

# NMR Spectroscopy의 원리 및 응용 : 용액 상태 NMR

류 주 환

## 1. 서 론

핵자기 현상이 1946년에 Bloch과 Purcell에 의해 동시에 발견된 후로 즉시 화학 분석에 적용이 되면서 그 사용이 급속도로 확대되어 왔다. 처음에는 주로 용액 상태(solution state)에서  $^1\text{H}$  NMR이 사용되다가 기기의 발달에 힘입어  $^{13}\text{C}$ 을 포함한 다른 종류의 핵을 관찰하는 NMR이 또한 사용되기 시작했다. 그리고 1970년대 중반에 2D NMR 개념이 Ernst에 의해서 도입되면서 NMR은 새로운 발전을 하게 되었다. 지금까지 개발된 NMR 특수 펄스 기법들은 수백여 가지 이상에 달한다. 또한 기기 측면에서 처음에는 주로 CW(Continuous Wave) 형태의 NMR을 사용하였으나, 1970년대 초부터 펄스 기법이 Fourier transform 기법과 연결되어 본격적으로 사용되기 시작했다. 그리고 자기장의 근원으로서 영구 자석을 사용하던 것을 현재는 주로 초전도체를 사용하여 고자장을 얻고 있다. 그리고 고체 상태(solid state)에서 고분해능 스펙트럼을 얻을 수 있는 기법들이 개발된 것도 역시 1970년대 중반이었다. 한편 1973년에 개발된 NMR Imaging은 현재 의학 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 재료의 연구에도 사용되고 있다. 이상과 같은 사항들을 종합하면 현재의 NMR기법의 특징은 FT 및 펄스 기법, 고자장, 다핵(multinuclear), 다차원(multidimensional), 다양한 적용(solid, solution, imaging) 등이다.

이러한 NMR은 유기, 무기 화학, 생물학 등의 전반적인 물리 화학 분야에서 없어서는 안될 분석 기법으로 자리잡았으며 실상 NMR은 현재 일반적으로 가장 강력한 범용 분석기기로서 인정되고 있다. 고분자 분야의 측면에서 살펴보면 NMR의 고분자 분야에의 적용은 핵자기 현상이 발견되고 바로 이루어졌다. 이때는 주로 wideline 기법이었으며, 1960년대에 들어와서 고분해능 NMR 기법을 사용하여 고분자를 분석하게 되었다. 고체 상태 NMR은 고

분자의 고체 상태에서의 구조 확인 뿐만 아니라 분자의 운동의 연구 분야에서 아주 중요한 연구 방법으로 확립되었다. 그리고 최근에 펄스 기법 NMR(2차원 및 1차원 editing 기법) 역시 고분자의 분석에 중요하게 사용되기에 이르렀다.

고체 상태 NMR이 주로 불용성 시료, 고분자의 분자운동, 배향, 불균일성(블렌드) 등에 관점이 맞추어져 있는 반면 용액 상태 NMR은 고분자 시료의 미세 구조의 정성 및 정량 분석이 그 주된 용도라고 할 수 있다. 고분자 시료는 일반적으로 (i) 단일 중합체, 공중합체, 또는 이들의 두 종류 이상의 혼합과 (ii) 유기 및 무기 첨가제 등으로 구성되는 다성분계를 이루고 있다. 첨가제는 산화 방지제, coupling제, colorant, 난연제, 충격 보강제, 무기 충전제, 가소제, 윤활제, 가공 조제, 강화 섬유, 안정제 등의 다양한 종류를 포함하며, 통상 저분자량 물질로 이루어져 있지만 충격 보강제의 경우, 그리고 간혹 다른 경우에 고분자량 물질이 사용된다. 용액 상태 NMR은 저분자량 첨가제의 관점에서는 일반적인 분리를 통한 저분자량 확인에 적용할 수 있다. 그리고 고분자의 관점에서는 다음을 포함한 분야의 연구에 사용할 수 있다.

