

분광학이란?

사용 목적이나 사용자에 따라 다르게 정의되지만 유기 화학에 있어 분광학은 빛을 이용하여 분자의 구조를 알아내는 기술을 통칭한다.

분광학의 목적

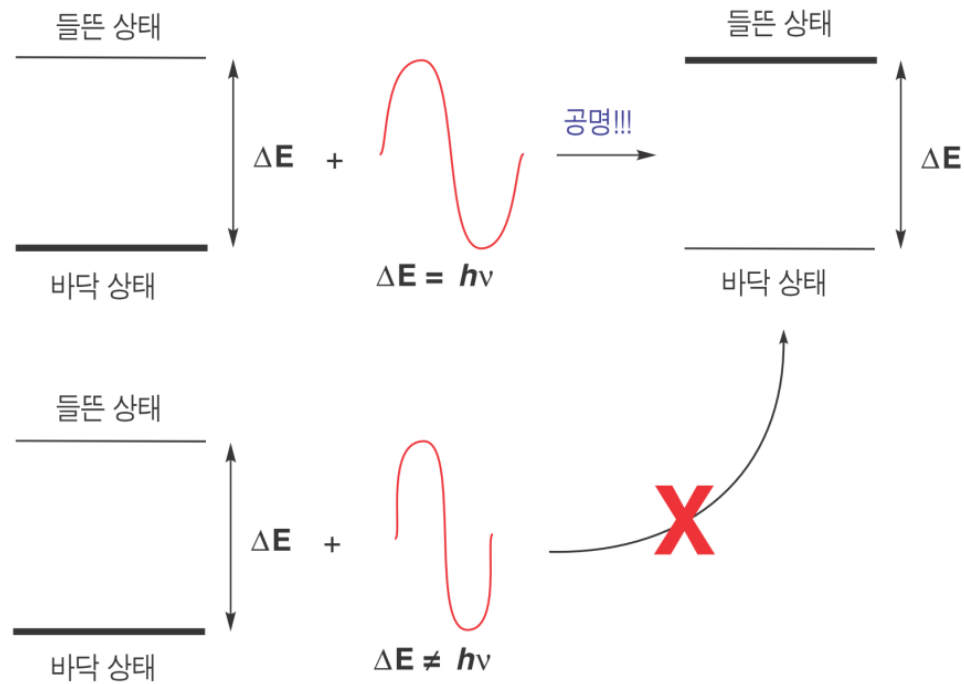
- 미지 화합물의 구조 결정
- 예상되는 반응 생성물의 구조 증명

예를 들어 여러 가지 분광학적 방법을 동원하여 아래와 같은 반응을 통해 얻어지는 예상 생성물의 구조를 결정할 수 있다.



양자 역학에 따르면

1. 분자가 가질 수 있는 에너지 상태는 양자화되어 있다.
2. 각 에너지 상태를 오고 가는 전이(transition)는 선택 규칙(selection rule)을 따른다.
3. 분자에 입사되는 빛(radiation)이 분자가 가질 수 있는 어떤 두 에너지 차이(ΔE)와 같고 선택 규칙에 위배되지 않는다면 분자는 그 빛을 흡수(absorption)할 수 있다.

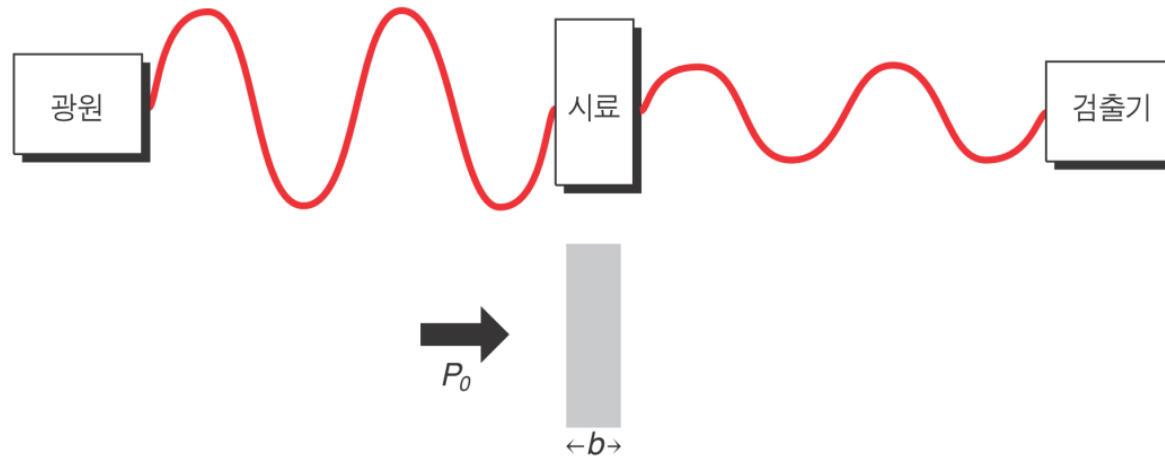


모든 분자는 양자역학적 규칙에 따라 적당한 빛을 흡수할 수 있다.

