

^{13}C NMR 화학 Shift 측정에 미치는 TMS 의 거동

염 정 록

중앙대학교 약학대학

(Received May 26, 1989)

The Effect of Internal Tetramethylsilane Reference in Determination of ^{13}C NMR Chemical Shifts

Jeong-Rok Youm

College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

Abstract— A method is presented for calculating the ^{13}C chemical shifts produced in liquid solution by referenced relative to RF frequency. The method is useful to get the real variations of chemical shifts in magnetic field by eliminating the affects of the variation of a reference substance.

Keywords □ ^{13}C NMR, internal reference, TMS, solvent effect

어느 분자의 NMR 스펙트럼을 측정한다고 할 때 그 NMR 스펙트럼은 그 분자가 처해있는 환경의 지배를 받는다. 이를테면 측정에 사용한 용매의 종류, 농도 또는 온도 등이 달라지게 되면 스펙트럼상의 peak 위치도 변화하게 된다. 이 때 변화된 양을 정확하게 측정하고자 할 때 무엇보다도 강조되어야 할 것은 기준의 선정에 있다고 볼 수 있다.

일반적으로 가장 보편적으로 쓰이는 NMR 화학 Shift 의 기준물질은 TMS 인데 그 까닭은 TMS 의 peak 가 대부분의 물질보다 고자장에서 나타나며, 무극성인데다가 등방성이고 또 비등점이 낮아서 시료를 회수하기 쉽다는 등의 장점을 갖췄기 때문이다.

한편 용매효과¹⁾를 측정하고자 할 때에는 대체로 두가지의 측정방법을 사용하는데 하나는 기준물질을 측정시료와 접촉하지 않도록 capillary 등에 넣어서 측정하는 방법이고 또 하나는 측정시료와 함께 섞어서 측정하는 방법이다. 전자는 체적자화율(bulk magnetic susceptibility)을 보정해야 하는 난점이 있고, 후자는 측정시료와 기준물질의 상호작용을 배제할 수 없다는 것이 문제가 된다.

Hitachi R900 NMR Spectrometer 는 SPD (single phase detector) 방식을 채택한 장치로서 RF frequency 가 고자장쪽으로 설정되어 있는데 NMR 스펙트럼을 측정하고 나서 기준 peak 를 지정하지 않으면 RF frequency 를 기준으로하여, 즉 가장 오른쪽을 기준으로하여 스펙트럼상의 peak 들의 화학 Shift 를 계산하도록 되어 있다.²⁾ 따라서 자장이 drift 하지않고 안정하다면 연속적으로 서로 다른 용매 중에서 또는 농도가 다른 시료를 측정하여 그것들이 NMR 스펙트럼상에서 어떻게 변화하는가를 직접 비교할 수 있다.

저자는 이와 같은 점에 착안하여 TMS 에 비교적 영향을 크게 미치면서 환탄소별 peak 가 확실히 구분되는 니트로벤젠을 택하여, 등방성이며 무극성인 사염화탄소로 희석하였을 때 각 농도별로 니트로벤젠, TMS 및 사염화탄소의 각 탄소핵들이 어떻게 거동하는가를 검토하였다.

실험방법

니트로벤젠은 東京化成의 시판 최순품을 사용하였

고 사염화탄소는 東京化成의 NMR 용을, 그리고 TMS는 E. Merck 제를 사용하였다. 측정용 시료는 니트로벤젠 18.0ml에 TMS를 넣어 정확히 20.0ml로 하여 이것을 A액(니트로벤젠 농도: 90v/v%)으로 하고, 이 A액을 일정량씩 취하여 사염화탄소로 희석하여 각각 B~G액(니트로벤젠 농도: 72, 60, 45, 36, 18 및 9v/v%)을 만들었다.

