

핵자기공명분광법(NMR)을 이용한 고무 소재 원재료 분석 기법

세종대학교 화학과 최성신

목 차

1. 서론
2. 가리움 효과와 화학적 이동
3. 스핀-스핀 갈라짐
4. NMR 기기 구성
5. NMR 스펙트럼 해석과 분석 예
6. 참고문헌

1. 서론

핵자기공명분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)은 질량분석법(mass spectrometry, MS)과 적외선분광법(infrared spectroscopy, IR)과 더불어 분자의 구조를 규명하는 유용한 방법이다. NMR은 가황촉진제나 노화방지제 등 저분자량 고무 소재용 유기물 첨가제는 물론이고 고무의 미세 구조를 분석하는데도 유용한 방법이다. 여기서는 NMR의 기본 원리와 NMR 기기 구성 그리고 NMR 스펙트럼의 해석 방법 등을 기술하였으며, 몇 가지 고무 소재의 원재료(가황촉진제, 노화방지제, NR, SBR, BR 등)의 NMR 스펙트럼을 제시하여 실제 데이터를 해석하는데 도움을 주고자 하였다.

원자는 핵과 전자로 구성되어 있고, 핵은 양성자와 중성자로 구성되어 있다. 전자가 스핀을 가지는 것과 마찬가지로 핵의 양성자와 중성자도 스핀을 가진다. 자기장이 없는 상태에서 핵 스핀은 무작위로 배열된 상태이나, 외부에서 자기장을 걸어주면 핵 스핀은 외부 자기장과 동일한 방향이나 반대 방향으로 배향된다(그림 1). 이때 라디오파(radio frequency, RF)를 외부에서 가하면 이에 감응하는 핵 스핀은 에너지를 받아서 외부 자기장의 반대 방향으로 스핀 상태가 변화한다. 자기장 속에 놓인 화합물의 원자핵이 특정 주파수의 전자기파와 공명하는 현상을 핵자기공명(nuclear magnetic resonance)이라 하며, 이런 현상을 이용한 분석법을 핵자기

공명분광법(NMR)이라 한다.

그림 2에 외부 자기장에 놓인 핵의 위치 에너지를 나타내었다. 자기장이 없을 때의 위치 에너지는 '0'이다. 외부 자기장(B_0)에 놓인 핵의 위치 에너지는 식(1)과 같다.

$$E = -gmhB_0 / 2p \quad (1)$$

여기서 g 는 자기회전비율(magnetogyric ratio)이고, m 은 자기 양자수(+1/2 혹은 -1/2), h 는 플랑크 상수(Plank constant)이다. 낮은 에너지 상태에서는 $m = +1/2$ 이고 높은 에너지 상태에서는 $m = -1/2$ 이다. 따라서, $m = +1/2$ 일 때의 에너지는 $E_{+1/2} = -ghB_0/4p$ 이고, $m = -1/2$ 일 때의 에너지는 $E_{-1/2} = ghB_0/4p$ 이다. 높은 에너지와 낮은 에너지의 차이는 $DE = ghB_0/2p$ 이다. 따라서, 전자기 복사선을 흡수하거나 방출함으로써 전이가 일어나기 위한 공명 주파수는 $DE = ghB_0/2p = hn$ 를 만족하



최 성 신

1986 서울대학교 화학교육과(학사)
 1992 한국과학기술원(박사)
 1992 - 1993 한국표준과학연구원
 (박사후연구원)
 1993 - 2001 금호산업(주)(수석연구원)
 2002 - 2003 충남대학교(연구교수)
 2003 ~ 세종대학교(교수)

표 1. 주요 원소의 자기적 특성. 흡수 주파수는 ¹H의 흡수 주파수가 500 MHz인 자기장 세기 11.74 T인 경우를 가정한 것이다.

Nuclei	The number of unpaired protons	The number of unpaired neutrons	Net Spin	Magnetogyric ratio (MHz/T)	Isotopic abundance (%)	Absorption frequency (MHz)
¹ H	1	0	1/2	42.58	99.98	500
² H	1	1	1	6.54	0.02	76.8
¹³ C	0	1	1/2	10.71	1.07	20.1
¹⁴ N	1	1	1	3.08	99.63	36.2
¹⁹ F	1	0	1/2	40.08	100.00	470.5
²³ Na	1	2	3/2	11.27	100.00	132.3
³¹ P	1	0	1/2	17.25	100.00	202.5

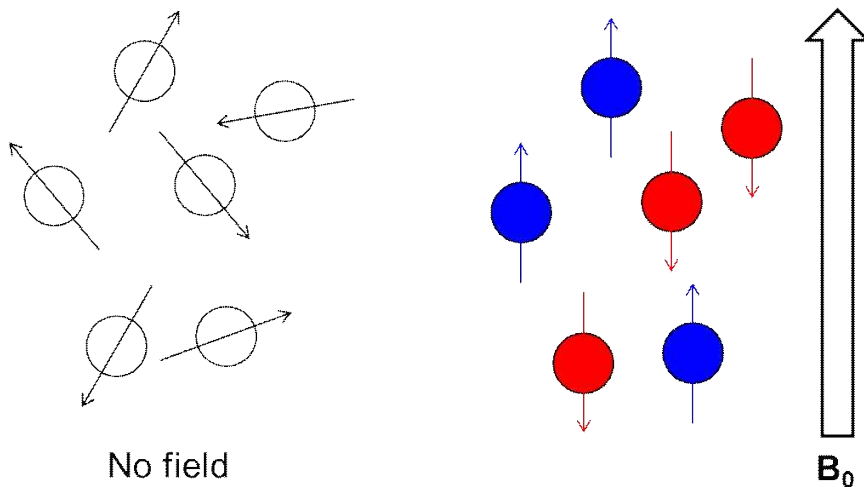


그림 1. 외부 자기장이 없을 때(왼쪽)와 외부 자기장이 가해졌을 때(오른쪽) 핵 스핀들의 배향.

는 것으로 식(2)를 이용하여 구할 수 있다.

$$n = gB_0 / 2p \quad (2)$$

화합물에서 각각의 원자가 가지고 있는 핵 스핀의 강도가 다르기 때문에(자기회전비율이 다르기 때문에) 동일한 세기의 자기장에 놓여 있어도 흡수하는 주파수가 다르다. 따라서 NMR 에서 흡수하는 주파수를 측정함으로써 어떤 원자가 존재하는지 알 수 있다.

NMR에서 감응하기 위해서는 짝지어지지 않은 핵 스핀이 있어야 한다. 달리 표현하면, 양성자나 중성자의 스핀 중 짝을 이루지 않은 것이 있어야 NMR에서 감응한다. 표 1에 주요 원소의 자기적 특성(짝을 이루지 않은 양성자나 중성자의 수, 자기회전비율)과 자연계 존재 비율을 제시하였다. 자기회전비율의 단위는 ‘radian/T×s’

혹은 ‘MHz/T’를 사용한다($360^\circ = 2\pi \times \text{radian}$). 수소의 경우, 양성자만 있는 ¹H (수소), 양성자와 중성자가 각각 하나씩 있는 ²H (D, 중수소), 짝 지은 양성자 2개와 중성

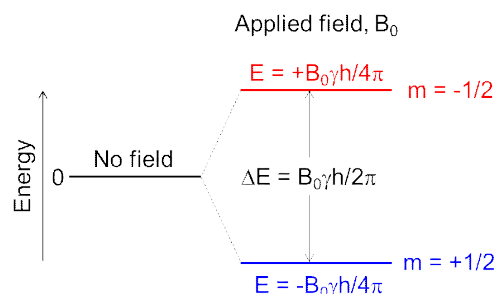


그림 2. 자기 양자수(m)가 +1/2인 핵과 -1/2인 핵의 에너지 준위.