- 고분자 구조 확인
- 입체배열(configuration)



류주환

- 1983 서울대 섬유공학과(공학사)
- 1986 미국 Case Western Reserve대, 고분자학과(공학석사)
- 1989 미국 Case Western Reserve대, 고분자학과(공학박사)
- 1989~ 미국 Case Western Reserve대, 1990 물리학과 Post-Doc
- 1990~ 럭키고분자연구소 선임연구원 현재

### Principles and Application of NMR Spectroscopy : Solution State NMR

럭키고분자연구소(Juwhan Liu, R & D Center, Petrochemicals & Polymers, Lucky Ltd., P. O. Box 10, Science Town, Dae Joen 305-343, Korea)

- 입체상태(conformation)
- 연속구조(sequence)
- 분지와 가교
- 공중합체 조성
- diene류 고분자의 이성질화(isomerism)
- 블렌드/공중합체 종류의 구별
- 중합반응 메카니즘
- 산화와 분해
- 고분자 용액
- 말단기

본 고에서는 용액 상태  $^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$  NMR을 중심으로 고분자 과학 및 재료 연구에 NMR이 어떻게 사용되는지를 소개하기로 한다.

## 2. NMR 현상

어떤 핵들은 자기적 성질을 가졌다는 것이 알려져 있다. 그런 핵들은 자기장을 걸면 어떤 일정한 방식으로 반응한다. 고분자 분야에서 흔히 사용되는 이러한 '자기 활성화'를 가진 핵들은  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  등이다. 유기 고분자는 주로 C, H, O 등으로 이루어져 있기 때문에 이중  $^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$ 가 가장 중요하다. 참고로  $^{12}\text{C}$ 는 자기 활성이 없다.

자기 활성을 가진 핵들을 세기가  $B_0$ 인 외부 자장 안에 놓으면 각각의 핵은  $2I+1$  종류의 에너지 상태 중 어느 하나의 에너지 상태를 취하게 된다. 여기서  $I$ 는 '스핀 양자수'라 불리는데, 정수(0, 1, 2, ...) 또는 반정수( $1/2$ ,  $3/2$ , ...)이며, 핵의 종류에 따라서 각기 다른 값을 갖는다(표 1). 각 에너지 상태는

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m, \quad m = I, I-1, \dots, -I \quad (1)$$

로 주어진다. 여기서  $\gamma$ 를 magnetogyric ratio라고 부르는데 핵마다 다른 고유의 수치를 갖는다. 그리고  $\hbar = h/2\pi$  ( $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{sec}$ , Planck 상수)이다. 관심 대상인

표 1. 고분자 NMR 연구에서 이용되는 핵들의 자기적 성질

핵	I	$\gamma$	자연함량 (%)	2.3488 Tesla에서의 NMR 진동수(MHz)	자연함량에서의 상대적 감도
$^1\text{H}$	1/2	26.753	99.98	10.000	1.00(기준)
$^2\text{H}$	1	4.107	0.015	15.351	0.00000145
$^{13}\text{C}$	1/2	6.728	1.108	25.144	0.00018
$^{14}\text{N}$	1	1.934	99.63	7.224	0.001
$^{15}\text{N}$	1/2	-2.712	0.37	10.133	0.000004
$^{19}\text{F}$	1/2	25.179	100	94.077	0.833
$^{29}\text{Si}$	1/2	5.181	4.7	19.865	0.00037
$^{31}\text{P}$	1/2	10.840	100	40.481	0.066

$^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$ 은  $I = 1/2, -1/2$ 의 두가지가 가능하다(그림 1). 두 상태의 에너지 차이  $\Delta E$ 는

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (2)$$

로 주어지는데 불과 수 millicalorie 정도로 작다. Boltzmann의 법칙에 의해 낮은 에너지를 가진 핵이 높은 에너지를 가진 핵보다 많은 숫자로 존재하게 된다. 여기서

$$h\nu_0 = \Delta E = \gamma\hbar B_0$$

또는

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$

의 관계가 성립하는 진동수  $\nu_0$ 를 Larmor 진동수 또는 고유진동수라고 부른다. 이때 외부 자장  $B_0$ 에 수직 방향으로  $\nu_0$ 와 같은 진동수  $\nu_1$ 으로 진동하는 자기장  $B_1$ 을 가하면 두 에너지 상태 간에 전이가 일어난다.  $B_1$ 은 대개 수  $\mu\text{sec}$  정도의 짧은 시간 동안 흘러 보내게 되며, 따라서 '펄스'라고 불린다. 그리고  $\nu_1$ 은 대략 수백 MHz 정도로서 FM 라디오 주파수 영역에 해당하며 그래서  $B_1$ 을 RF(radio frequency) 펄스라 부른다. 이러한 에너지의 전이를 '공명(resonance)' 현상이라고 부르기도 하며 에너지 흡수 현상의 일종이다.

