

라만 스펙트라의 니트릴기 파수 이동에 관한 용매효과: 아세토니트릴과 벤조니트릴

徐誠烈 · 鄭英美 · 李武相*
경북대학교 사범대학 화학교육과
(1993. 7. 2 접수)

Solvent Effects upon Nitrile Group Frequency Shifts of Raman Spectra: Acetonitrile and Benzonitrile

Seong Hun Seo, Young Mee Jung, and Mu Sang Lee*
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received July 2, 1993)

요 약. 니트릴기의 라만 신축진동 파수는 용매 변화에 의해 영향을 받고 또한, 동일한 용매에서 농도 변화에 의해 영향을 받았다. 아세토니트릴의 경우에는 니트릴기 신축진동 파수들이 다양한 용매들에서 2247.3~2254.9 cm^{-1} 영역에 나타났다. 반면에 벤조니트릴에서는 2226.1~2230.3 cm^{-1} 영역에서 나타났다. 아세토니트릴에서는 물의 첨가로, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 은 메틸프로톤들과 물 사이의 더 많은 수소결합으로 순수한 아세토니트릴의 2250.1 cm^{-1} 로부터 90% 물의 2257.7 cm^{-1} 까지 높은 파수쪽으로 이동하였다. 니트릴기에 대한 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 파수는 혼합용매($\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$)의 몰비가 증가함에 따라 용매 유발효과에 의해 높은 파수쪽으로 이동하였다.

ABSTRACT. The Raman stretching frequency of nitrile group was affected by change of solvents and its in concentration in same solvent. In the case of acetonitrile, nitrile group stretching frequencies were observed in the region of 2247.3~2254.9 cm^{-1} with various solvents. While in benzonitrile, they were found in the region of 2226.1~2230.3 cm^{-1} . With the addition of water in acetonitrile, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ was shifted to high frequency from 2250.1 cm^{-1} in pure acetonitrile to 2257.7 cm^{-1} in 90% water for which had with higher volume % of water caused higher hydrogen-bonded equilibrium between methyl protons and water. The $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ frequency for nitrile group was shifted to high frequency by solvent inductive effect with the increasing mixed solvent ($\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$) mole% ratio.

서 론

고체 표면과 용액 속에서 CN기들의 파수 이동을 이용한 물리적이고 화학적인 연구가 활발히 진행되고 있다. 수용액하에서 다결정성 Au 전극 표면 위에 있는 벤조니트릴의 전기적인 흡착이 Surface-Enhanced Raman Scattering(SERS)¹과 IR² 연구로 보고되어 있다. Kordesch 등³은 Cu(111) 표면 위에서 자유로운 아세토니트릴의 CN 신축진동 파수값에 매우 근접하는 2045 cm^{-1} 의 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 을 관찰했다.

Nyquist^{4,5}와 공동 연구자들은 다양한 용매에서 카르보닐화합물들과 니트릴화합물들의 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 의

변화를 FT-IR 스펙트럼으로 연구하였으며 유발효과와 공명효과가 케톤의 섭동되지 않은 카르보닐 신축진동 파수들을 측정하는데 있어서 중요한 역할을 하고 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 은 용매변화와 동일 용매내에서 농도 변화에 의해 영향을 받는다는 것을 발표했다. 또한, 유기니트릴⁶⁻⁸의 확인에 IR, 라만, 그리고 Carbon-13 NMR 자료들이 유용하고, 유기니트릴에서 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 과 CN기에 대한 Carbon-13 화학적 이동, δ 사이에 상관관계가 존재한다는 것을 보고하였다.