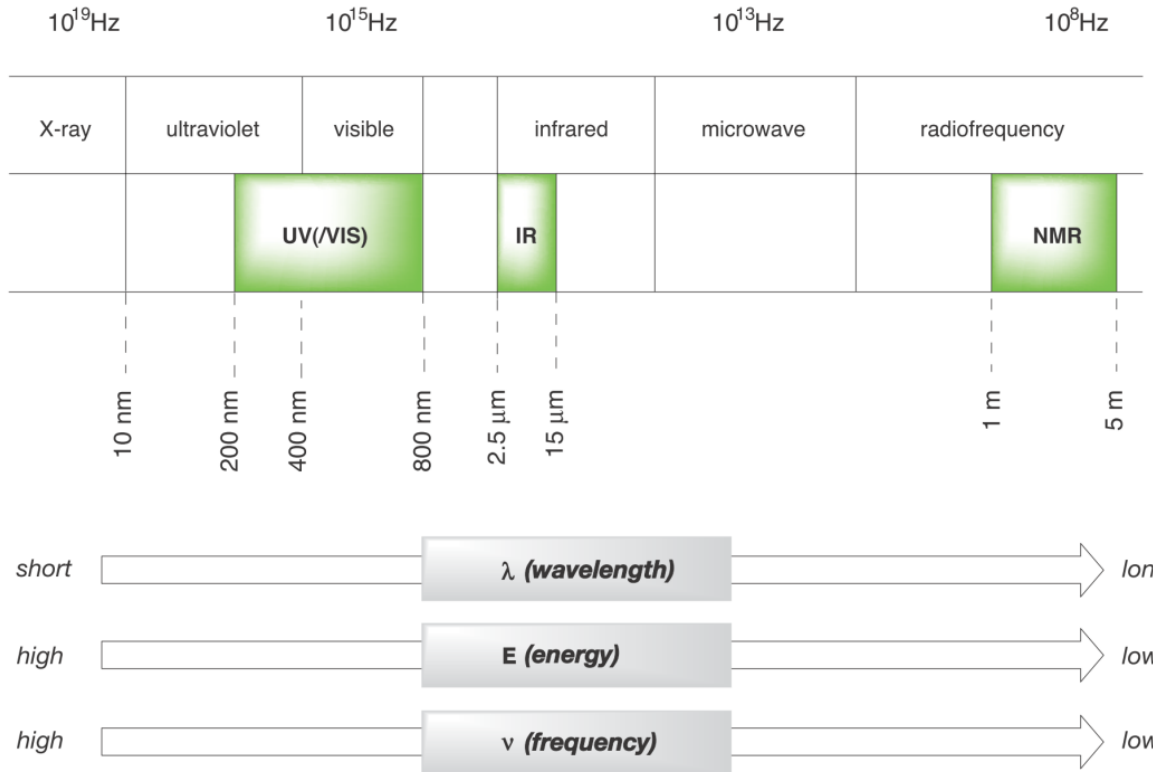
Energy is related to frequency $E = h \nu$

Energy is related to wavelength $E = hc / \lambda$

High energy = High frequency = short wavelength



따라서, 적당한 에너지(파장 또는 주파수)를 갖는 빛을 분자에 쏘어주면 분자는 그 빛을 흡수할 수 있으며 어떤 파장에 대해 어떤 빛이 흡수되는지를 알 수 있도록 나타낸 그림을 흡수 스펙트럼이라 한다.