분자 수준에서 보면 물질은 핵들이 전자 구름에 쌓여 있는 것으로 묘사된다. 그런데 전자 구름의 밀도 분포가 각 핵마다 다르고 외부에서 걸 자기장은 전자 구름과 상호작용하므로 핵들이 느끼는 자장의 세기는 각기 다르게 된다. 환언하면 핵마다 그 자기적 환경이 다르다. 따라서 식 (3)의  $B_0$ , 나아가서 진동수  $\nu_0$ 는 실제로 자기적 환경이 다른 핵의 종류의 함수가 된다. 실제로 펄스는 시료가 지닌 고유진동수들을 포괄하는 넓은 진동수 영역을 갖고 있기 때문에 각각의 진동수에서 모든 전이가 일어날 수 있다. 에너지를 흡수한 시스템은 비평형 상태에 존재하게 되며 외부 자장  $B_0$ 에 수직으로 놓여진 수신 코일에 전류를 유도시킨다. 감

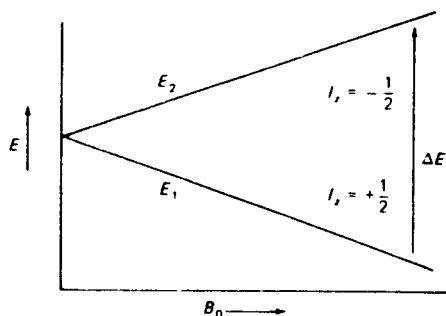


그림 1.  $I = 1/2$ 인 핵들의 거동. 외부 자장  $B_0$ 가 걸리면 각각의 핵은 두가지 에너지 상태중 한가지 상태로 존재하게 되며 에너지의 차이  $\Delta E$ 는  $B_0$ 에 비례한다.

지되는 신호는 FID(Free Induction Decay)라고 불리는데 시간의 함수로 주어지며 시스템이 갖고 있는 진동수  $\nu_0$ 들의 정보를 포함하고 있다. 시간 신호에서 진동수 정보를 구해내는 작업은 다름아닌 Fourier Transform(FT)이다. 곧 FID를 FT하면 스펙트럼이 얻어진다.

여기서 펄스 NMR을 현상학적 모델인 벡터 모델을 사용하여 기술하기로 한다. 이 모델에서는 각각의 핵이(또는 진동수)에 하나씩의 자화(magnetization) 벡터를 대응시킨다. 시료에 외부 자장  $B_0$ 가 걸리면 그 자장의 방향(z-방향)으로 자화 M이 생성된다(그림 2). 여기서 RF 펄스를 가하면 z-방향에 수직인 방향, 즉 x, y-방향으로 자화의 성분이 생성된다. 자화는 Larmor 진동수로 회전하고 있으므로 같은 진동수로 돌아가는 회전 좌표계를 상정하면 이 현상은 그림 2에 보인 바대로 자화 벡터가 기울어지는 것으로 표시된다. 펄스 각도(pulse angle)  $\alpha$ 는 펄스를 가해 준 시간  $t_p$ 에 비례하여 다음과 같이 주어진다.

$$\alpha = \frac{\gamma}{2\pi} B_1 t_p \quad (4)$$

여기서  $B_1$ 은 대개 기기적으로 정해지므로  $t_p$ 를 변화시켜  $\alpha$ 를 조절한다. 그리고  $\alpha = 90^\circ, 180^\circ, \dots$ 로 만드는 펄스를 각각  $90^\circ$ -펄스,  $180^\circ$ -펄스,  $\dots$ 로 부른다.

### 3. NMR 변수들

중요한 NMR 변수들로서 화학이동(chemical shift), 상호작용 상수(coupling constant), 완화시간(relaxation time), 강도, 그리고 밴드의 모양(bandshape) 등이 있다. 이들로부터 시료의 구조에 대한 정보와 분자 운동에 관한 정보 등을 구해내게 된다.