^{13}C NMR 스펙트럼의 측정은 Hitachi R900 FT 고분해능 NMR Spectrometer (22.6 MHz, HITAC 1011 minicomputer 부속)와 8mm O.D 시료관을 사용하여 complete proton decoupling 법으로 측정하였다. 그리고 JOB PN에 의해 화학 Shift를 계산할 때는 기준 peak 지정을 생략하므로서 가장 오른쪽 끝 즉 RF frequency가 기준이 되어 화학 Shift를 계산하도록 하였다. 기타 측정조건은 다음과 같다.

spectral range : 200 ppm
 data points : 16 K
 pulse interval : 20 sec
 pulse width : 10 μ sec
 temperature : 35°C
 field lock : ^{19}F external lock
 RF frequency : 12650 Hz

결과 및 토론

니트로벤젠과 TMS가 9:1(용량비)로 들어있는 용액(A액) 및 사염화탄소로 희석하여 각 농도로 만든 시료용액(B~G액)을 실험방법에 명시한 방법으로 ^{13}C NMR 스펙트럼을 측정한 결과는 Table I과 같다.

자장의 안정성은 처음에 A액을 측정하고, 연속하여 B~G액을 측정하고나서 다시 A액을 측정하였을 때까지 약 8시간이 소요되었으나 처음 측정치와 마지막 측정치 사이에 변동이 없는 것으로 보아 상당히 양호한 것을 알 수 있다. Table II는 자장의 안정성을 재차 확인할경우 니트로벤젠을 제외한 TMS와 사염화탄소간의 상호작용을 알아보기 위해 TMS와 사염화탄소를 각 농도로 만들어 측정한 결과이다.

Fig.1은 Table I의 내용을 알아보기 쉽도록 그

Table I— ^{13}C NMR chemical shifts of nitrobenzene in various concentrations.

sample (% v/v)	<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	CCl_4	TMS
A(90)	169.39	144.48	150.65	155.96	—	20.88
B(72)	169.59	144.66	150.78	156.08	117.57	21.24
C(60)	169.71	144.81	150.90	156.14	117.69	21.48
D(45)	169.80	144.90	150.92	156.14	117.81	21.66
E(36)	169.95	144.99	150.98	156.14	117.90	21.81
F(18)	170.13	145.14	151.02	156.05	118.02	22.05
G(9)	170.37	145.23	150.98	155.90	118.08	22.16

Table II— ^{13}C NMR chemical shifts of CCl_4 and TMS in various concentrations.

TMS conc.	CCl_4	TMS
neat	—	19.50
2/3	116.19	19.95
1/3	116.38	20.34
1/6	116.50	20.55
2/15	116.53	20.58
2/50	116.58	20.64
2/250	116.61	20.73
0(CCl_4 neat)	116.68	—

린 것인데 니트로벤젠의 환탄소는 농도가 묽어짐에 따라 대체로 직선적으로 저자장 Shift 하고 있으며, 니트로기에 근접한 위치일수록 변동폭이 크다. *ipso* 위치의 환탄소는 A액과 G액간에 거의 1ppm에 가까운 차이를 보이고 있다. *Para* 위치의 탄소는 변동량은 적지만 농도가 더욱 묽어지면 오히려 고자장쪽으로 Shift 하는 특징적인 변화를 보인다. 한편 사염화탄소와 TMS도 니트로벤젠의 농도가 낮아짐에 따라 저자장 Shift를 하는데 무엇보다도 TMS의 변동량이 큰 것이 눈에 띈다(1.28 ppm).

Table I의 각 측정치에서 TMS의 측정치를 빼 값이 바로 TMS를 내부기준으로 하였을 때의 각 탄소핵의 화학 Shift에 해당한다. 그것을 plot한 것이 Fig.2인데 Fig.1과 비교하였을 때 완전히 반대되는 정보로 나타남을 볼 수 있다. 즉 자장 중에서의 실질적인 변동을 나타낸 Fig.1과 달리 겉보기