자 1개가 있는 ^3H (T, 삼중수소)는 모두 NMR에서 감응한다. 하지만 자연계 존재 비율은 ^1H 이 99.98%이므로 감도가 월등하다. 탄소의 경우, 자연계에서 99% 정도 존재하는 ^{12}C 는 양성자 6개와 중성자 6개 모두 짝 지어져서 NMR에 감응하지 않지만 ^{13}C 는 짝을 이루지 않은 중성자가 있어서 NMR에 감응한다. 보통 NMR의 성능을 표현할 때 ‘몇 MHz’라고 하는데, 이는 ^1H 의 흡수 주파수(absorption frequency)를 의미한다. 표 1에 ^1H 의 공명 흡수 주파수가 500 MHz인 것을 예로 들어 다른 원소의 흡수 주파수를 계산하여 표기하였다. ^1H 의 공명 주파수 500 MHz를 만족하기 위한 자기장 세기는 11.74 T이다.

그림 3에 자기장 세기에 따른 바닥 상태와 들뜬 상태의 핵 스핀의 에너지 준위 변화를 도식하였다. 자기장 세기가 커질수록 바닥 상태와 들뜬 상태의 에너지 차이가 증가한다. 따라서, NMR에서 자기장의 세기가 증가할수록 공명 주파수는 커지며 분해능은 향상된다. 따라서 자기장 세기가 큰(공명 주파수가 높은) NMR을 사용하면, 분해능이 더 우수한 결과를 얻을 수 있으나 기기 가격은 크게 상승한다.

NMR을 이용하면 탄소 주쇄의 구조, 탄소의 다중결합, 이성질체 등 분자의 구조를 규명할 수 있다. 2D NMR이나 3D NMR 등 여러 가지 특수한 측정 방법이 개발되어 분자의 구조를 좀 더 명확히 분석할 수 있게 되었으며 응용 분야도 점차 넓어지고 있다.¹⁻⁹ NMR 분석법은 고무 소재의 유기첨가제의 화학 구조 분석뿐만 아니라 NR, SBR, BR, EVA 등 고무의 화학 구조 분석에도 널리 사용되고 있다.^{3,6,10-14} SBR은 styrene과 buta-

diene으로 이루어진 공중합체이지만, 미세 구조는 styrene, 1,2-unit, 1,4-unit으로 구성되어 있다. 최근 타이어 트레드 등 다양한 미세 구조를 갖는 solution-SBR의 사용이 증가하고 있는 상황에서 SBR의 미세 구조 분석은 매우 중요하다. NMR을 이용한 SBR의 미세 구조 분석 방법은 국제 규격인 ISO 규격으로 제시되어 있다.¹³

2. 가리움 효과와 화학적 이동

원자 핵 주변에는 전자가 있으며, 이 전자들이 회전하여 전류가 발생하며 이에 따라 자기장이 형성된다. 이 국부적인 반자기성 전류 (diamagnetic current)는 고정 자기장에 의해 유발되며 주어진 양성자가 감응하는 자기장의 세기를 변화시키는 2차 자기장을 형성한다. 핵 주변에 자기장이 형성되어 흡수 주파수가 외부 자기장의 세기와는 미세하게 차이가 나는 것을 가장 간단한 구조인 수소 원자를 예로 들어 설명하면 다음과 같다 (그림 4 참조). 수소 원자는 양성자 1개와 전자 1개로 이루어졌으며, 양성자는 전자에 의해 가려져 있다. 수소 전자의 회전에 의해 국소 반자기성 전류(local diamagnetic current)가 형성되며, 이러한 전자의 흐름에 의해 외부 자기장에 반대되는 역자기장이 생성된다. 이렇게 생성된 역자기장은 핵이 외부에서 걸어준 자기장의 세기보다 자기장을 작게 느끼게 한다. 그 결과 조금 낮은 주파수를 흡수하게 된다. 이와 같이 핵이 느끼는 자기장의 세기와 외부 자기장의 세기가 달라 흡수 주파수가 변하는 것을 화학적 이동(chemical shift)이라 한다. 화학

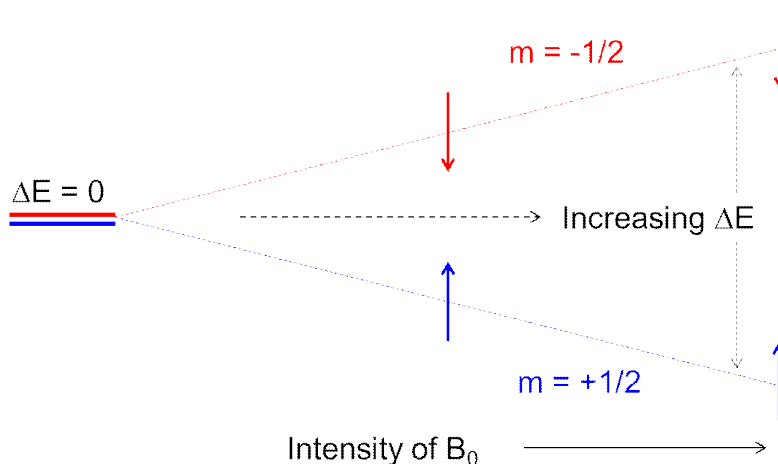


그림 3. 자기장 세기에 따른 자기 양자수 $m = +1/2$ 과 $m = -1/2$ 인 핵의 에너지 준위 변화.

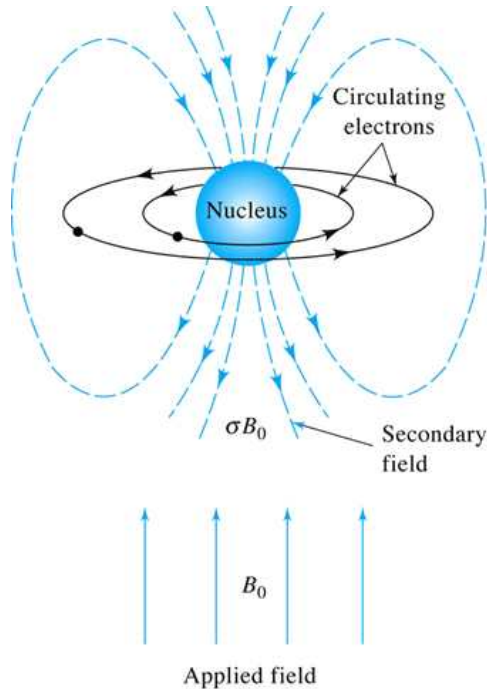


그림 4. 핵의 반자기성 가리움 효과. 출처: D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 7th Ed. p. 467, Cengage Learning, USA, 2016.

적 이동 현상에 의해 동일한 원소여도 주변 환경에 따라 흡수 주파수가 달라지므로 이를 이용하여 분자 구조를 규명할 수 있다.

수소 원자 자체에서 발생하는 국부적 자기장의 세기는 수소 원자의 전자밀도에 따라 달라진다. 수소 원자의 원자가결질의 전자밀도는 수소가 놓여진 환경마다 다르다. 전자밀도가 클수록 원자 자체에 형성되는 국부적 자기장의 세기는 커진다. 이는 수소가 결합하고 있는 원자나 환경에 따라 흡수 주파수가 달라진다는 것을 의미한다.