최근에 보고된 니트릴화합물의 용매효과 연구는 FT-IR 분광법에 의한 1% 정도의 묽은 용액이었으며

10~100%까지의 진한 농도나 수용액에서는 아직까지 보고된 바 없다. 라만 스펙트럼은 묽은 1% 농도에서는 봉우리의 세기가 너무 약해서 용질-용매 상호작용을 보기 어렵다. 그러나 진한 농도(10~100%)에서는 봉우리의 세기가 크게 증가하며 또 넓게 퍼지자 않고 뾰족하여 용질-용매 상호작용을 쉽게 관찰할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 10% 이상의 진한 농도에서 용매변화에 대한 아세토니트릴과 벤조니트릴의 $\nu_{C=N}$ 변화를 조사하고 용매의 AN값과의 상관성도 알아보고자 한다. 또한 혼합용매에서 $\nu_{C=N}$ 의 값을 조사하여 지금까지 보고된 바 없는 수용액에서 아세토니트릴의 농도를 10~100% (순수시료)까지 변화시키면서 수소결합을 조사해 보고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에서는 Spex 1403 0.85 m Double Spectrometer를 사용하였고, 열전기적인 저온 유지 장치에 의해 -40°C 로 유지하는 RCA C 31034 PM 튜브를 검출기로 사용해서 라만 스펙트럼을 얻었다. 자료들은 IBM PC/XT와 DM 3000R 소프트웨어로 처리하였고 $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 혼합용매를 제외하고, 모든 경우에 슬릿 나비는 $200\ \mu\text{m}$, 주사 속도는 0.5초마다 $0.1\ \text{cm}^{-1}$ 씩 증가시키면서 스펙트럼을 얻었다. $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 혼합용매에서는 $0.2\ \text{cm}^{-1}/0.5\ \text{sec}$ 로 주사하였다.

광원으로서는 Ar^+ 레이저의 $514.5\ \text{nm}$ 선을 사용했으며 레이저 출력은 대략 광원에서 $50\ \text{mW}$ 였다.

시약은 아세토니트릴, 메탄올, 사염화탄소, 아세톤은 TEDIA COMPANY, INC. 제품을 사용했고, DMSO, 클로로포름은 Junsei Chemical Co., Ltd. 제품을 사용했으며, 벤젠, 헥산은 KATAYAMA CHEMICAL 제품을 정제없이 사용하였다. 또한, 틀루엔(KANTO CHEMICAL Co., INC.), 에탄올(BDH Chemicals Ltd. Poole England), 니트로벤젠(KO-KUSAN Chemical Works Ltd.), 벤조니트릴(JANSEN CHIMICA) 등은 괄호 안의 제품을 사용하였다. 물은 정제된 3차 증류수를 사용하였다.

시료 조제. 10% 아세토니트릴 용액들은 다양한 용매들(Table 1)로 만들었고 1%와 10% 벤조니트릴 용액들도 동일한 요령으로 만들었다. 각 혼합용매에

서의 농도는 부피 %로 만든 다음, 몰 %로 환산하였다. 그리고 모세관(I.D. $1.1\sim 1.2\ \text{mm}$, Wall $0.2\pm 0.02\ \text{mm}$, Length $75\ \text{mm}$)에 소량의 용액을 넣어 아세틸렌 불꽃으로 모세관의 양끝을 봉하였다. 수용액과 사염화탄소 용액에서의 니트릴 용액 시료들은 부피 %에 의해 만들었다.

결과 및 고찰

순수한 아세토니트릴과 벤조니트릴에 대한 라만 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 $919\ \text{cm}^{-1}(\nu_{C-C})$ 와 $1377\ \text{cm}^{-1}(\delta_{\text{sym}}, \text{CH}_3)$ 의 복합 띠와 $\nu_{C=N}$ 띠가 서로 페르미 공명에 의해 $\nu_{C=N}$ 은 $2250.1\ \text{cm}^{-1}$ 에서 그리고 복합 띠는 $2291\ \text{cm}^{-1}$ 에서 관측되었다. Nyquist는 CCl_4 용매에서 1% 아세토니트릴의 $\nu_{C=N}$ 을 FT-IR로 관측하였다. 그리고 아세토니트릴의 $\nu_{C=N}$ 띠가 $\nu_{C-C}(918.60\ \text{cm}^{-1})$ 와 $\delta_{\text{sym}}, \text{CH}_3(1374.68\ \text{cm}^{-1})$ 의 복합 띠와 페르미 공명하여 $\nu_{C=N}$ 은 $2254.28\ \text{cm}^{-1}$, 복합 띠는 $2292.50\ \text{cm}^{-1}$ 로 관측 보고하였다⁹. 이 두 개의 띠들은 같은 기약표현 a_1 에 해당하는 기본 파수의 진동들로부터 생김어 이들의 복합 띠($\nu_{C-C} + \delta_{\text{sym}}, \text{CH}_3$)도 또한 A종에 속한다. 따라서 $\nu_{C=N}$ 기본 파수가 A종에 속하기 때문에 복합 띠와 $\nu_{C=N}$ 기본 파수가 페르미 공명에 있다는 것이 이론적으로 가