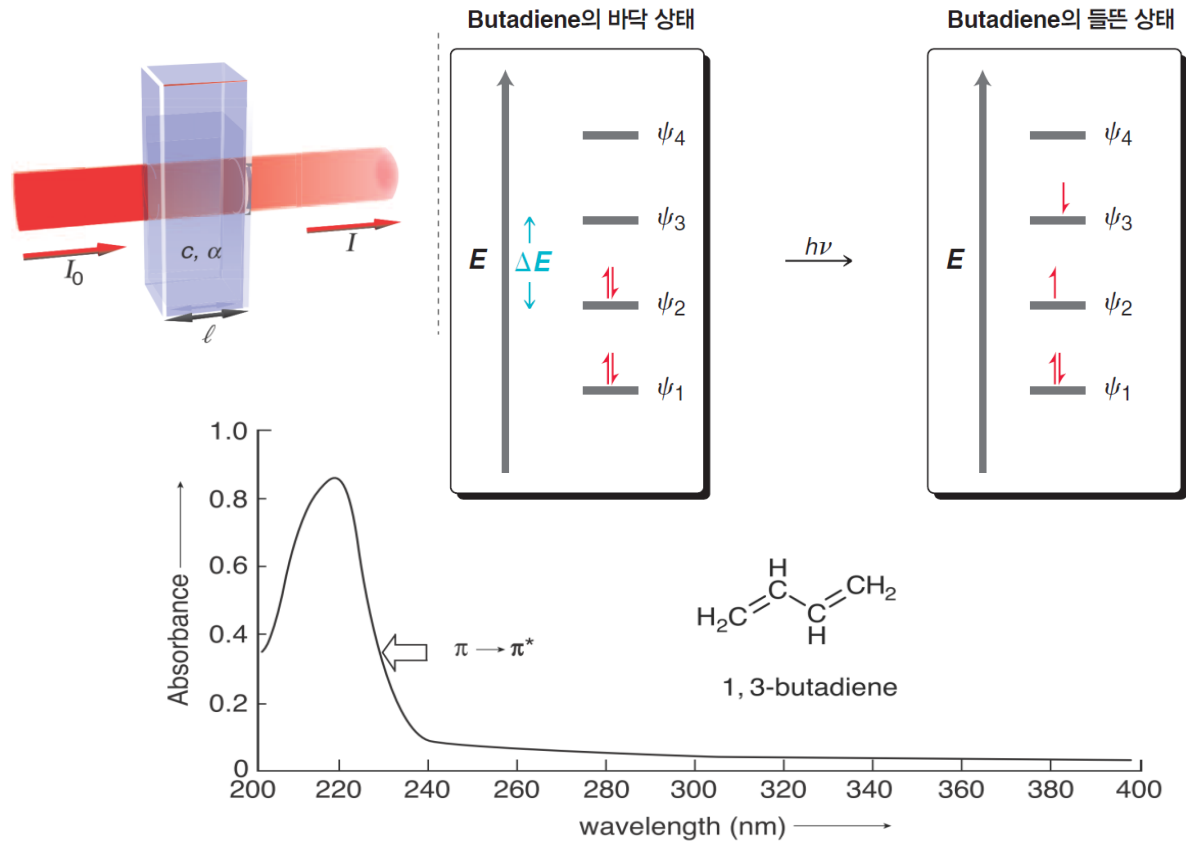
높은 에너지 = 높은 주파수 = 짧은 파장

- 어떤 화합물의 스펙트럼을 얻기 위해서는 빛의 파장을 바꿔가면서 그 화합물이 어떤 파장 영역의 빛을 흡수하는지 조사해야 한다.
- 사용되는 빛의 파장에 따라 사용하는 측정 기기가 다르기 때문에 얻을 수 있는 스펙트럼의 종류가 다르다.

분광학의 역사

- 1930's : 자외선 분광학[Ultraviolet (UV) spectroscopy]
 공존제이션된 화합물의 발색단(chromophore)의 확인
- 1940's : 적외선 분광학[Infrared (IR) spectroscopy]
 작용기의 확인
- 1950's : 질량 분석법 [Mass spectrometry] (MS)
 분자량과 분자식 확인, 약간의 구조적인 정보 확인
- 1960's : 핵자기 공명 분광법(Nuclear magnetic resonance spectroscopy)
 분자 골격, 입체 화학, 탄소 결합 간의 상호 관계 등.

자외선 분광법



- 1) 콘쥬게이션된 화합물은 UV 영역의 빛을 흡수할 수 있다.
- 2) HOMO를 채우고 있는 전자는 빛을 흡수하여 LUMO로 전이될 수 있다.
- 3) 유기 화학에서는 200~400 nm 의 파장에 해당하는 UV 영역이 많이 사용된다.
- 4) 위 UV 영역에 해당하는 빛을 이용하여 파장(x 축)과 흡광도(y 축) 관계를 나타낼 수 있으며 어떤 용매에 녹아 있는 특정 화합물에 대한 흡광도(A)는 일정한 파장에서 용액의 농도에 비례한다.

Beer의 법칙: $A = \epsilon bc$

“ ϵ ” 몰 흡광 계수 또는 extinction coefficient라 한다.