보통 원자 자체에 형성된 자기장은 외부에서 가해주는 자기장과 반대로 작용한다. 따라서, 원자의 핵은 외부 자기장보다 작은 자기장을 느끼게 되므로 핵이 느끼는 자기장의 세기(B)는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$B = B_{\text{appl}} - sB_{\text{appl}} = B_{\text{appl}}(1 - s) \quad (3)$$

여기서 B_{appl} 는 외부에서 가해진 자기장의 세기, B는 핵이 느끼는 자기장의 세기, s는 가리움 상수(screening constant)이다. 가리움 상수는 핵 주위의 전자밀도와 이의 공간적 분포에 의해 결정된다. 공명조건을 자기장이

아닌 진동수로 표현하면 식(4)와 같다.

$$n = (g/2p)B_{\text{appl}}(1 - s) = k(1 - s), \quad k = gB_{\text{appl}}/2p \quad (4)$$

가리움 상수 값은 수소가 결합하고 있는 원자나 그룹의 전기음성도가 클수록 작아진다. 에탄올($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)의 경우, 3가지 양성자(CH_3 , CH_2 , OH) 중 결합한 원소(C)와의 전기음성도 차이가 거의 없는 CH_3 의 가리움 상수 값이 가장 크고 전기음성도가 큰 산소와 연결된 OH의 가리움 상수 값이 가장 작다($s: \text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{OH}$). 주어진 핵이 느끼는 가리움 정도는 주위의 전자밀도와 직접 관련이 있다. 인접 작용기들의 전기음성도가 증가함에 따라 가리움 효과는 감소된다. 예를 들어, 할로메테인(CH_3X , X = 할로젠 원자)에서 가리움 상수 값의 순서는 $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{F}$ 로 할로젠 원소의 전기음성도($\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$) 값에 반비례한다.

일반적으로 NMR은 특정 원소(^1H 혹은 ^{13}C 등)의 화학적 이동에 따른 공명 주파수의 차이를 측정하여 분석하는데, 주변 환경에 따른 화학적 이동의 차이는 매우 작고 그림 3에서 보는 바와 같이 동일한 화학적 이동이 어도 외부 자기장의 세기에 따라 흡수 주파수가 달라지

표 2. 수소(¹H)의 다중 봉우리 수와 이의 상대 세기 비율.

The number of equivalent protons, n	Multiplicity, (n+1)	Relative peak areas
0	1	1
1	1	1 1
2	3	1 2 1
3	4	1 3 3 1
4	5	1 4 6 4 1
5	6	1 5 10 10 5 1
6	7	1 6 15 20 15 6 1
7	8	1 7 21 35 35 21 7 1

게 된다. 따라서, NMR 스펙트럼에서 x-축은 절대 자기장의 세기나 자기장 세기의 차이(핵에 의해 발생된 역자기장의 세기) 혹은 흡수 주파수로 표현하지 않고 화학적 이동 파라미터(chemical shift parameter, d)로 나타낸다. 높은 분해능의 NMR 스펙트럼이 얻어지는 고자기장에서 자기장의 절대 세기를 정확히 측정하는 것은 매우 어렵거나 불가능하기 때문이다. 따라서, 내부표준물질을 사용하여 내부표준물질의 공명 봉우리에 대한 상대적 위치로 나타내는 것이 편리하다. 화학적 이동 파라미터는 시료(n_s)와 표준물질(n_r)의 공명 주파수의 차이로 다음과 같은 과정으로 얻어진다. 시료와 표준물질의 공명 주파수는 식(5)와 같이 표현할 수 있다.

$$n_s = k(1 - s_s), \quad n_r = k(1 - s_r) \quad (5)$$

$$n_s - n_r = k(s_r - s_s) \quad (6)$$

$$(n_s - n_r)/n_r = (s_r - s_s)/(1 - s_r) \quad (7)$$

$$1 \gg s_r, \quad (n_s - n_r)/n_r = s_r - s_s \quad (8)$$

$$d = (s_r - s_s) \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad (9)$$

시료와 표준물질의 공명 주파수의 차이는 식(6)이고, 이를 공명 주파수로 나누면 식(7)이 된다. 가리움 상수 값 s 는 매우 작으므로 결국 시료와 표준물질의 공명 주파수의 차이는 식(8)로 표현할 수 있으며 이는 매우 작은 값이어서 백만(10^6)을 곱하여 식(9)와 같이 사용한다. d 값은 단위가 없으며 상대적인 이동 정도는 10^6 을 곱하였기 때문에 ppm으로 나타내며, 기기의 자기장 세기에 관계없이 d 값은 동일하다.

d 값을 사용하기 위해서는 표준물질의 선정이 무엇보다 중요하다. 가장 일반적으로 사용하는 내부표준물질은 tetramethyl silane (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 이다. TMS를 내부표준물질로 사용하는 이유는 다음과 같다. (1) TMS의 모든 양성자(¹H)들은 동일하기 때문에 강한 하나의 봉우리만 나타난다. (2) 가리움 상수는 다른 양성자들보다

더 크다. (3) 거의 모든 유기물에 쉽게 용해된다. (4) 비활성이다. (5) 증류에 의해 시료에서 쉽게 제거할 수 있다 (bp = 27°C). 하지만 TMS는 물에 녹지 않기 때문에 수용성 매질에서는 TMS 대신에 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 를 사용한다. TMS를 표준물질로 사용하였을 경우, ¹H의 d 값 범위는 0 - 13 ppm 정도이며, ¹³C의 d 값 범위는 0 - 220 ppm 정도이다.

3. 스핀-스핀 갈라짐

에탄올을 자기장 세기가 매우 낮은 저분해능 NMR로 분석하면 봉우리가 3개만 나타나지만, 고분해능 NMR로 분석하면 메틸(CH_3) 봉우리는 3개로 갈라지고 메틸렌(CH_2) 봉우리는 4개로 갈라져 나타난다 (그림 5). 이러한 현상을 스핀-스핀 갈라짐(spin-spin splitting)이라 한다.

봉우리가 갈라지는 이유는 한 핵의 자기 모멘트가 바로 인접한 핵의 자기 모멘트와 상호작용하기 때문이다. 그림 5의 에탄올의 NMR 스펙트럼에서 메틸 봉우리가 3개로 갈라진 것은 이웃한 메틸렌 양성자 2개로 인한 것이며, 메틸렌 봉우리가 4개로 갈라진 것은 이웃한 메틸 양성자 3개로 인한 것이다. 이러한 봉우리 갈라짐 효과는 가해진 자기장과는 무관하며 화학적 이동 효과와 겹친다.

NMR 스펙트럼에서 스핀-스핀 갈라짐에 의해 갈라진 봉우리의 간격은 동일하다. 이 간격을 상호작용에 대한 짝지음 상수(coupling constant, J)라 한다. 다중 봉우리들의 면적비는 대략적인 정수비를 갖는다. 갈라진 봉우리 수는 인접한 원자에 있는 자기적으로 동등한 양성자의 수 n 에 하나를 더해진 수와 같다. 이러한 봉우리들의 개수를 다중도(multiplicity)라 한다. 다중도는 $(n+1)$ 이며, 갈라진 봉우리들의 상대적 세기는 피보나치 수열을 따른다(표 2).