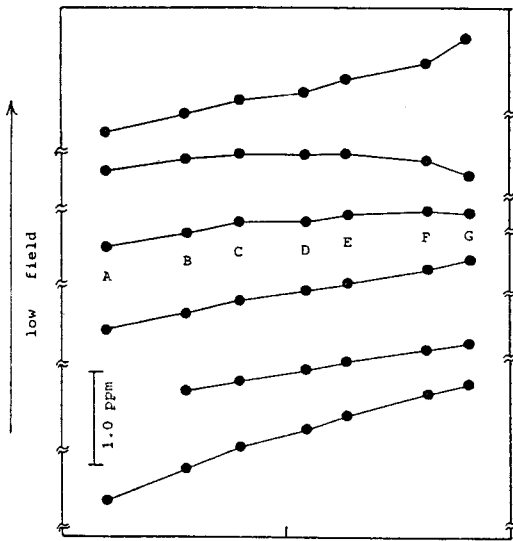


Fig. 1— Variations of ¹³C NMR Chemical Shifts of CCl₄ Solutions of nitrobenzene referenced relative to RF frequency.
 Top to Bottom: *ipso*, *para*, *meta* and *ortho* carbons of nitrobenzene, CCl₄, TMS
 nitrobenzene concentrations (v/v %) A: 90, B: 72, C:60, D: 45, E: 36, F: 18, G: 9.

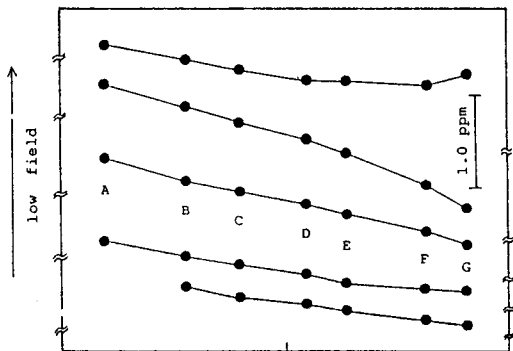


Fig. 2— Variations of ¹³C NMR Chemical shifts of CCl₄ solutions of nitrobenzene referenced relative to TMS.

에 농도가 묽어질수록 고자장쪽으로 Shift 한 것처럼 보이며 변동량의 순위도 역전되어 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 결국 실제로는 TMS가 농도에

따라 크게 변하였는데 그 TMS를 기준으로 하여 상대치로서 표현하였기 때문에 생긴 결과이다.

TMS는 방향족 용매인 니트로벤젠에 의해서 화학 Shift의 영향을 받겠지만³⁾ 안정하고 등방성인 시염화탄소에 의해서도 화학 Shift가 변동하는 것을 Table II를 보면 알 수 있다.

화학 Shift의 용매효과를 Buckingham 등⁴⁾은

$$\Delta\sigma = \sigma_b + \sigma_a + \sigma_w + \sigma_E$$

의식으로 나타냈는데, 여기서 σ_b 는 체적자화율, σ_a 는 용매분자의 자화율의 이방성효과, σ_w 는 용질과 용매분자간의 van der Waals 상호작용, σ_E 는 극성효과를 말한다. Fig.1의 각 농도간의 변동량에 있어서 구체적으로 위의 성분들이 얼마씩 관여되어 있는가를 밝히는 것이 중요하리라 생각되나 그에 앞서 실질적인 변동량을 정확히 알아내는 것도 여간 중요하지 않다는 생각이 든다. 따라서 용매 또는 농도 및 치환기 등에 의한 영향으로 화학 Shift가 어떻게 변동하는가를 정확히 측정하고자 할 때에는 기준물질의 선정에 특별한 주의를 기울여야하며, TMS를 내부기준물질로 사용했을 때는 이러한 점을 고려하여 측정치를 해석하여야 오류를 면할 수 있을 것이다.

문 헌

- 1) Bacon, M.R. and Maciel, G. E.: Solvent Effects on the Five Constants in Tetramethylsilane and Cyclohexane. *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2413 (1973).
- 2) Hitachi R900 NMR Spectrometer User's Manual.
- 3) Laszlo, P., Speert, A., Ottinger, R. and Reisse, J.: Reconsideration of the Internal Tetramethylsilane Reference Studies. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1732 (1968).
- 4) Buckingham, A.D., Schaefer, T. and Schneider, W.G.: Solvent Effects in Nuclear Magnetic Resonance Spectra. *J. Chem. Phys.*, **32**, 1227 (1960).