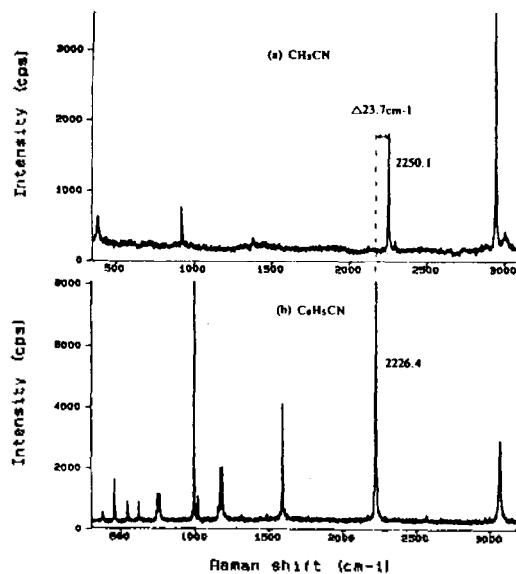


Fig. 1. Raman spectra of (a) CH_3CN and (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

Table 1. A comparison of Raman data for 1% and 10% solutions of benzonitrile and 10% solutions of acetonitrile

Solvent	AN ^a	Benzonitrile		Acetonitrile	
		1% Soln	(A) 10% Soln	(B) 10% Soln	(B-A)
		$\nu_{C=N}(cm^{-1})$	$\nu_{C=N}(cm^{-1})$	$\nu_{C=N}(cm^{-1})$	Δcm^{-1}
1. Hexane	0.0	2231.0	2230.3	2254.9	24.6
2. Benzene	8.2	2228.7	2228.4	2251.4	23.0
3. Toluene	-	2228.4	2228.2	2251.3	23.1
4. Carbon tetrachloride	8.6	2230.3	2229.2	2253.3	24.1
5. Acetone	12.5	2228.1	2228.2	2251.1	22.9
6. Nitrobenzene	14.8	2227.8	2227.7	2251.0	23.3
7. Dimethyl sulfoxide	19.3	2226.1	2226.1	2247.3	21.2
8. Chloroform	23.1	2229.8	2229.6	2254.3	24.7
9. Ethyl alcohol	37.1	2229.9	2229.6	2252.9	23.3
10. Methyl alcohol	41.3	2230.3	2229.7	2252.8	23.1
PURE ^b		2226.4		2250.1	

^aAN= Solvent acceptor number, ^bPURE= The frequency for $\nu_{C=N}$ of pure solvents of acetonitrile and benzonitrile.

능하다. Fig. 1(b)는 벤조니트릴에 대한 라만 스펙트럼을 보여준다. $\nu_{C=N}$ 의 라만 띠는 2226.4 cm^{-1} 에서 관찰되었다. Fig. 1(a)와 (b)에서 보면, 아세토니트릴의 메틸기가 케닐기로 치환되면서 $\nu_{C=N}$ 이 23.7 cm^{-1} 만큼 낮은 파수쪽으로 이동하였음을 알 수 있다. 다양한 용매들에서 10% 아세토니트릴과 1% 및 10% 벤조니트릴에 대한 라만 자료들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 AN(electron acceptor number)¹⁰ 값은 Gutmann에 의해 개발되었는데 용매의 전자 친화도에 대한 척도이며, 0에서 100까지의 AN값을 가지며 AN값이 클수록 전자 친화도가 커진다. 1% 농도의 벤조니트릴의 $\nu_{C=N}$ 은 다양한 용매들에 대해 2259.1 cm^{-1} 에서 2231.0 cm^{-1} 의 영역에서 관찰된다. 아세톤, DMSO를 예외로 한 모든 용매에서 10% 벤조니트릴의 $\nu_{C=N}$ 은 동일한 용매에 대한 1% 벤조니트릴의 $\nu_{C=N}$ 보다 낮은 파수에서 나타난다.