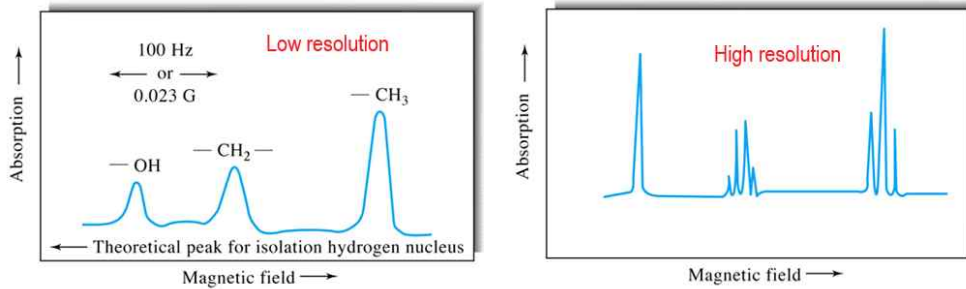


그림 5. 에탄올의 저분해능과 고분해능 NMR 스펙트럼. 출처: D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 7th Ed. p. 464, Cengage Learning, USA, 2016.

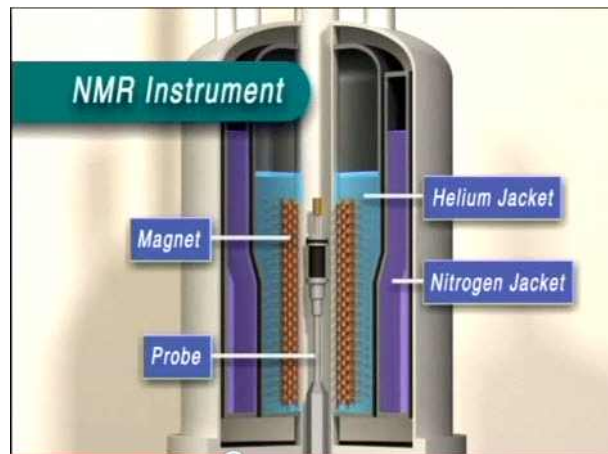


그림 6. 초전도 자석을 사용하는 NMR 기기의 단면.

출처: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/04.7%3A_NMR_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/04.7%3A_NMR_Spectroscopy)

에탄올에서 메틸은 메틸렌의 영향을 받아 다중도는 $(2+1) = 3$ 이고 봉우리 면적비는 $1 : 2 : 1$ 이며, 메틸렌은 메틸의 영향을 받아 다중도는 $(3+1) = 4$ 이고 면적비는 $1 : 3 : 3 : 1$ 이다. 다중도 측면에서 좀 복잡한 화합물인 1-chloropropane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)을 예로 들어 보자. 왼쪽 메틸(CH_3)은 가운데 메틸렌(CH_2)에만 영향을 받으므로 다중도는 $(2+1) = 3$ 이고 봉우리 면적비는 $1 : 2 : 1$ 이며, 오른쪽 염화메틸(CH_2Cl)도 가운데 메틸렌(CH_2)에만 영향을 받으므로 다중도는 $(2+1) = 3$ 이고 봉우리 면적비는 $1 : 2 : 1$ 이다. 가운데 메틸렌(CH_2)은 왼쪽 메틸(CH_3)과 오른쪽 염화메틸(CH_2Cl) 모두에 영향을 받는데, 2가지가 다르므로 다중도는 $(3+1)(2+1) = 12$ 이다. 1,2-Dichloropropane ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)의 가운데 메틸렌은 왼쪽과 오른쪽 염화메틸 모두에 영향을 받으며 2가지가 동일하므로 다중도는 $(4+1) = 5$ 이다.

이웃하여 영향을 주는 작용기의 종류가 동일하면 동등한 것으로 취급하는 반면, 이웃한 작용기의 종류가 다르면 각각의 다중도를 곱한 만큼의 봉우리가 나타난다.

4. NMR 기기 구성

현재 판매되고 있는 대부분 NMR 기기는 자기장 세기가 큰 초전도 자석을 사용하고 있어서, NMR 기기는 초전도를 유지하기 위한 극저온 냉각 장치가 필요하다(그림 6). 초전도 자석은 액체 헬륨에 담겨 있으며 액체 헬륨 증발 속도를 늦추기 위해 액체 질소로 감싸고 있는 구조로 되어 있다. 그림 7은 NMR 기기의 핵심 부분을 나타낸 것이다. 시료 용기 주위로 2가지 RF 코일(송신과 수신 코일)이 감겨 있으며, 시료 용기는 자기장 중심에 놓여 있다.

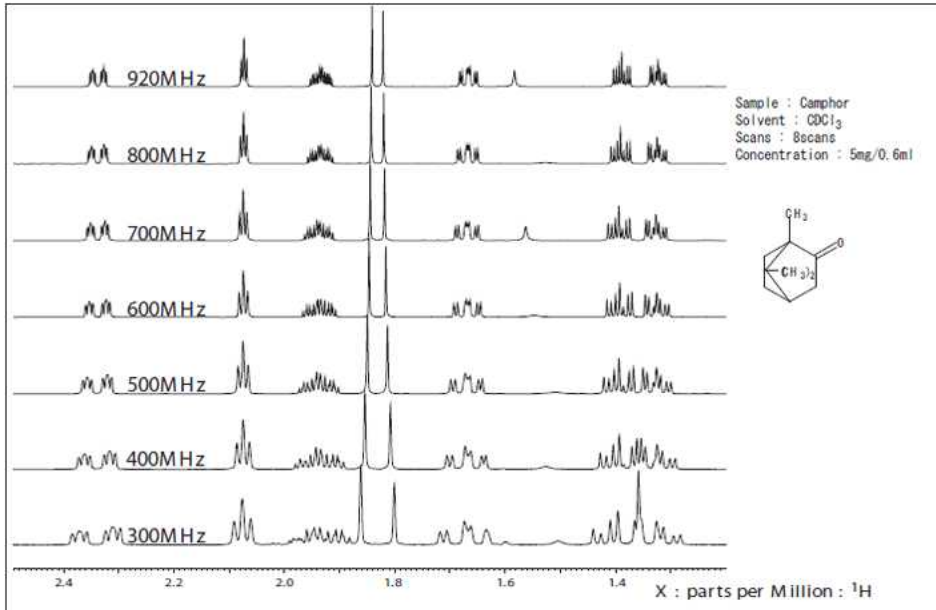


그림 8. 분해능에 따른 장뇌(camphor)의 H-NMR 스펙트럼. 출처: <https://www.jeol.co.jp/en/applications/detail/1369.html>

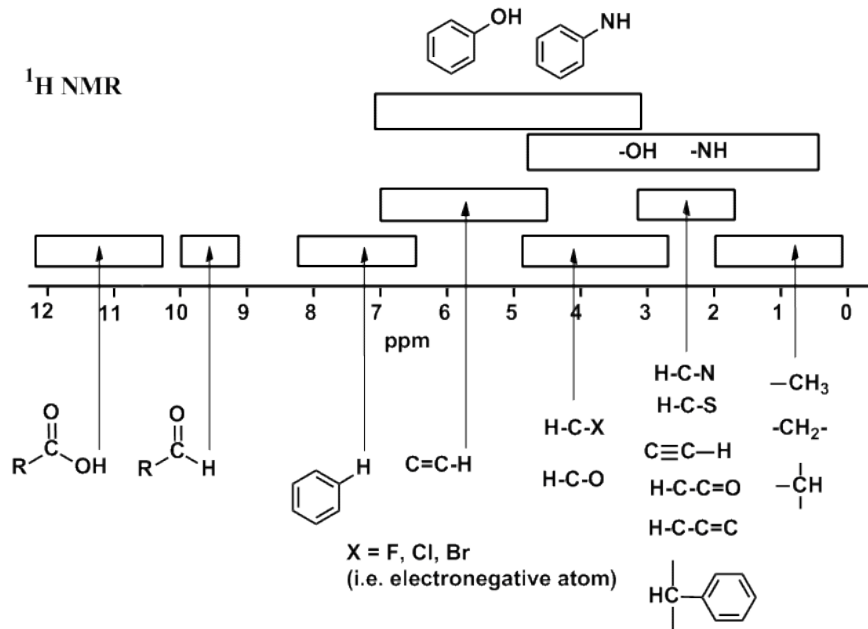


그림 9. H-NMR의 화학적 이동(δ) 근사 값.