“b” 빛이 시료를 통과하는 길이(cm)

“c” 용액의 농도 (mol/L)

흡광도 $A = \log_{10}(I_0/I)$

I_0 = 입사하는 빛의 세기

I = 투과된 빛의 세기

투과율 $T = I/I_0$ 이므로 $A = -\log_{10} T$

5) A, ϵ , 및 l /를 알고 있을 때 시료의 농도를 결정하기 위해 (사용한다). $c = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$

Q. 경로 길이가 1.00 cm인 셀에서, 325 nm에서 흡수도 $A = 0.735$ 인 시료에서 비타민 A의 농도를 계산하시오. 순수한 비타민 A는 최대 흡수파장($\lambda_{\max}$) = 325 ($\epsilon = 50,100$)이다.

$\epsilon = 50,100 = 5.01 \times 10^4$ L/mol.cm

$l = 1.00$ cm

$A = 0.735$

$$c = \frac{A}{\epsilon \times l} = \frac{0.735}{5.01 \times 10^4 \text{ L / mol.cm} \times 1.00 \text{ cm}} = 1.47 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Q. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene의 몰흡광 계수는 $13,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이다. 흡광도가 1.6이기 위해서는 이 다이엔의 메탄올 용액의 농도가 얼마이어야 하는가? 경로 길이는 1.00 cm이라고 가정하라. 농도를 단위를 계산하라.

(a) mol/L

(b) mg/mL

예제 20.5 ▶ | Beer 법칙

2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene의 몰흡광 계수는 $13,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이다. 흡광도가 1.6이기 위해서는 이 다이엔의 메탄올 용액의 농도가 얼마이어야 하는가? 경로 길이는 1.00 cm이라고 가정하라. 농도를 단위를 계산하라.

(a) mol/L

(b) mg/mL

➡ **해답**

농도에 대한 Beer-Lambert식을 풀고 길이, 흡광도, 몰흡광 계수에 대한 적당한 값을 치환하라.

$$(a) \quad c = \frac{A}{l \times \epsilon} = \frac{1.6}{1.00 \text{ cm} \times 13,100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} = 1.22 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(b) 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene의 분자량이 110 g/mol이다. 시료의 농도(mg/mL)는 아래와 같다.

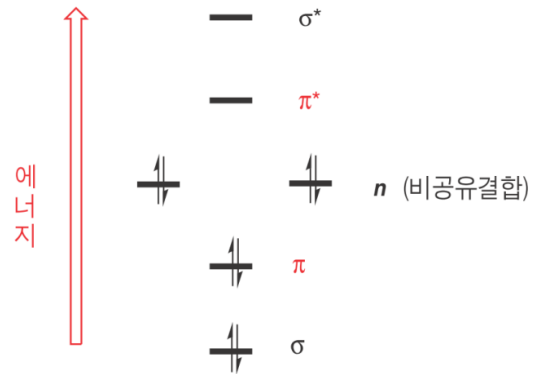
6) 자외선에 의한 전자 전이의 일반적인 특징

$n \rightarrow \pi^*$ 전이

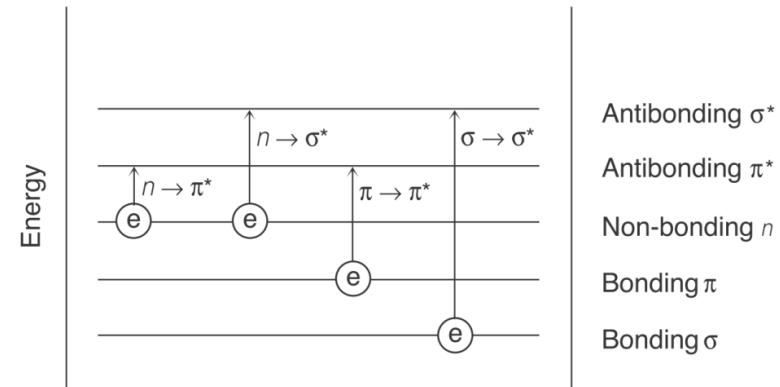
가장 낮은 에너지 전이에 해당하며 양자역학적으로 허용되지 않는 전이이기 때문에 매우 약한 흡수 봉우리를 보인다.