다양한 용매들에서 10% 아세토니트릴의 $\nu_{C=N}$ 은 2247.3 에서 2254.9 cm^{-1} 의 영역에서 관찰된다. Fig. 2는 10% 아세토니트릴 용액의 섭동된 $\nu_{C=N}$ 파수들에 대한 용매의 AN을 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 2~4에서 괄호 속에 표시한 숫자는 Table 1에서 나타낸 10가지 용매의 번호를 각각 나타낸다. 자료 점 (7)은 DMSO이며, 이것은 $\nu_{C=N}$ 값이 AN과 무관하게 관찰

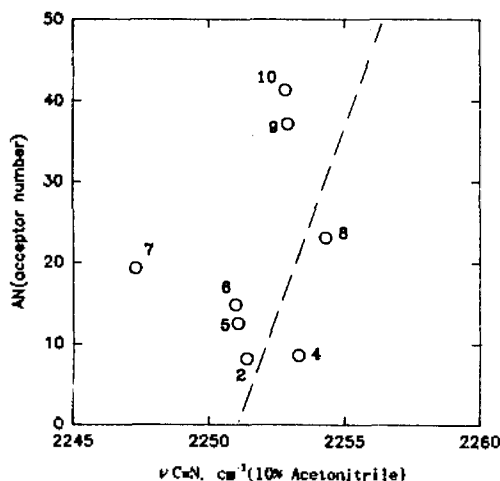


Fig. 2. A plot of the $\nu_{C=N}$ frequencies for a 10% solution of Acetonitrile vs. the acceptor number (AN) of the solvent.

되며, 그 중에서 DMSO가 가장 무관한 용매이며, 그 다음이 CCl_4 라고 할 수 있다. 이 결과는 Nyquist의 FT-IR로 연구한 결과와 일치하였다. 1% 벤조니트릴 용액들의 $\nu_{C=N}$ 에 대한 대응하는 10% 벤조니트릴의 $\nu_{C=N}$ 을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서, 벤조니트릴과 가장 약하게 상호작용을 하는 용매는 CCl_4 이다. 사염화탄소인 점 (4)는 이러한 용매들의 계열

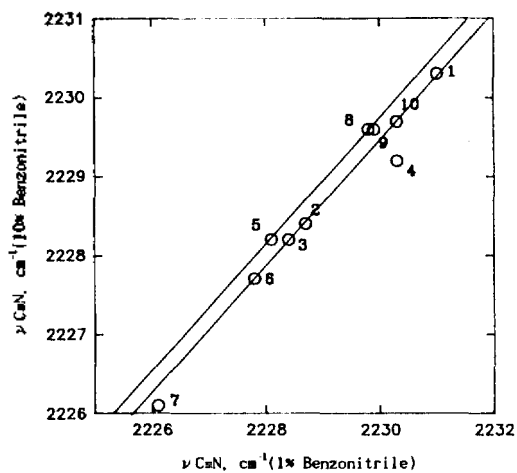


Fig. 3. A plot $\nu_{C\equiv N}$ for 1% Benzonitrile solution vs. $\nu_{C\equiv N}$ for 10% Benzonitrile in the corresponding solutions.

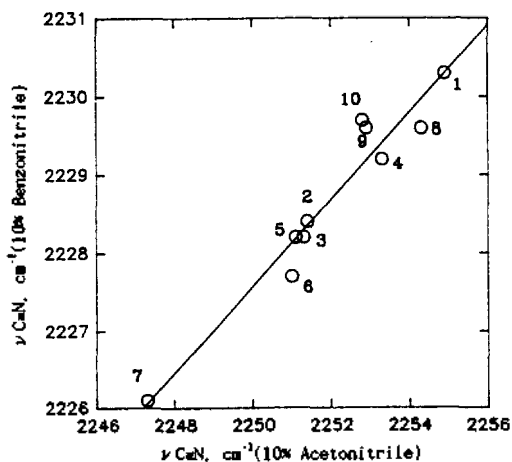


Fig. 4. A plot $\nu_{C\equiv N}$ for 10% Acetonitrile vs. $\nu_{C\equiv N}$ for 10% Benzonitrile in the corresponding solutions.