출처: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/ch13-nmr-3b.html>.

NMR에서 가장 중요한 것은 자기장의 균일성이다. 자기장 변동과 자기장 불균일성을 보정하기 위한 방법으로 자기장 잠금(locking), 자기장 보정(shimming), 시

료의 회전 등이 있다. 자기장 잠금이란 자기장과 RF의 비를 일정하게 유지시키는 것으로, 자기장 변동의 효과를 상쇄하기 위해 상용 NMR 기기에서는 자기장-주파수

표 3. 메틸(CH₃), 메틸렌(CH₂), 메틴(CH)의 화학적 이동(d) 값 (ppm). Ar은 aromatic ring(벤젠)을 의미한다.

Methyl group	d	Methylene group	d	Methine group	d
CH ₃ -C	0.9	R-CH ₂ -C	1.4	CH-C	1.5
CH ₃ -C-O	1.3	R-CH ₂ -C-N	1.4	CH-C-O	2.0
CH ₃ -C=C	1.6	R-CH ₂ -C-O	1.9	CH-CO-N	2.4
CH ₃ -CO	2.0	R-CH ₂ -CO-N	2.2	CH-CO	2.7
CH ₃ -CO-N	2.0	R-CH ₂ -C=C	2.3	CH-N	2.8
CH ₃ -N	2.4	R-CH ₂ -CO	2.4	CH-Ar	3.3
CH ₃ -Ar	2.3	R-CH ₂ -N	2.5	CH-O	3.9
CH ₃ -O	3.3	R-CH ₂ -Ar	2.9	CH-N-CO	4.0
CH ₃ -N ⁺ R ₃	3.3	R-CH ₂ -O	3.6	CH-Cl	4.2
CH ₃ -O-CO	3.7	R-CH ₂ -O-CO	4.1	R-CH=C	4.5 - 6.0

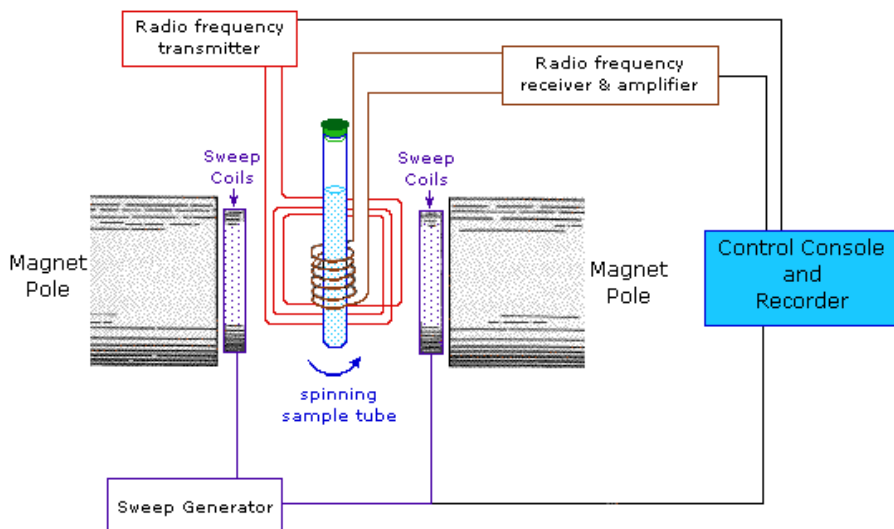


그림 7. NMR 기기의 핵심 부분 구성도.

출처: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/04.7%3A_NMR_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/04.7%3A_NMR_Spectroscopy)

잠금 장치가 사용된다. 자기장 보정이란 작은 자기적 비균일성을 보정시켜서 거의 완전히 균일한 자기장을 만들어주는 것으로, 보정 코일로 잘 제어된 전류를 흘려 보내 작은 자기장을 생성시켜 주자기장의 불균일성을 보정한다. 자기장 불균일성은 종축으로 시료를 회전시켜 상쇄시킬 수 있다. 공기의 흐름을 이용한 터빈으로 시료 튜브를 20 - 50 회/초의 속도로 회전시킨다.

일반적인 NMR 시료 튜브는 500 - 650 mL 정도의 액체를 담을 수 있는 외경 5 mm 유리관으로 만든다. 용량이 적은 마이크로 튜브와 특별한 목적의 큰 튜브도 있다. 시료 튜브에는 테프론 마개가 부착되어 있다.

NMR에서 사용할 용매는 시료의 신호를 방해하지 않고, 용해도가 우수하고, 시료와 반응하지 않는 것이어야 한다. 보통 H-NMR인 경우에는 수소를 중수소로 치환한 중수소화 클로로폼(CDCl₃)을 사용한다.

5. NMR 스펙트럼 해석과 분석 예

분석할 NMR 기기를 선정할 때, 보다 더 분해능이 우수한 기기로 분석하면 좋은 스펙트럼을 얻을 수 있으나 무조건 분해능이 너무 좋은 기기를 선택할 필요는

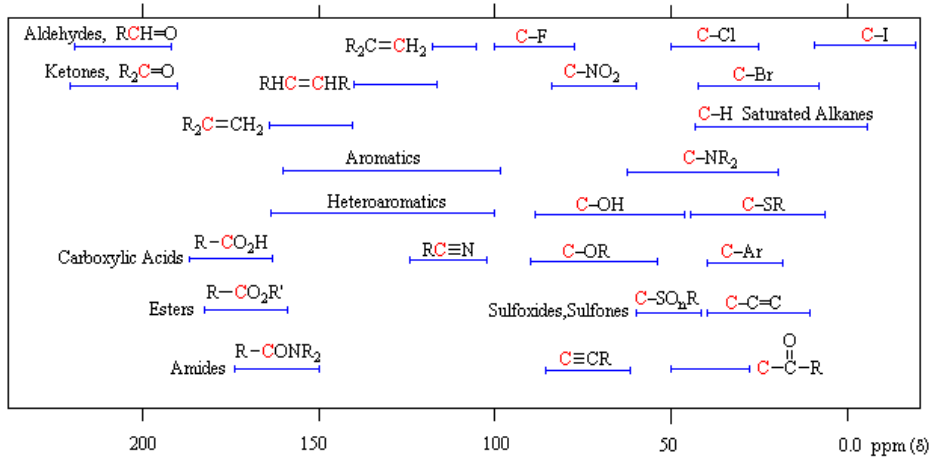


그림 10. ^{13}C -NMR의 화학적 이동(d) 근사 값. 출처: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/OrgPage/nmr.htm>.