#### 3.1 화학이동

화학이동은 NMR에 있어서 가장 중요한 변수이다. NMR스펙트럼은 화합물의 구성 원자들을 그 구조에 따라

상세히 구별하여 준다. 이러한 분자 수준의 구조를 반영하는 능력의 우수함 때문에 NMR은 여러 분석 분야에서 유용하게 사용되는 것이다. 피크들이 스펙트럼의 다른 위치에서 나타나는 현상을 화학적으로 다른 환경에 놓인 원자가 다른 피크 위치에서 나타난다는 의미에서 '화학이동(chemical shift)'이라고 부른다. NMR 스펙트럼의 x축은 화학이동의 정도를 표시하는데 대개 ppm(part per million) 단위로 다음과 같이 정의된다.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (5)$$

여기서  $\nu_{\text{sample}}, \nu_{\text{ref}}, \nu_0$ 는 각각 시료 중의 어떤 특정한 핵의 진동수, 기준물질 중의 기준 핵의 진동수, 기기의 진동수를 나타낸다.

#### 3.2 상호작용 상수

핵들 간의 상호작용(coupling)은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 핵들이 공간을 통해서 직접적으로 상호작용하는 dipolar coupling과 사이에 있는 화학 결합들을 매개로 해서 간접적으로 상호작용하는 scalar coupling(또는 스핀-스핀 상호작용)이 그것이다. 이중 후자가 피크의 갈라짐(peak splitting), 즉 하나의 화학이동에 해당하는 피크가 주위의 특정한 영향으로 여러 개로 갈라지는 현상을 일으킨다. 화합물 내의 특정한 국소 구조에 해당하는 피크들이 특정한 패턴으로 갈라져서 화합물의 구조에 대한 직접, 간접적인 정보를 제공한다. 그리고 이러한 현상은 2D NMR을 포함한 다양한 종류의 NMR 실험을 행할 수 있는 중요한 근거가 되기도 한다.

스핀-스핀 상호작용의 정도를 '상호작용 상수' J(단위: Hz)라 부르는데 이것은 화합물 내부에서 일어나는 상호작용 결과 생성되는 것이므로 외부자장의 세기에 관계없이 일정하다. J의 크기로 상호작용하는 두 핵의 화학이동의 차이를  $\Delta\delta$ (Hz 단위)라 하면  $\Delta\delta$ 와 J가 유사할수록, 그리고 상호작용하는 핵들의 수가 많을수록 갈라짐 패턴을 알아내기 어렵게 된다.  $\Delta\delta$ (Hz 단위)는 외부 자장의 세기가

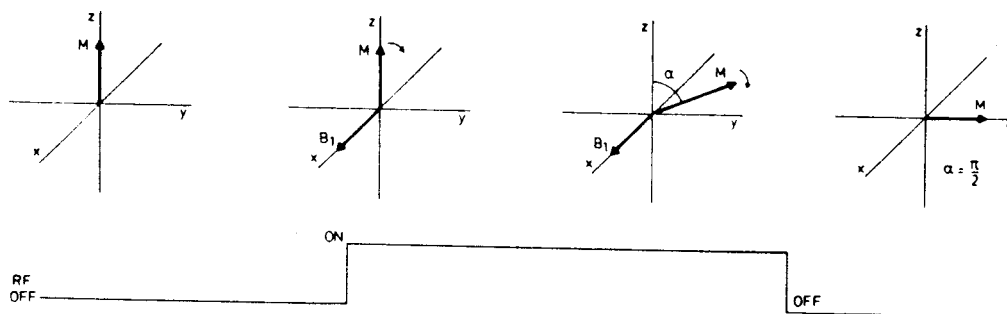


그림 2. RF 자장  $B_1$ 에 의한 자화 M의 거동. RF가 적용되는 동안은 자화가 회전 좌표계에서  $B_1$ 이 방향을 중심으로 회전한다. 이 RF 자장은 짧은 시간 동안만 적용되므로 펄스라고 불린다. 여기서는  $\alpha = 90^\circ$ 이므로  $90^\circ$ -펄스를 보인 것이다.

커질수록 비례하여 커지며, 따라서 스펙트럼이 보다 단순해진다.

### 3.3 완화시간

완화(relaxation)는 주어진 시스템이 그에 작용하는 속박 조건의 변화를 받았을 때 시간의 함수로 평형으로 돌아가는 현상을 총칭한다. 여기서 속박 조건은 온도, 압력, 체적, 화합물의 조성, 기계적 응력, 자기장, 전기장 등등 시스템의 상태에 영향을 미치는 인자들을 의미한다.