에서 가장 많이 직선으로부터 벗어나고 있다. 따라서, 이러한 용매들의 계열에서 벤조니트릴에 대한 $\nu_{C\equiv N}$ 파수의 가장 큰 이동은 사염화탄소 용매에서 이다(1%부터 10% 용액으로 변하면 $\nu_{C\equiv N}$ 은 1.1 cm^{-1} 의 감소). Nyquist의 IR 실험결과와 같이 $\nu_{C\equiv N}$ 값과 용매의 AN값 사이에 일반적 상관관계는 적었으며 DMSO와 CCl_4 는 특히 벗어났다.

아세토니트릴의 $\nu_{C\equiv N}$ 에 10% 농도에서 대응하는 벤조니트릴에 대한 $\nu_{C\equiv N}$ 을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 아세토니트릴과 벤조니트릴이 각각의 용매들

Table 2. A comparison of $\nu_{C\equiv N}$ for 10% nitrile in dimethyl sulfoxide and/or carbon tetrachloride solution.

Mole % DMSO/ CCl_4	(A) Benzonitrile (cm^{-1})	(B) Acetonitrile (cm^{-1})	(B-A) Δcm^{-1}
0.0	2229.2	2253.3	24.1
25.3	2227.9	2250.8	22.9
47.7	2227.4	2250.2	22.8
67.5	2226.8	2249.4	22.6
85.0	2226.3	2248.2	21.9
100.0	2226.1	2247.3	21.2
Δcm	3.1	6.0	

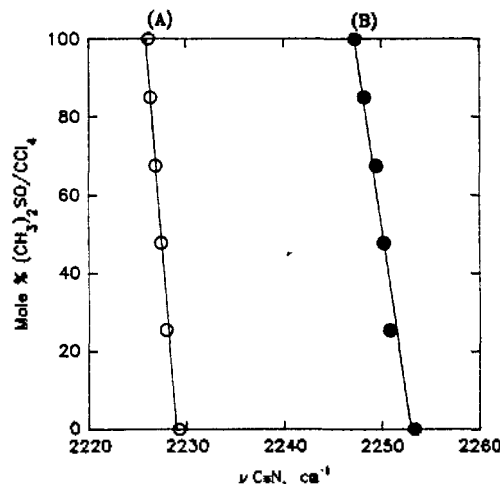


Fig. 5. The plots of $\nu_{C\equiv N}$ frequencies for 10% solution of (A) Benzonitrile, (B) Acetonitrile.

에서 비슷한 방식으로 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, 본 실험에서 사용한 10가지 용매에서 10% 아세토니트릴의 $\nu_{C\equiv N}$ 은 2247.3 cm^{-1} 와 2254.9 cm^{-1} 사이에서 관측되어 용매변화에 따른 파수는 7.6 cm^{-1} 였다. 그러나 아세토니트릴의 메틸기 대신에 페닐기로 치환되었을 때는 $\nu_{C\equiv N}$ 이 평균 23.7 cm^{-1} 만큼 낮은 파수쪽으로 이동하였으며 이것은 주로 페닐기와 아세토니트릴의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 이 공명하여 $\text{C}\equiv\text{N}$ 의 삼중결합이 크게 약해졌음을 알았다. 그리고 이 공명효과는 용질-용매 상호작용의 최대 이동값 7.6 cm^{-1} 보다 3배 가량 더 낮은 파수쪽으로 이동하였다.

Table 2는 DMSO와 사염화탄소 혼합용매에서 아세토니트릴과 벤조니트릴에 대해, 몰% 비율을 바

꾸어 가면서 라만 스펙트럼 이동을 관찰한 결과이다. 각각의 $C\equiv N$ 기는 $(CH_3)_2SO/CCl_4$ 의 몰%가 증가함에 따라 $\nu_{C\equiv N}$ 파수는 0~100%까지 벤조니트릴에서는 3.1 cm^{-1} , 아세토니트릴에서는 6.0 cm^{-1} 감소하였다. Table 2의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 2개의 그래프를 비교하면, 기울기는 모두 직선이고, 대략 25~85% $(CH_3)_2SO/CCl_4$ 의 몰% 비율의 범위에서 서로 평행한데, 이 용액이 25몰% 이하에서는 직선에서 조금 벗어나는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 0%(순수한 CCl_4 용매)에서는 니트릴과 쌍극자 상호작용이 거의 없으나 DMSO의 몰%가 증가할수록 DMSO와 니트릴 사이에 더 많은 쌍극자-쌍극자 상호작용을 하기 때문이라고 생각할 수

있다.