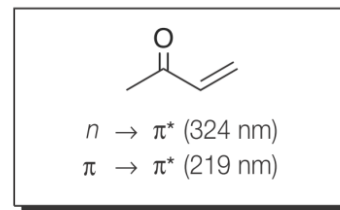
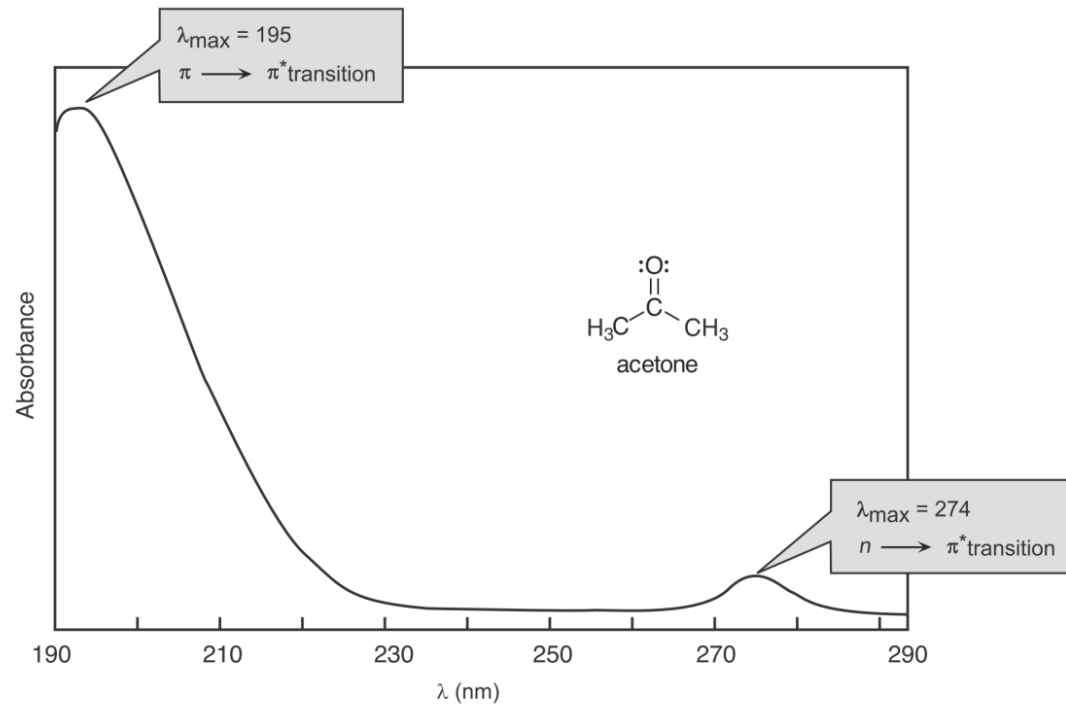
$\pi \rightarrow \pi^*$ 전이

자외선 분광에서 가장 잘 일어나는 에너지 전이에 해당하며 양자역학적으로 허용되는 전이이기 때문에 매우 강한 흡수 봉우리를 보인다.