간단한 시스템에서 어떤 주어진 성질이 평형으로 벗어난 정도를  $P(t)$ 라고 하면  $P(t)$ 는 일반적으로 시간  $t$ 에 따라 지수적으로 감소하며

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (6)$$

와 같이 주어진다. 여기서  $P_0 = P(0)$ 이고,  $\tau$ 는 완화 시간이라고 부르는데 평형으로 돌아가는 정도가 빠르거나( $\tau$ 가 작은 경우) 늦은가( $\tau$ 가 큰 경우)하는 척도가 된다. 식 (6)을 살펴보면  $t = \tau$ 일 때  $P(t)/P_0 = 1/e = 0.37$ 이므로  $\tau$ 란 시스템이 평형으로  $1 - 0.37 = 0.63$ (또는 63%)만큼 완화된 시간을 의미한다.

NMR의 경우에도 이상과 마찬가지로, 시료에 펄스를 가하면 비평형 상태가 되며 이것이 평형 상태로 돌아가는 과정이 완화이다. 그림 3에  $90^\circ$  펄스를 가한 경우를 보였다. 충분한 시간이 지나면 자화가  $z$ -축을 향하고 있는 평형 상태에 이를 것이다. 시간  $t$ 에 따른 평형 상태로의 진행 과정은 일반적으로 다음과 같이 기술된다. 즉, 회전 좌표계의  $x, y$ -평면에서 보면 자화의 성분들(각 핵의 자기 쌍극자 모멘트들)이 퍼져나가고(이를 dephasing이라 부름) 그와

동시에 평형 상태, 곧  $z$ -축 방향을 향해서 정렬해 간다. 이러한 완화 거동은 자화의 성분( $M_x, M_y, M_z$ )을 사용해서 두 가지 측면에서 기술하는 것이 편리하다.

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (7)$$

여기서  $M_0$ 는 평형 상태에서의 자화이다.  $T_1$ 과  $T_2$ 는 식 (6)의  $\tau$ 와 동일한 의미를 갖고 있으며 각각 '스핀-격자 완화 시간'과 '스핀-스핀 완화 시간'이라고 불린다.

### 3.4 감 도

NMR의 분석 방법으로서의 장점 중 하나는 통상의 경우 각 피크의 넓이(감도)가 피크에 해당하는 핵의 숫자에 비례한다는 것이다. 이러한 성질을 사용하여 정량 분석이 가능하다. 여기서 주의할 점은 피크의 높이만으로는 정량적이지 않다는 것이다.  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼의 경우에는 감도 및 분해능을 높이기 위하여 proton decoupling을 행하는 것이 보통인데 이때 정량성이 없어진다는 사실에 주의해야 한다. 따라서 정량 분석을 위해서는 특별한 실험 조건이 필요하다(아래 참조).