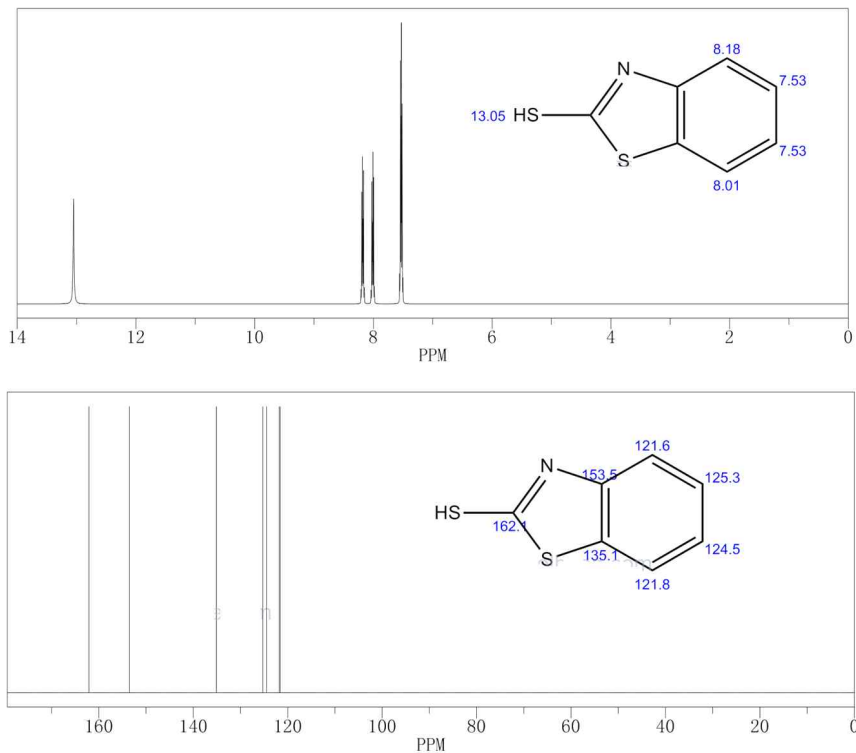


그림 11. Mercaptobenzothiazole (MBT)의 ^1H -NMR 스펙트럼(위)과 ^{13}C -NMR 스펙트럼(아래).
출처: http://www.molbase.com/en/hnmr_149-30-4-moldata-25130.html.

없다. 분해능이 높을수록 우수한 스펙트럼을 얻을 수 있으나 필요 이상으로 고분해능 기기를 사용할 필요는 없다. 분해능이 높은 기기일수록 가격이 비싸고 의뢰 분석비도 비싸다. 그림 8에 분해능에 따른 장뇌(camphor)

의 ^1H -NMR 스펙트럼을 제시하였다. 300 MHz에서 400 MHz 그리고 500 MHz로 갈수록 분해능이 좋은 스펙트럼이 얻어지나, 500 MHz 이상에서는 스펙트럼 상에서 큰 차이가 없다. 또한, 300 MHz 스펙트럼으로도 장뇌의

구조를 잘 알 수 있을 정도의 스핀-스핀 갈라짐이 나타났다. 분석물의 분자량이 그다지 크지 않고 구조도 복잡하지 않은 경우에는 300 MHz H-NMR을 사용하면 대부

분 우수한 스펙트럼을 얻을 수 있다.

그림 9는 다양한 작용기에 있는 수소에 대한 H-NMR의 d 값을 대략적으로 나타낸 것이다. NR, SBR, BR과

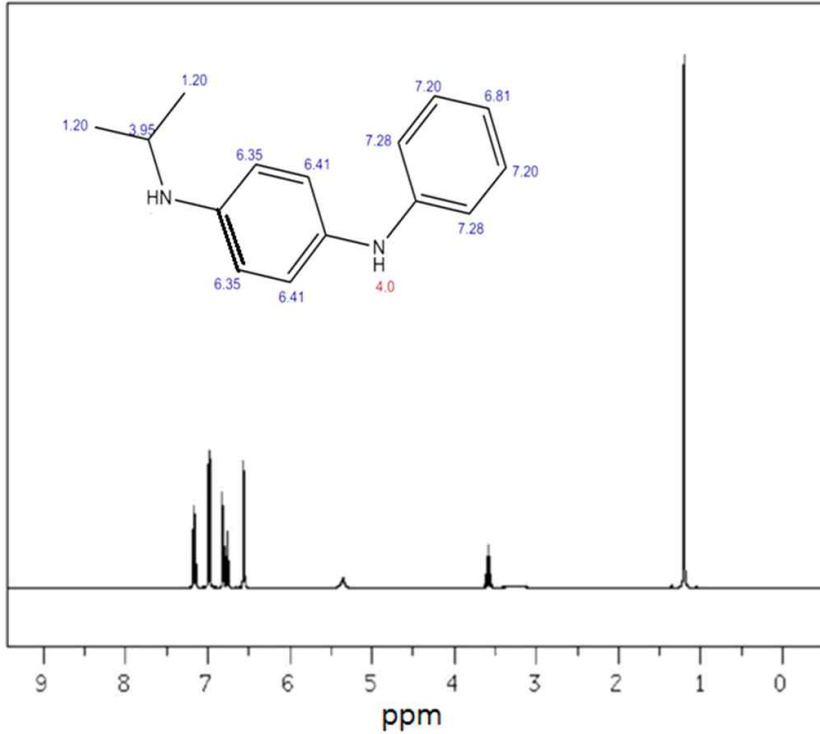


그림 12. *N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (IPPD)의 H-NMR 스펙트럼.
출처: <https://www.guidchem.com/reference/dic-1695.html>.

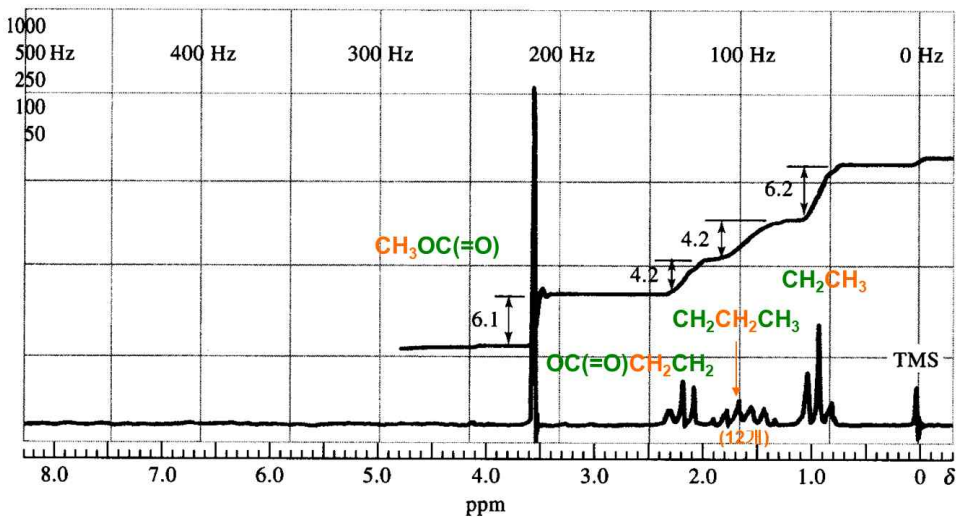


그림 13. 분자식이 C₅H₁₀O₂인 미지 시료의 H-NMR 스펙트럼.

같이 주쇄에 탄소-탄소 이중결합($\sim\text{C}=\text{C}\sim$)이 있는 R-그룹 고무를 H-NMR로 분석하면, 모두 특징적으로 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 에 해당하는 5 - 7 ppm에서 봉우리가 나타날 것이다. NR에는 메틸(CH_3)에 해당하는 봉우리가 2 ppm 이내에 나타날 것이고, SBR의 경우에는 styrene unit에 해당하는 봉우리가 7 - 8 ppm에서 나타날 것이다. 탄소와 결합된 수소는 수소 3개가 결합된 메틸(CH_3), 수소 2개가 결합된 메틸렌(CH_2), 그리고 수소 1개가 결합된 메틴(CH , methine과 methylene)이 있다. 이들의 d 값은 주변 환경에 따라 달라지므로 이를 이용하면 분자구조 해석에 도움이 된다. 이들의 d 값을 3에 정리하였다. 그림 10은 다양한 형태의 탄소에 대한 ^{13}C -NMR의 d 값을 대략적으로 나타낸 것을 도표 형식으로 종합한 것이다.

