와의 쌍극자 상호작용에 의해 유발되는 케톤의 R-C(…O^-)=R^+ 정준형은 $\nu_{C=O}$ bond를 약화시켜 낮은 파수쪽으로 이동시킨다.



Nyquist 등이 IR 분광에서 혼합용매에서의 2% 케톤의 카르보닐 신축이동에 대한 보고에 의하면 DMSO/CCl_4의 몰% 비율이 20~80% 사이에는 몰비가 증가함에 따라서 $\nu_{C=O}$가 일정하게 감소한다고 보고하였다. 그런데 이들 몰비가 0~20% 사이에서는 $\nu_{C=O}$의 감소가 약 5 cm^{-1}로 기대한 감소보다 약 2.5 cm^{-1} 더 감소했는데 그 이유는 DMSO내에 물이 불순물로 존재하며 DMSO의 양이 증가할수록 물의 양도 증가하고 따라서 C=O : HOH : $OS(CH_3)_2$/CCl_4 사이에 수소결합 평형을 이루기 때문이라고 보고하였다[15]. 그러나 이들이 실험한 DMSO에 불순물로 포함된 물의 양은 많아도 1% 이하(Aldrich 회사 DMSO에는 물함량이 0.05% 이하)일 것이므로 5 cm^{-1}는 너무 크다고 생각할 수 있다. 그래서 본 논문에서는 아세톤에다 바로 물을 가하여 물의 부피%가 0~90%까지 변화시키면서 각각의 $\nu_{C=O}$에 대한 라만 스펙트럼들을 얻어서 *Table* 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면 물함량이 0%에서 20%로 증가하는 동안 $\nu_{C=O}$ 파수는 1707.5 cm^{-1}에서 1702.8 cm^{-1}로 4.7 cm^{-1} 감소되었다. 이 구간에서는 물함량이 20% 증가할 때 다른 구간인(20~90%) 구간에서 기대한 값보다 약 2.5 cm^{-1} 더 감소하여 Nyquist의 실험의 더 감소한 값과 거의 같은 값을 나타내었다. 즉 80% 아세톤은 물이 20%로 불순물을 포함한 Nyquist의 실험의 더 감소한 값과 거의 같은 값을 나타내었다. 즉 80% 아세톤은 물이 20%로 불순물로 포함된 Nyquist의 경우보다 물이 적어도 20배 정도 더 포함되었다고 할 수 있다.

그러므로 Nyquist의 실험에서 불순물로 포함된 물의 수소결합 평형만으로는 직선성에서 벗어난다는 설명이 부족하다는 것을 라만 실험으로 밝혔다. 직선성에서 벗어나는 더 정확한 원인은 더 많은 시료와 온도 변화에 의한 실험이 앞으로 필요하다고 생각된다.

Table 3에서는 DMSO/CCl_4 혼합용매의 몰비에 따른 케톤의 $\nu_{C=O}$ 변화를 나타내었으며 DMSO/CCl_4 몰%가 20~80% 영역에서 Nyquist와 같은 경향성을 나타내었다.

또한 DMSO/CCl_4가 0에서 20몰% 영역에서 직선성에서 벗어나는 경향도 2에서 2.5 cm^{-1}로 동일한 경향성을 보였다. 이 결과를 *Fig.* 4에 나타내었으며 물의 부피% 증가에 대한 *Table* 2의 실험 결과가 혼합용매에서 DMSO/CCl_4 몰%비가 증가하는 경우 $\nu_{C=O}$의 낮은 파수쪽으로 이동은 같은 경향성을 나타내었다.

그러나 낮은 파수쪽으로 이동값은 물의 부피비가 0~90% 증가하는 동안 12.5 cm^{-1} 감소하였으나 DMSO/CCl_4에서는 물비가 0~100% 증가하는 동안 5.2 cm^{-1}만 감소하였으며 따라서 물의 수소결합이 DMSO 경우보다 약 2.5배 크다고 생각할 수 있다.