Table 3에서 보여주고 있는 자료들은 아세토니트릴의 수소원자에 클로로포름의 염소원자간에 상호작용하는 힘은 작으나 그 수가 세 곳으로 많으므로 아세토니트릴의 니트릴기의 질소원자와 클로로포름의 수소 원자와의 상호작용보다 더 센 상호작용을 나타낸다. 따라서, $\nu_{C\equiv N}$ 파수가 높은 파수쪽으로 이동된다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 Fig. 6으로 나타내었다. 또한 벤조니트릴보다 아세토니트릴이

Table 3. A comparison of $\nu_{C\equiv N}$ for 10% nitrile in chloroform and/or carbon tetrachloride solution.

Mole % DMSO/ CCl_4	(A) Benzonitrile (cm^{-1})	(B) Acetonitrile (cm^{-1})	(B-A) Δcm^{-1}
0.0	2229.2	2253.3	23.9
11.9	2229.24	2253.68	24.44
23.3	2229.46	2254.18	24.72
44.6	2229.48	2254.30	24.82
64.7	2229.52	2254.40	24.88
83.3	2229.58	2254.44	24.86
100.0	2229.6	2254.3	24.9
Δcm^{-1}	0.4	1.0	

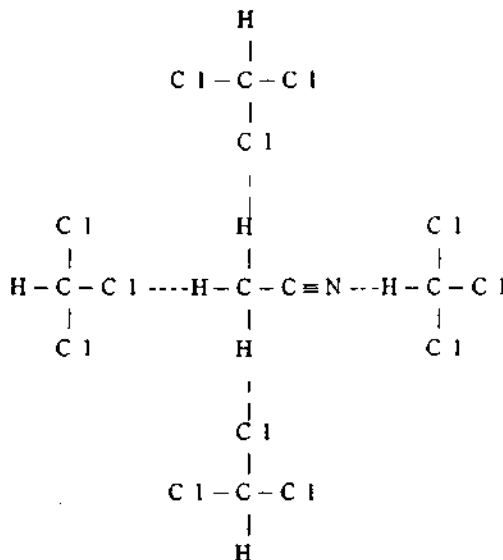


Fig. 6. The interaction of acetonitrile and $CHCl_3/CCl_4$.

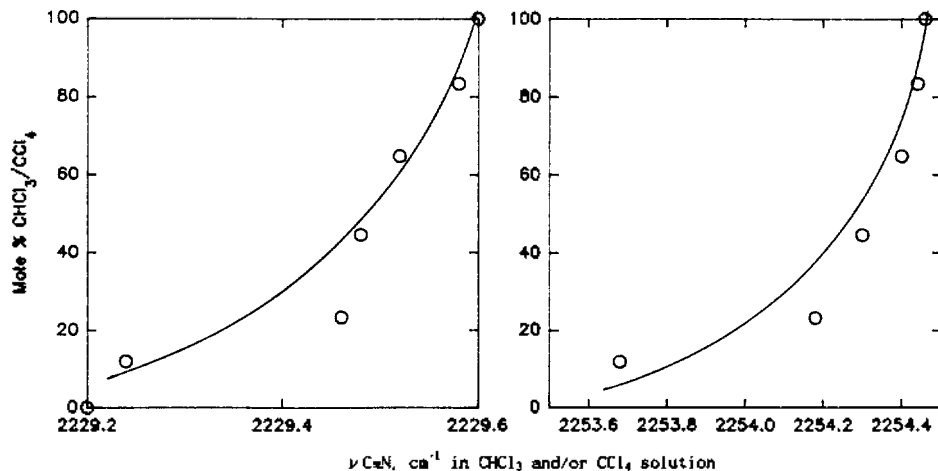


Fig. 7. A plot of $\nu_{C\equiv N}$ for (A) Benzonitrile and (B) Acetonitrile in $CHCl_3$ and and/or CCl_4 solution vs. the mole percent in $CHCl_3/CCl_4$.