그림 11은 가황촉진제 중 하나인 mercaptobenzothiazole (MBT)의 H-NMR 스펙트럼과 ^{13}C -NMR 스펙트럼이다. H-NMR 스펙트럼에서는 환경이 다른 4가지 수소에 대한 봉우리들을 볼 수 있다. 3-H와 4-H는 환경이 동일하여 d 값이 같은 위치(7.53 ppm)에 나타나며 동일한 수소가 2개 이므로 다른 수소보다 2배의 면적으로 나타난다. 2-H (8.18 ppm)와 5-H (8.01 ppm)은 각각 g-위치에 있는 원소가 질소와 황으로 다르기 때문에 d 값에 약간의 차이가 났다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 7개의 탄소가 모두 다른 d 값을 가지나 환경이 유사한 2개의

탄소는 화학적 이동이 매우 유사하여 겹쳐서 나타났다.

그림 12는 노화방지제 중 하나인 *N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (IPPD)의 H-NMR 스펙트럼이다. 이소프로필에 있는 2개의 메틸은 환경이 동일하여 1.20 ppm에 나타나는데, 이웃한 동일한 수소가 1개이므로 봉우리가 2개로 갈라지고 수소의 수가 총 6개이므로 다른 봉우리에 비해 6배 정도로 크게 나타났다. 2개의 페닐에 대한 봉우리들은 6 - 8 ppm 사이에서 나타났으며, 말단 페닐의 화학적 이동이 더 크게 나타났다.

분자식과 NMR 스펙트럼만으로 화학 구조를 규명해보자. 그림 13은 분자식이 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 인 미지 시료의 H-NMR 스펙트럼이다. 그림 9와 표 3에 있는 수소의 d 값을 이용하면 0.8 - 1.1 ppm의 3개 봉우리는 메틸(CH_3)이고 이웃한 것은 메틸렌(CH_2)인 것을 알 수 있다. 1.2 - 2.0 ppm 사이에 있는 12개 봉우리는 양쪽 모두 수소가 있는 탄소와 결합되어 있는데 환경이 다른 것으로 판단되며 $(3+1)(2+1) = 12$ 로 한쪽은 메틸이고 다른 한쪽은 메틸렌으로 연결되었을 것으로 예상할 수 있다. 2.0 - 2.4 ppm 사이에 있는 3개 봉우리는 한쪽만 수소가 있는 탄소와 결합되어 있으며 그것이 메틸렌이라는 것을 의미한다. 3.6 ppm 부근의 봉우리는 전형적으로 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}$ 에 대한 것이다. 또한 봉우리 면적비가 3 : 2 : 2 : 3으로 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 의 구조이고 한쪽 말단이 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}$ 이므로 미지 시료의 화학 구조는



그림 14. 고무의 NMR 분석 절차.

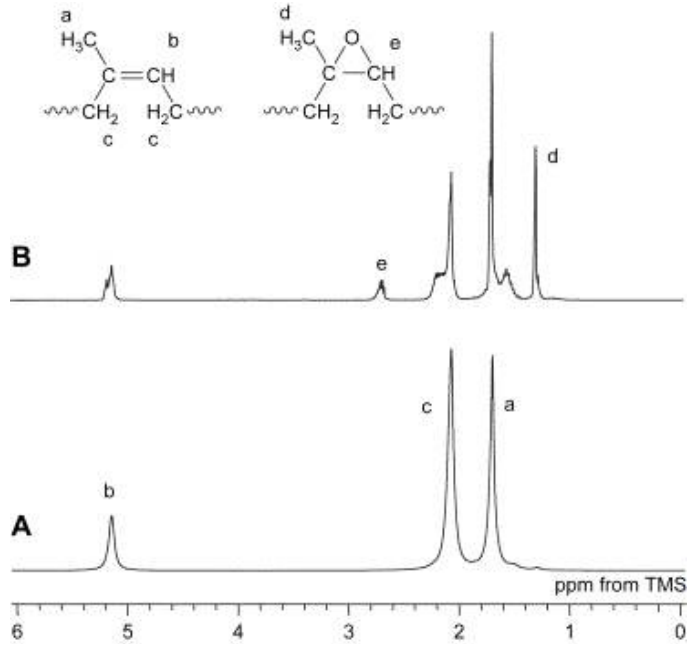


그림 15. 천연고무(NR)와 에폭시화 천연고무(epoxidized NR, ENR)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼.
출처: T. Saito, W. Klinklai, and S. Kawahara, *Polymer*, 48, 750 (2007).

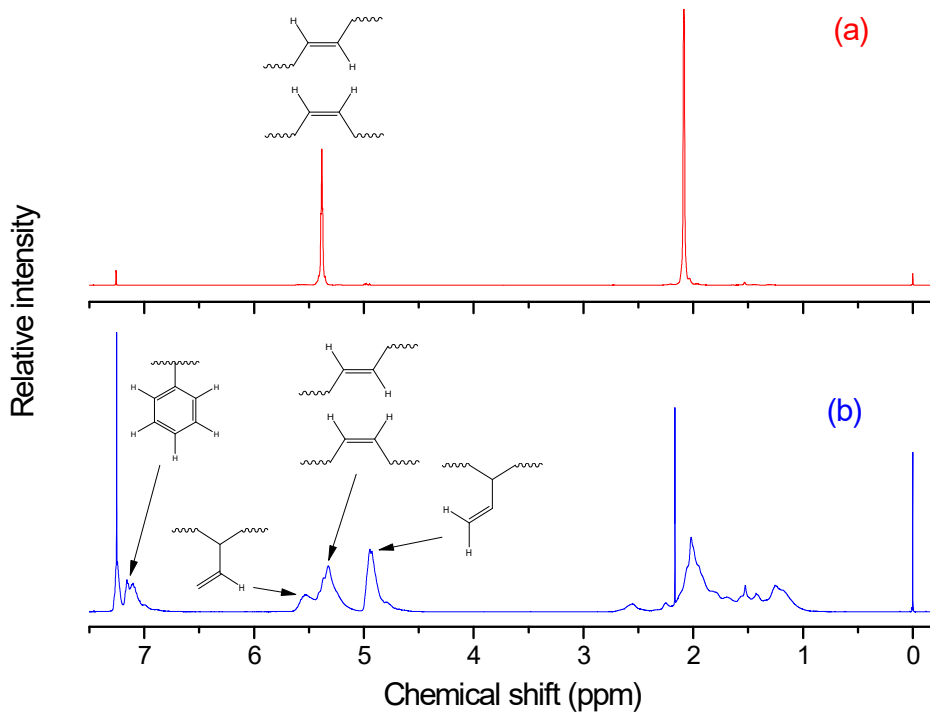


그림 16. BR01 (a)과 Y031 (b)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼. 출처: S.-S. Choi, Y. Kim, H.-M. Kwon, and E. Ko, *Polym. Test.*, 59, 414 (2017).

CH₃OC(=O)CH₂CH₂CH₃라 할 수 있다. 분자식도 원소 분석을 통해 얻은 C₅H₁₀O₂와 일치하므로 미지 시료는 methyl butyrate로 해석된다.

그림 14에 고무의 NMR 분석을 위한 실험 절차를 제시하였다. 먼저, 고무를 잘게 잘라 바이알에 넣은 후 CDCl₃를 첨가한다. 두 번째, 고무를 완전히 용해시키기 위해 바이알을 밀봉한 후 가열한다. 세 번째, 고무가 완전히 용해된 용액을 시린지로 채취하여 NMR 시료 튜브에 넣고 NMR 분석을 진행한다.