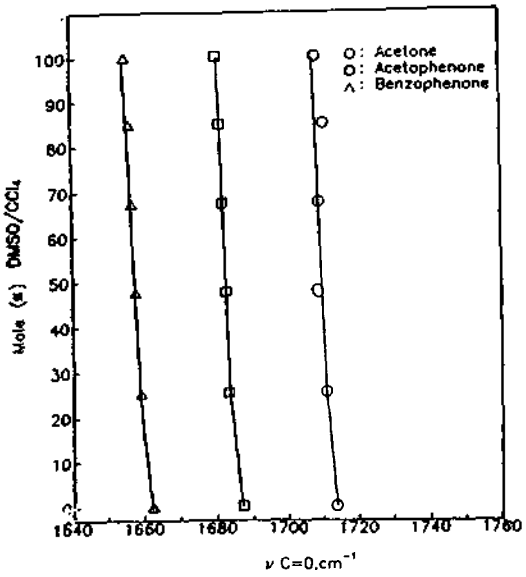


Fig. 4. The plots of $\nu_{C=O}$ frequencies *vs.* the mole (%) in DMSO/CCl_4 solution.

Fig. 5는 DMSO/CCl_4 혼합용매에서의 아세톤 $\nu_{C=O}$ 파수에 대한 다른 케톤(아세토페논, 벤조페논)의 $\nu_{C=O}$ 파수를 상대적으로 도시한 것이다. 여기서도 데이타는 거의 직선적인 형태이며 아세토페논과 벤조페논은 아세톤에 대해 서로 평행하여 동일한 경향성을 보인다. DMSO/CCl_4 몰%비가 85%와 47.7%일 때는 직선관계에서 벗어나며 일관성있는 설명은 더 많은 화합물의 스펙트럼이 필요하다고 생각된다.

Table 4는 $CHCl_3$/CCl_4 혼합용매의 몰%에 따른 10% 케톤의 $\nu_{C=O}$ 이동이다. $CHCl_3$/CCl_4 혼합용매 0~100 몰%에서 아세톤의 $\nu_{C=O}$는 1714.3에서 1709.2 cm^{-1} 사이에 나타나고 아세토페논은 1680.6에서 1686.9 cm^{-1} 사이에 나타나고, 벤조페논은 1662.0에서 1655.3 cm^{-1} 사이에 각각 나타났다.

각각의 케톤들은 $CHCl_3$/CCl_4 혼합용매의 몰%가 높아짐에 따라 낮은 파수쪽으로 이동하며 $\nu_{C=O}$ 차

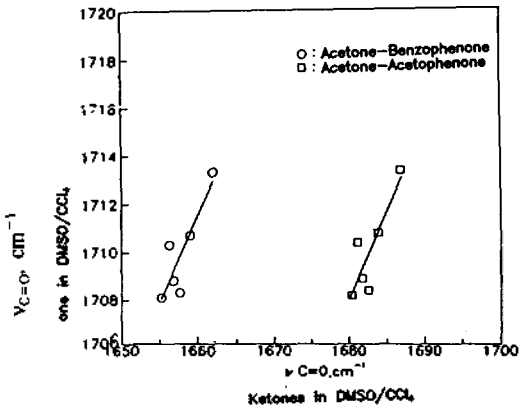


Fig. 5. The plot of $\nu_{C=O}$ frequencies obtained for acetone in DMSO/CCl_4 solution *vs* the $\nu_{C=O}$ frequencies for the other ketones.

Table 4. The $\nu_{C=O}$ frequencies for 10 mol% ketone in chloroform and/or carbontetrachloride solution

Mole% DMSO/CCl_4	(A) Acetone (cm^{-1})	(A-B) Δcm^{-1}	(B) Acetophenone (cm^{-1})	(A-C) Δcm^{-1}	(C) Benzophenone (cm^{-1})
0.00	1714.3	27.5	1686.8	52.3	1662.0
23.00	1713.1	28.4	1684.7	53.3	1659.8
44.60	1712.7	29.4	1683.3	54.8	1657.9
64.70	1711.9	29.8	1682.1	55.0	1656.9
83.30	1710.2	28.7	1681.5	53.9	1656.3
100.00	1709.2	28.6	1680.6	53.9	1655.3
Δcm^{-1}	5.1		6.2		6.7