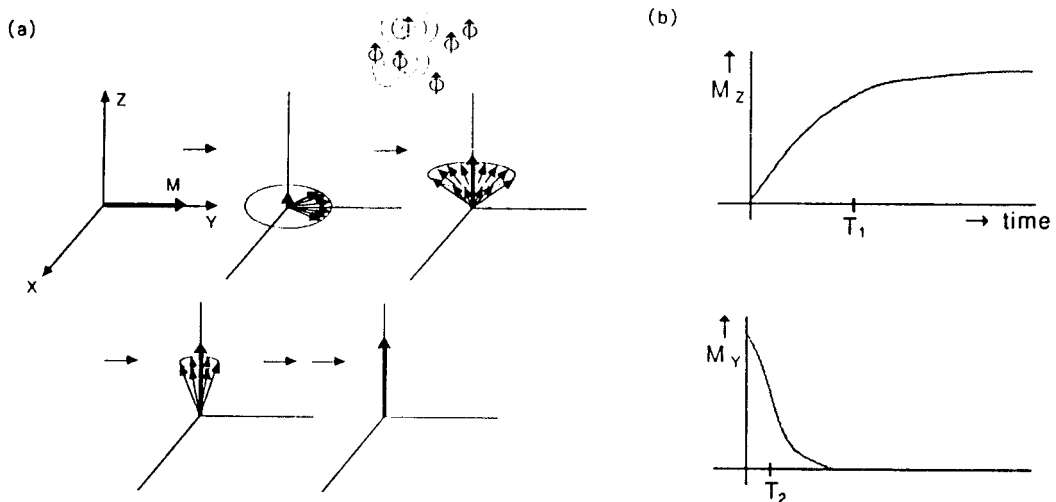


그림 3.  $90^\circ$  펄스를 가한 후의 NMR 완화 거동. (a) 자화  $M$ (굵은 화살표)은 핵의 자기적 성질인 쌍극자 모멘트들(가는 화살표)의 합으로 주어진다. 쌍극자 모멘트들은 서로 간의(스핀-스핀) 상호작용(위의 그림)에 의해서 빠르게  $xy$ -평면으로 퍼지며, 주위와의(스핀-격자) 상호작용에 의해서 평형 상태로 이행해 간다. (b) 자화의 성분  $M_z, M_y$ 의 거동.

#### 4. $^{13}\text{C}$ NMR

유기 화합물에서 주로 보이는  $^1\text{H}$ 의 화학이동의 범위가 0~12 ppm인데 비해서  $^{13}\text{C}$ 은 0~250 ppm에 달한다. 따라서 피크들이 널리 퍼져 나타나서 분해능이 좋으며 입체적인 환경에 더욱 민감하여 보다 나은 분석 능력을 보인다. 반면에  $^{13}\text{C}$ 은  $^1\text{H}$ 에 비해서 감도가 약 1/5800밖에 되지 않는다. 이는 자연 함량이 1.1%이며 자기적 성질의 세기의 척도인 magnetogyric ratio  $\gamma$ 가  $^1\text{H}$ 의 약 1/4이기 때문이다 (cf. 감도  $\propto$  자연 함량  $\times \gamma^3$ ).

그리고  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  상호작용은 낮은 자연 함량 때문에 무시할 수 있는 반면  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  상호작용은 커서 그 크기가  $^1\text{H}$ 이  $^{13}\text{C}$ 에 직접 붙어있는 경우 대략 125 Hz( $\text{sp}^3$  탄소)~250 Hz( $\text{sp}$  탄소)에 달하며 몇 개의 결합만큼 떨어진  $^1\text{H}$ 과의 상호작용도 작지 않다. 이러한 결과 피크들이 중첩되어 해석이 곤란해진다. 그래서 사용하는 방법이 'proton decoupling' 법인데 '이중 공명(double resonance)'이라고도 불린다. 이 방법은 동시에  $^1\text{H}$ 의 공명 주파수를 가진 비교적 강한 RF 장( $B_{1\text{H}}$ )을 걸어주면서  $^{13}\text{C}$ 을 관측하는 방법이다.  $B_{1\text{H}}$ 에 의해  $^1\text{H}$ 이 빠르게 위 아래로 flip해서  $^{13}\text{C}$ 은 평균적인 영향만을 느끼게 되어서 결국 스핀-스핀 상호작용이 제거된다. Proton decoupling된  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 자기적 환경이 다른 핵은 각각 하나의 피크에 대응하여  $^1\text{H}$ 의 경우보다 일반적으로 해석이 용이하다.

이러한 decoupling 결과 감도가 훨씬 증가한다. 이러한 감도의 증가를 Nuclear Overhauser Effect (NOE)라고 부른다. 그런데 이 NOE가 핵마다 다르기 때문에 피크 면적과 해당 핵의 숫자와의 비례관계가 파괴된다.  $^{13}\text{C}$ 의 화학이동은 화학구조에 아주 민감하며 흔히 간단한 계산법을 사용하여 예측이 가능하다. 따라서 피크들의 갈라짐이나 면적의 정량성의 정보를 희생하고도 decoupling에서 얻어진 감도 높은 피크들로부터 결정되는 화학이동에 관한 정보만으로도 충분히 유용한 분석을 행할 수 있는 경우가 대부분이다. 물론 다른 여러 경우에 있어서 스핀-스핀 상호작용에 의한 갈라짐 현상이나 정량적인 피크 면적이 분석적으로 유용한 것도 사실이다.