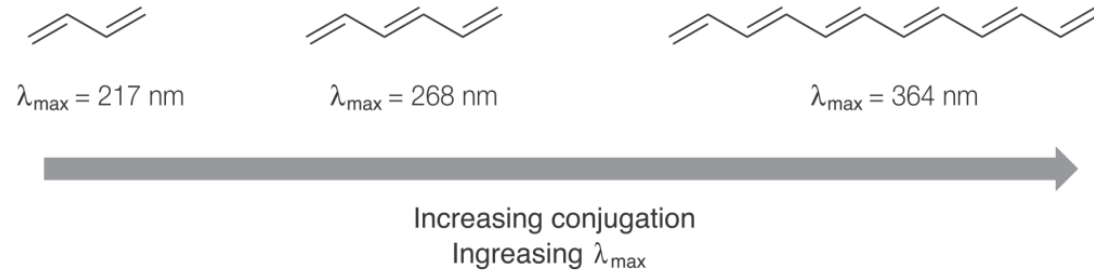
아세톤의 카보닐 그룹의 분자궤도 함수



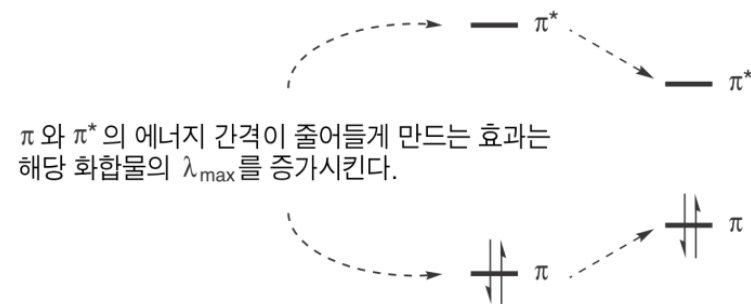


7) UV 스펙트럼의 해석: 콘쥬게이션 효과

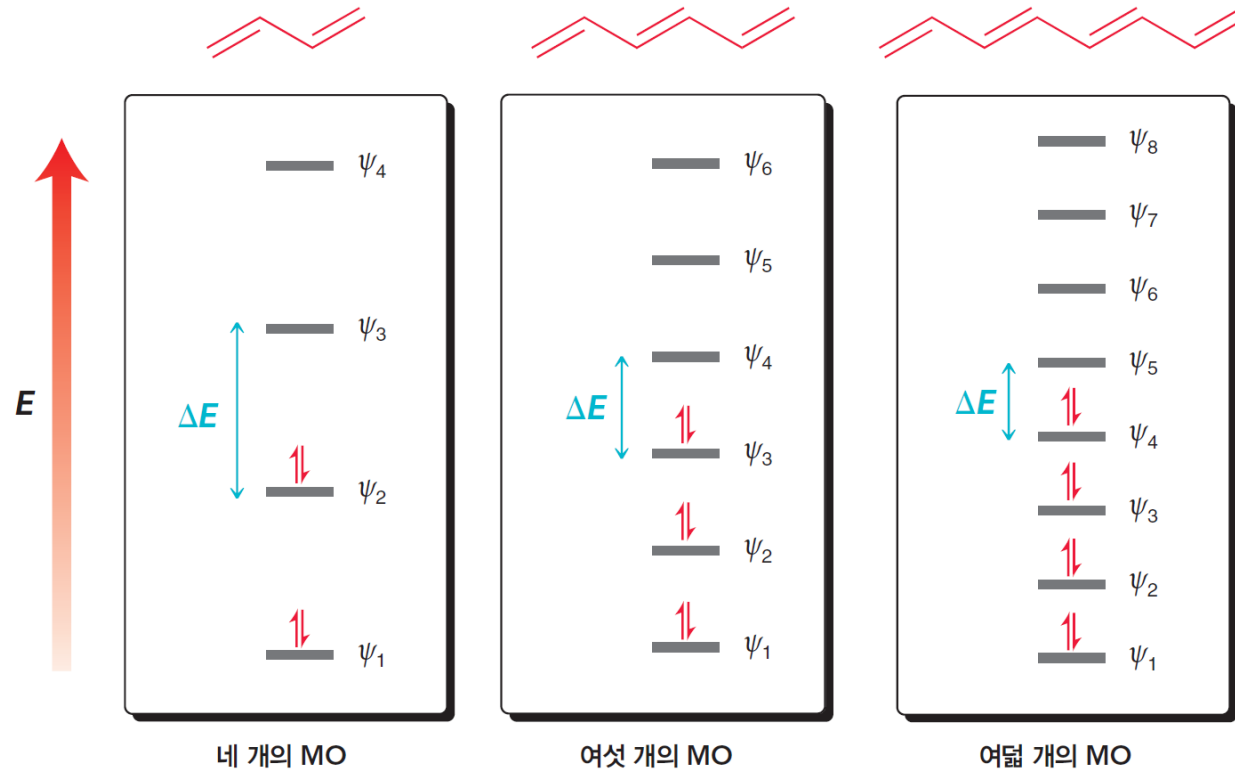
- $\lambda_{\max}$: 화합물의 UV 흡광도가 최대값을 갖는 파장
- HOMO와 LUMO의 에너지 차이는 콘쥬게이션된 길이가 길어질수록 작아진다.
(particle in a box와 같은 원리)

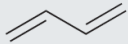
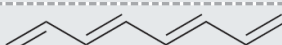


- $\lambda_{\max}$ 는 콘쥬게이션이 길어지거나 sp^2 탄소에 치환기가 많을 수록 증가한다.

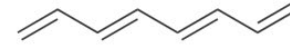
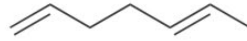
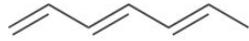
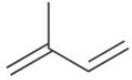


➤ Butadiene, hexatriene, octatetraene의 MO들 비교

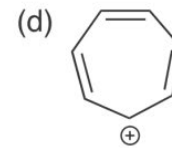
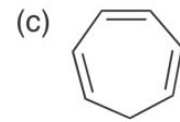
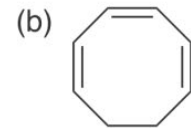
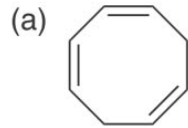


간단한 다이엔, 트라이엔 및 테트라엔의 최대 흡수 파장	
화합물	λ_{max}
	217 nm
	258 nm
	290 nm

Q1) 다음 화합물의 자외선 분광 스펙트럼에서 $\lambda_{\max}$ 가 가장 짧은 것은?