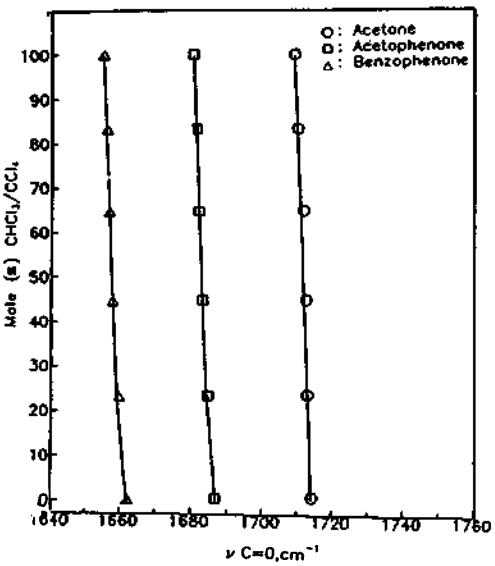


Fig. 6. The plots of $\nu_{C=O}$ for 10% solution of ketone in $CHCl_3/CCl_4$ solution.

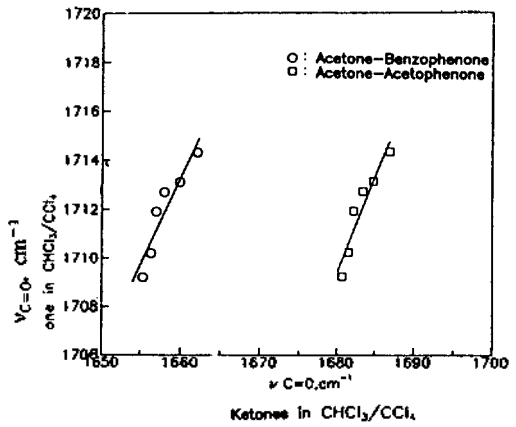


Fig. 7. The plots of $\nu_{C=O}$ frequencies obtained for acetone in $CHCl_3/CCl_4$ solution *vs.* the $\nu_{C=O}$ frequencies for the other ketones.

이는 아세톤이 약 5.1 cm^{-1}, 아세토페논이 약 6.2 cm^{-1}, 벤조페논이 약 6.7 cm^{-1} 정도이다. 이것은 케톤들과 $CHCl_3$와의 수소결합이 케톤들과 DMSO와의 쌍극자 상호작용과 강도가 거의 같다는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 DMSO/CCl_4 혼합용매에서 $\nu_{C=O}$ 차이는 각각 6.2, 6.5, 6.8 cm^{-1}이기 때문이다.

그러나 *Table* 3과 4의 A-B와 A-C값을 보면 케톤들 서로간에 나타나는 파수 감소는 DMSO/CCl_4 혼합용매에서 보다 $CHCl_3/CCl_4$가 거의 전체 몰%비에서 약 1.5 cm^{-1} $\nu_{C=O}$가 더 낮은 주파수쪽으로 이동하였다. 이것은 $CHCl_3/CCl_4$ 혼합용매가 케톤의 페닐기 치환에 따라 DMSO/CCl_4 혼합용매에서 보다 케톤과 더 크게 수소결합을 한다고 생각할 수 있다.

Fig. 6과 7은 *Table* 4의 결과를 그림으로 나타내었다. *Fig.* 6은 $CHCl_3/CCl_4$의 몰비율에 따른 10% 케톤의 $\nu_{C=O}$ 파수를 도시한 것이며 DMSO/CCl_4의 경우와 거의 같은 현상을 나타낸다.