Table 4. $\nu_{C=N}$ for volume percent(%) of acetonitrile in H₂O solution

Volume %	Acetonitrile (cm ⁻¹)
10	2257.7
20	2257.3
40	2255.4
60	2253.8
80	2252.1
90	2251.2
100	2250.1
Δ cm	7.6

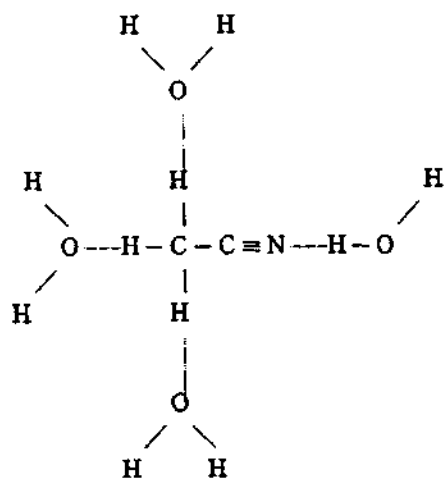


Fig. 8. The interaction of acetonitrile and H₂O.

클로로포름의 농도 증가에 따라 두 배 정도 더 강하게 상호작용함을 Table 3에서 알 수 있다. Table 2와 3을 비교해 보면 혼합용매 DMSO/CCl₄의 몰% 증가에 대한 니트릴들의 $\nu_{C=N}$ 에 대한 낮은 이동값이 CHCl₃/CCl₄보다 6배 가량 더 컸다. 이것으로 니트릴과 DMSO의 상호작용이 CHCl₃보다 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 CHCl₃/CCl₄ 혼합용매에서 CHCl₃ 몰% 변화에 대한 벤조니트릴과 아세토니트릴의 $\nu_{C=N}$ 을 나타내었다. Fig. 7에서 (a)는 2229.2 cm⁻¹에서 2229.8 cm⁻¹내에 있는 벤조니트릴에 대한 $\nu_{C=N}$ 이동을 나타내며, (b)는 2253.5 cm⁻¹에서 2254 cm⁻¹내에 있는 것은 아세토니트릴에 대한 $\nu_{C=N}$ 의 이동을 나타낸다. 이러한 현상에 대한 수소결합의 영향을 보기 위하여, Table 4에 물 용매하에서 아세토니트릴의 부피%

Table 5. A comparison of $\nu_{C=N}$ for volume percent(%) of acetonitrile and benzonitrile in carbon tetrachloride

Volume %	(A)	(B)	(B-A) Δ cm ⁻¹
	Benzonitrile (cm ⁻¹)	Acetonitrile (cm ⁻¹)	
10	2229.2	2253.3	24.1
20	2228.6	2252.2	23.6
40	2227.7	2251.0	23.3
60	2227.5	2250.5	23.0
80	2227.3	2250.3	23.0
90	2227.3	2250.3	23.0
Δ cm ⁻¹	1.9	3.0	

0에서 90%로 증가함에 따라 $\nu_{C=N}$ 값이 7.6 cm⁻¹ 정도 높은 파수쪽으로 이동한다는 것을 보여준다. 이것은 물과 아세토니트릴과의 약한 수소결합에 기인한 것으로 예측할 수 있으며 가능한 모델을 Fig. 8에 나타내었다. 또한 물과 아세토니트릴의 수소결합이 $\nu_{C=N}$ 을 낮은 파수쪽으로 이동시킨다는 예측과는 반대 결과였고 앞으로 더 많은 실험이 요구되는 결과이다.