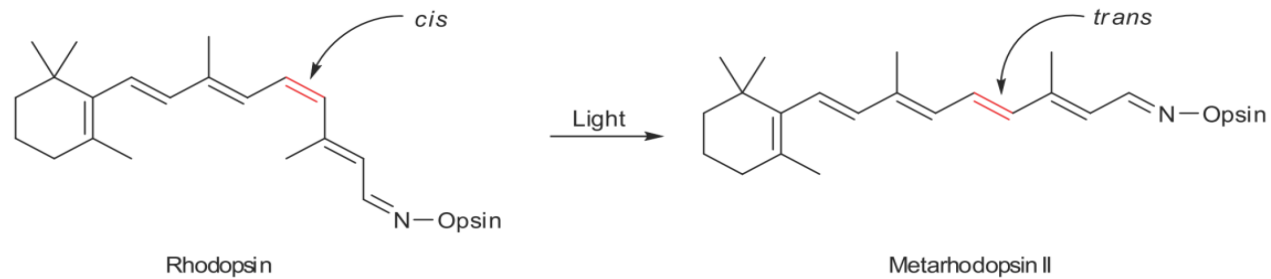
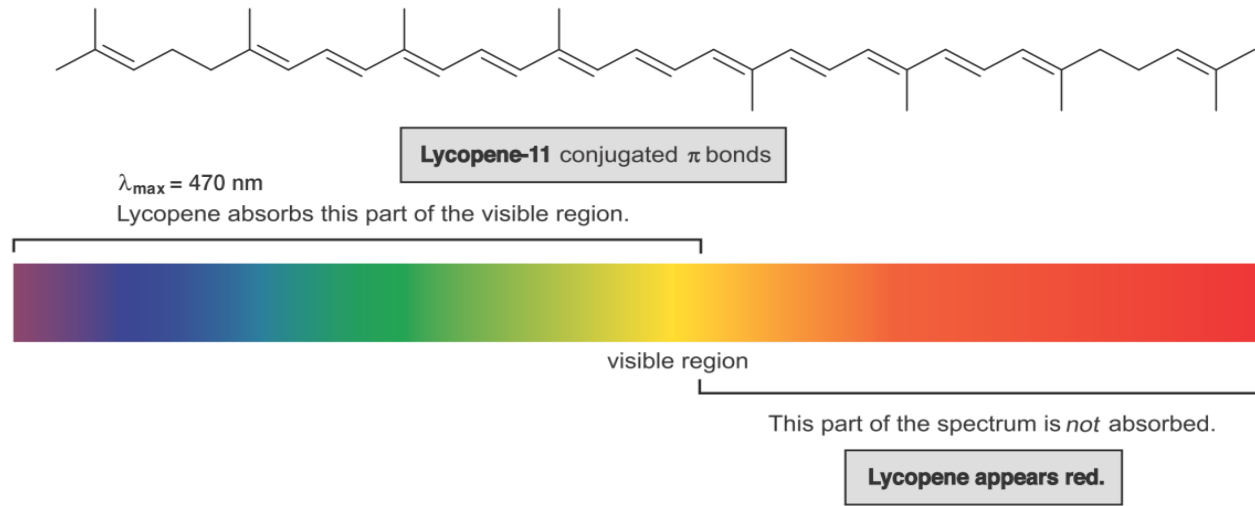


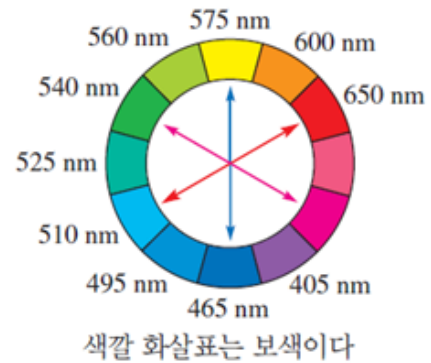
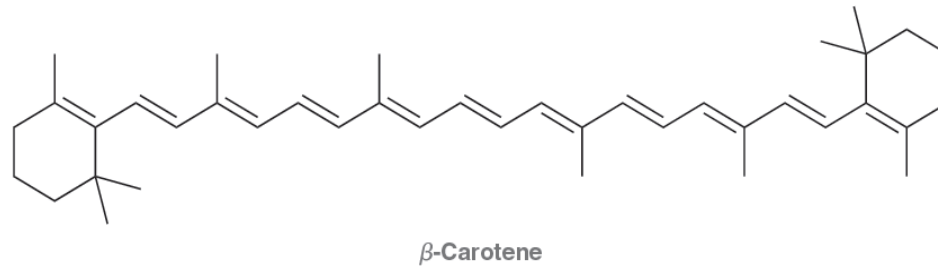
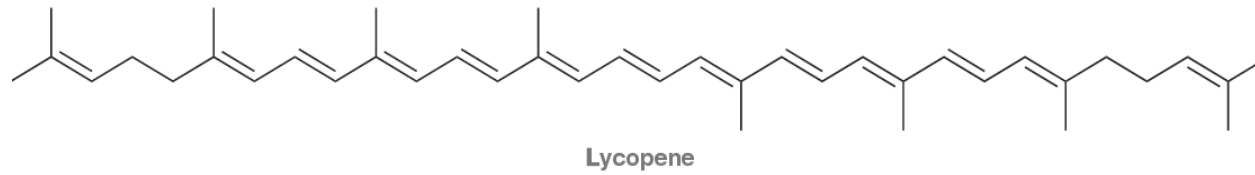
Q2) 다음 화합물의 자외선 분광 스펙트럼에서 $\lambda_{\max}$ 가 가장 긴 것은?