Fig. 7은 $CHCl_3/CCl_4$ 혼합용매에서 아세톤의 $\nu_{C=O}$ 파수에 대한 다른 케톤(아세토페논, 벤조페논)의 $\nu_{C=O}$ 파수를 상대적으로 도시한 것이며 DMSO/CCl_4에서와 같은 경향성을 보이지만 더 직선에 가깝다. 그리고 *Fig.* 7을 *Fig.* 5와 비교하여 보면 용매변화에 따른 케톤과 $CHCl_3/CCl_4$의 수소결합 강도는 DMSO/CCl_4 혼합용매에서의 상호작용과 거의 같다고 볼 수 있다.

결 론

1. 용질-용매 상호작용은 비극성 용매보다 극성 용매에서 더 컸으며 주로 용질-용매 사이의 수소결합에 기인한다고 생각할 수 있다.

2. 용매변화에 대한 $\nu_{C=O}$의 변화는 아세토페논이 15.2 cm^{-1}로 가장 컸으며 벤조페논 및 아세톤이 각각 13.8 및 10.1 cm^{-1}였다.

3. 아세톤에 메틸기 대신 페닐기를 한 개씩 치환할 때마다 약 27 cm^{-1} 낮은 파수쪽으로 이동하였다. 이것은 페닐기 치환에 의한 공명효과의 영향이 용질-용매 상호작용보다 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있었다.

4. 아세톤에 물을 첨가하면 수소결합에 의하여 낮은 파수쪽으로 이동하였으며 0%(순수 아세톤)에서 90 부피%까지 물을 가했을 때 12.5 cm^{-1} 낮은 파수로 이동하였다.

5. DMSO와 클로로포름은 케톤과 서로 비슷하게 수소결합을 하며 물과 케톤의 수소결합의 세기가 DMSO보다 약 2.5배 더 크게 나타났다.

인 용 문 헌

1. R. A. Nyquist, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 336 (1986).

2. L. J. Bellamy, Advance in Infrared group Frequencies, p. 157, Richard Clay, Ed., The Chaucer Press Ltd., Bungay, Suffolk, 1968.
3. M. M. Wohar, J. K. Seehra, and P. W. Jagodzinski, *Spectrochim. Acta*, **44A**, 999 (1988).
4. R. A. Nyquist, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1405 (1990).
5. R. A. Nyquist, The Interpretation of Vapor-Phase Infrared Spectra: Group Frequency Data, p. 303, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1984.
6. R. A. Nyquist, The Interpretation of Vapor-Phase Infrared Spectra: Group Frequency Data, Vol. 1, p. 341, Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad Laboratories, Inc., Philadelphia, 1984.
7. R. A. Nyquist, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1208 (1989).
8. R. W. Taft, Steric Effects in Organic Chemistry, p. 595, M. S. Newman, Ed., J. Wiely & Sons, New York, U.S.A., 1956.
9. R. W. Taft, Jr., Steric Effects in Orgenic Chemistry, p. 598, M. S. Newman, Ed., J. Wiley & Sons, New York, U.S.A.,1956.
10. V. Gutmann, The Donor-Acceptor or Approach to Molecular Interactions, p. 29, Plenem Press, New York, U.S.A.,1978.
11. H. W. Thompson, R. W. Needham, and D. Jameson, *Spectrohim. Acta* 9, **208**, 303 (1957).
12. K. B. Whetsel and R. E. Kagarise, *Spectrochim. Acta*, **18**, 315 (1962).
13. K. B. Whetsel and R. E. Kagarise, *Spectrochim. Acta*, **18**, 329 (1962).
14. K. B. Whetsel and R. E. Kagarise, *Spectrochim. Acta*, **18**, 341 (1962).
15. R. A. Nyquist, V. Chrzan, and J. Houck, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 981 (1989).
16. R. A. Nyquist, C. L. Putzig, and L. Yurga, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 983 (1989).
17. R. A. Nyquist, C. L. Putzig, and L. Yurga, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1049 (1989).
18. R. A. Nyguist, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 426 (1990).
19. R. A. Nyguist, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 433 (1990).
20. R. A. Nyguist, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 79 (1986).
21. R. A. Nyguist, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1053 (1989).
22. R. A. Nyguist, S. E. Settineri, and D. A. Luoma, *Appl. Spectrosc.*, **45**, 1641 (1991).