NMR을 이용하면 고무의 화학 구조를 분석할 수 있다. NR, BR, SBR을 예로 들어 설명한다. 그림 15는 천연 고무(NR)와 에폭시화 천연고무(ENR)의 H-NMR 스펙트럼이다. NR에는 크게 3가지 수소(CH₃, CH₂, =CH)가 있으며, 이들에 대한 봉우리가 스펙트럼에 잘 나타난다. ENR의 경우에는 기본 NR 골격 이외에 에폭시기에 대한 봉우리들이 추가로 나타난다. NR의 이소프렌에 있는 메틸과 에폭시기의 메틸기는 결합 환경이 다르기 때문에 다른 화학적 이동이 나타난다. 또한, 에폭시기의 메틴(CH)은 NR 기본 골격의 메틴과 결합 환경이 크게 다르기 때문에 큰 차이가 나는 화학적 이동을 갖는다.

그림 16은 cis 함량이 높은 BR인 BR01과 solution

SBR인 Y031의 H-NMR 스펙트럼이다. 이들의 스펙트럼에서는 그림 15의 NR 스펙트럼에서 나타난 메틸에 대한 봉우리가 나타나지 않는다. BR01의 스펙트럼에서는 특징적으로 메틴(=C-H)의 수소에 대한 봉우리가 나타난 것을 볼 수 있다. BR은 cis-1,4-unit, trans-1,4-unit, 그리고 1,2-unit으로 이루어졌으며, SBR은 여기에 styrene unit가 추가된 미세 구조를 갖는다(그림 17). 하지만, H-NMR 스펙트럼에서는 cis-1,4-unit와 trans-1,4-unit를 구별할 수 없다. BR01의 스펙트럼에서는 1,2-unit에 대한 봉우리가 거의 나타나지 않았는데, 그 이유는 BR01의 1,2-unit 함량이 매우 낮기 때문이다. Y031의 H-NMR 스펙트럼에서는 styrene 봉우리와 1,4-unit에 해당하는 메틴 이외에 1,2-unit의 메틴에 대한 봉우리가 잘 나타난 것을 볼 수 있다. Y031의 스펙트럼에서 1,2-unit의 메틴에 대한 봉우리가 크게 나타났다는 것은 1,2-unit 함량이 높다는 것을 의미한다. 위에서 설명한 고무의 H-NMR 스펙트럼에서 각 봉우리에 대한 적분 값을 이용하면 각 구성 성분의 함량을 구할 수 있고 이를 바탕으로 미세 구조를 규명할 수 있다. 여기서는 정성적인 내용만 기술하였다.

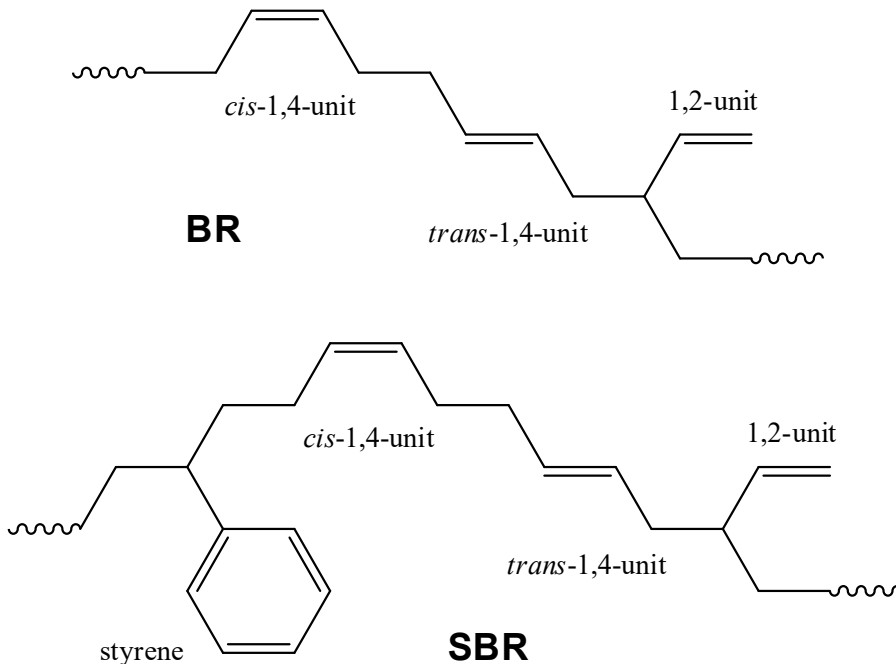


그림 17. BR과 SBR의 미세 구조.

6. 참고문헌

1. 노정래, “NMR을 이용한 유기화합물 구조 분석”, *화학세계*, **2015년 3월호**, 13 (2015).
2. P. Giraudeau and L. Frydman, “Ultrafast 2D NMR: An emerging tool in analytical spectroscopy”, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **7**, 129 (2014).
3. T. Saito, W. Klinklai, and S. Kawahara, “Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy”, *Polymer*, **48**, 750 (2007).
4. N. T. Thuong, K. Kosugi, and S. Kawahara, “Structural characterization of rubber from *Lactarius Volemus* through 2D-NMR spectroscopy”, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **68**, 26 (2015).
5. A. B. Birkefeld, R. Bertermann, H. Eckert, and B. Pfeleiderer, “Liquid- and solid-state high-resolution NMR methods for the investigation of aging processes of silicone breast implants”, *Biomaterials*, **24**, 35 (2003).
6. T. Kitaura, M. Kobayashi, L. Tarachiwin, H. Kumourm, A. Matsuura, K. Fushihara, and K. Ute, “Characterization of natural rubber end groups using high-sensitivity NMR”, *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1700331 (2018).
7. T. Sugiki, N. Kobayashi, and T. Fujiwara, “Modern technologies of solution nuclear magnetic resonance spectroscopy for three-dimensional structure determination of proteins open avenues for life scientists”, *Comput. Struct. Biotechnol. J.*, **15**, 328 (2017).
8. C. V. Chandran, C. E. A. Kirschhock, S. Radhakrishnan, F. Taulelle, J. A. Martens, and E. Breynaert, “Alumina: discriminative analysis using 3D correlation of solid-state NMR parameters”, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 134 (2019).
9. S. N. Sarkar and R. A. Komoroski, “NMR imaging of morphology, defects, and composition of tire composites and model elastomer blends”, *Macromolecules*, **25**, 1420 (1992).
10. S.-S. Choi, Y. Kim, and H.-M. Kwon, “Microstructural analysis and cis-trans isomerization of BR and SBR vulcanizates reinforced with silica and carbon black using NMR and IR”, *RSC Adv.*, **4**, 31113 (2014).
11. S.-S. Choi, Y. Kim, H.-M. Kwon, and E. Ko, “Determination of bound rubber composition of filled SBR/BR blend compounds by analysis of the unbound rubber composition and bound rubber content”, *Polym. Test.*, **59**, 414 (2017).
12. S.-S. Choi, Y. Kim, and H.-M. Kwon, “Analytical considerations for determination of microstructures of sulfur-cured solution styrene-butadiene rubbers”, *Polym. Int.*, **66**, 803 (2017).
13. ISO 21561:2005 (Styrene-butadiene rubber (SBR) - Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR) (2015).
14. E. Kim and S.-S. Choi, “Comparison of vinyl acetate contents of poly(ethylene-co-vinyl acetate) analyzed by IR, NMR, and TGA”, *Elast. Compos.*, **50**, 18 (2015).