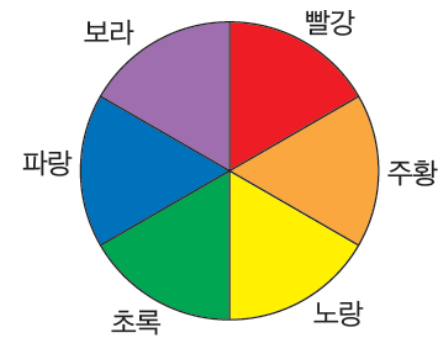
시각 화학(Chemistry of Vision)

- 가시광선 영역은 400~800 nm의 파장에 해당하는 빛이다.
- UV 영역의 빛을 흡수할 수 있는 분자에서 콘จู게이션이 더 길어지면 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있다.





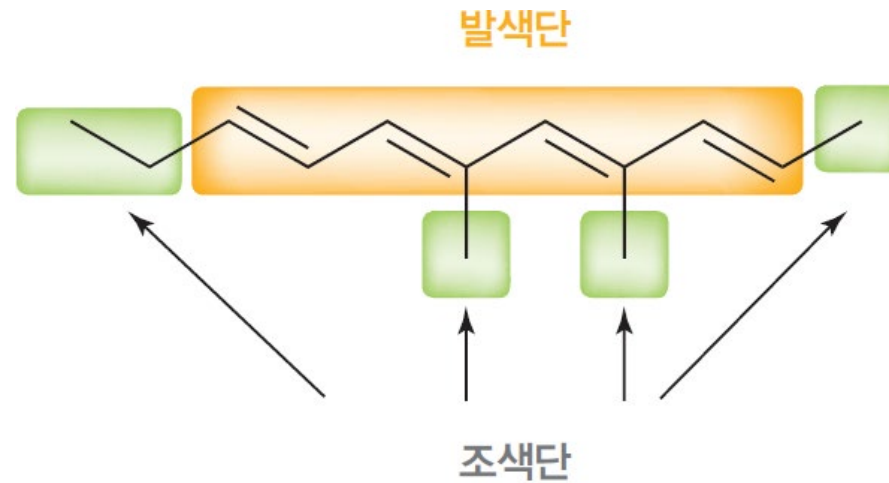
색생환(color wheel)에서의 보색.



보색의 쌍을 보여주는 색상환.

Woodward-Fieser 규칙

흡수에 관련된 분자내의 영역(공액계이성된 π 계)을 발색단(chromophore)이라고 부르며, 이 발색단에 연결된 원자단들을 조색단(auxochrome)이라고 부른다.



콘쥬게이션된 π 계의 $\lambda_{\max}$ 를 예측하기 위한 Woodward-Fieser 규칙			
기대하는 특징 구조	$\lambda_{\max}$	예	계산
콘쥬게이션된 다이엔	기본값 = 217		217 nm
추가적인 이중 결합	+30	두 개의 추가된 이중 결합	기본: 217 $+ 2 \times 30$ 277 nm (관찰값 = 290 nm)
알킬기 조색단	+5	세 개의 알킬기가 연결된 발색단	기본: 217 $+ 3 \times 5$ 232 nm (관찰값 = 232 nm)
고리밖 이중 결합 (한쪽 바이닐 위치는 고리의 한 부분이면서 다른 바이닐 위치는 고리밖에 있는 이중 결합)	+5	고리밖	기본: 217 $+ 2 \times 5$ 알킬기 $+ 5$ 고리밖 이중 결합 232 nm (관찰값 = 230 nm)
Homoannular 다이엔—두 이중 결합이 모두 고리안에 들어있어 다이엔이 s-시스 배열로 묶여 있는 다이엔	+39		기본: 217 $+ 4 \times 5$ 알킬기 $+ 39$ homoannular 다이엔 276 nm (관찰값 = 269 nm)

Woodward-Fieser 규칙을 이용한 $\lambda_{\max}$ 예측하기