Table 5는 수소결합을 할 수 없는 사염화탄소 용매하에서 아세토니트릴과 벤조니트릴의 부피%에 대한 $\nu_{C=N}$ 의 비교를 나타낸다. Table 5에서 부피%가 증가할수록 $\nu_{C=N}$ 값이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 그 이유는 아세토니트릴과 벤조니트릴이 각각의 C≡N기 사이에 쌍극자 상호작용 때문이다. 여기에서, 메틸기와 케닐기는 전자를 밀어주는 기이므로 각각의 쌍극자 상호작용에 의한 이합체가 가능하다. 아세토니트릴과 벤조니트릴에 대한 파수 이동은 1.9와 3.0 cm⁻¹로 낮은 파수쪽으로 이동하고 이것은 농도 증가와 더불어 이합체의 수가 증가하였다고 볼 수 있다. 그리고, 벤조니트릴이 아세토니트릴보다 적게 낮은 파수쪽으로 이동한 것은 쌍극자 상호작용 이외에 공명효과가 더 존재하기 때문이라고 생각할 수 있다.

아세토니트릴과 수소결합이 불가능한 CCl₄를 10~90 부피%까지 증가시켰을 때 $\nu_{C=N}$ 은 2250.3 cm⁻¹에서 2253.3 cm⁻¹로 3 cm⁻¹만큼 높은 파수쪽으로 이동하였으나 수소결합이 가능한 물을 10~90 부피%까지 증가시켰을 때는 2251.2 cm⁻¹에서 2257.7

cm^{-1} 로 6.5 cm^{-1} 이동하였으며 CCl_4 경우보다 약 2 배인 3.5 cm^{-1} 밖에 차이가 나지 않았다. 예상 밖으로 수소결합의 영향이 작으며 니트릴과 용매의 수소결합 이외에 정량적인 상호작용들은 더 많은 연구들이 요구된다.

결 론

용매변화에 따른 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 의 파수변화는 7.6 cm^{-1} 였으나 세널기 치환효과는 23.7 cm^{-1} 였으며 공명효과가 용매효과보다 니트릴 화합물에서 약 3배 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 여러가지 용매에서 니트릴들의 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 값 변화와 용매의 AN값 사이에 일 반적 상관관계는 적었으며 DMSO 용매에서 가장 크게 벗어났다. 이것은 AN값 하나만으로 용질-용매 상호작용을 설명하기는 어려웠다. 혼합용매에서 DMSO/ CCl_4 의 몰% 증가에 따른 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 의 낮은 파수로 이동한 값은 $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 보다 약 6배 더 크게 나타났다. 아세토니트릴에 물을 0~90 부피 %까지 변화시켰을 때 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 값은 7.6 cm^{-1} 높은 파수로 이동하였다. 아세토니트릴과 수소결합이 불가능한 CCl_4 용매를 10에서 90 부피 %로 증가시켰을 때 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 은 약 3 cm^{-1} 높은 파수로 이동하였다. 수소결합이 가능한 물을 같은 비의 10~90 부피 %로 증가시켰을 때는 6.5 cm^{-1} 높은 파수로 이동하여 수

소결합을 하는 물에서 3.5 cm^{-1} 더 크게 이동하였다. 니트릴의 여러가지 용매에서 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 의 변화는 수소결합, 수소결합 이외의 용질-용매 상호작용, 용질간의 이합체 생성, 공명효과 등이 복합되어 있으며 각각의 정량적 크기는 더 많은 실험자료가 요구된다.

인 용 문 헌

1. Gao, P.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5040.
2. Bewick, A.; Pons, S.; In *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Eds.; Heyden: London, 1985.
3. Kordesch, M. E.; Stenzel, W.; Conrad, H. *Surf. Sci.* **1987**, *186*, 601 and references therein.
4. Nyquist, R. A. *Appl. Spectroscopy*. **1989**, *43*, 981.
5. Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Yurga, L. *Appl. Spectroscopy*. **1989**, *43*, 983.
6. Nyquist, R. A. *Appl. Spectroscopy*. **1987**, *41*, 904.
7. Nyquist, R. A. *Correlations Between IR and NMR Data; The Carbonyl Group* (Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1986).
8. Dollish, F. R.; Fateley, W. G.; Bentley, F. F. *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*; Wiley: New York, 1974; p 156~157.
9. Nyquist, R. A. *Appl. Spectroscopy*. **1990**, *44*, 1405.
10. Nyquist, R. A.; Kirchner, T. M.; Fouchea, H. A. *Appl. Spectroscopy*. **1989**, *43*, 1053.