$^{13}\text{C}$  NMR로 정량 분석을 행할 때 주의해야 할 것이  $T_1$ 과 NOE이다. 우선  $T_1$ 에 대해 살펴보자면, NMR 실험에서는 일반적으로 S/N비를 높이기 위해 여러번 반복 측정을 통하여 signal averaging을 행하는데 이때 다음 측정이 진행되기 전에 system이 충분히 완화되어 있어야 한다. 이를 위해서 대략  $5 \cdot T_1$  이상을 기다려야 한다. 이를 pulse delay라 한다. 그런데  $T_1$ 이 수초 또는 그 이상이 되어서 자화가 평형 상태로 돌아오는데 걸리는 시간이 길리는 고분자는 흔하다. 간혹 완화시간을 짧게 만들 목적으로 완화 조제(relaxation reagents)를 사용하기도 한다. 다음으로 NOE에 대해서 살펴보면, 다른 환경을 가진 핵 간에 나타

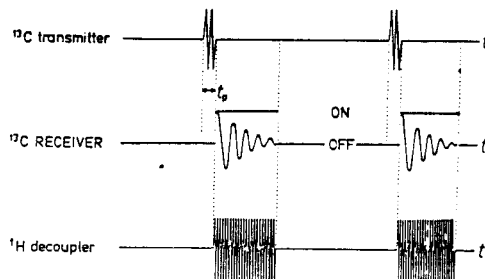


그림 4. Inverse Gated Decoupling법의 펄스 순서도.  $^1\text{H}$  decoupler는 NMR 신호를 측정하는 동안에만 켜진다.

나는 NOE의 차이를 극대화하기 위하여 proton decoupling을 행하지 않는 방법을 사용할 수 있는데 이 방법은 스펙트럼이 복잡해지기 때문에 좋은 방법이 아니다. 따라서 일반적으로 이용하는 방법은 FID를 acquisition할 때만 decoupler를 켜는 inverse gated decoupling 방법이다(그림 4). 평형 상태로 진행되는 동안은 decoupling이 행해지지 않기 때문에 정량성이 보존되며 측정하는 동안에는 decoupling이 행해져서 단순한 형태의 스펙트럼이 얻어진다.

#### 5. 실험측면 - NMR 용매

고분자 시료의 NMR 실험은 전반적으로는 저분자량 시료와 유사하게 진행된다. 따라서 여기서는 고분자 NMR 실험을 행할 때 특히 중요한 NMR 용매에 대하여만 기술하기로 한다.

고분해능 용액 상태 NMR 실험을 위해서는 우선 고분자 시료를 적당한 용매에 용해시켜야 한다. 하지만 용매의 선정은 쉽지 않은 것이 보통이다. 용매는 고분자 시료를 용해시킬 수 있는 '좋은 용매(good solvent)'이어야 하며, dipolar broadening을 최소화하기 위해 점도가 낮아야 한다. 또한 용매는 장상-진동수 locking을 위해서 중수소화되어 있어야 한다. 간혹 대신 중수소화된 공용매(cosolvent)를 통상의 용매에 혼합하여 사용하기도 하고, 바깥쪽에는 locking을 위한 중수소 용매를 넣을 수 있게 고안된 이중 cell을 사용하기도 한다. 많은 종류의 고분자 시료, 특히 결정성 고분자들은 높은 온도(약 100~150°C)를 필요로 한다. 용액의 농도는  $^1\text{H}$  NMR의 경우 1~5% (w/w) 정도면 충분하지만  $^{13}\text{C}$  NMR의 경우엔 감도가 낮기 때문에 대략 10% (w/w) 이상으로 하며 점도가 너무 높지 않은 범위 내에서 진할수록 좋다. 불용분이 남아있을 경우 스펙트럼의 질을 저하시키기 때문에 Millipore filter membrane 등을 사용해서 제거하는 것이 좋다. 그리고 용매의 종류, 특히 그의 극성(polarity)에 따라 고분자의 NMR 스펙트럼이 달라질 수 있음에 주의해야 한다. 따라서 NMR 실험을 보고할 때에는 항상 사용된 용매의 종류를 밝혀야

하며 문헌의 데이터와 비교할 때에도 용매의 영향을 유념해야 한다.

PE(LDPE, HDPE), PP, 또는 ethylene 공중합체들과 같은 포화 탄소 고분자들과 acetal 수지를 포함하는 polyalkylene oxide류와 같이 고온이 요구되는 시료들에는 chlorobenzene류의 용매가 주로 사용되며, 대표적인 것은  $C_6D_6$ /ODCB(orthodichlorobenzene)(1/3 w/w, 측정온도: 120~130°C)이다. PS, SAN, ABS 등을 포함한 styrene계와 PMMA, polyacrylates 등을 포함한 acryl계 고분자 시료들과 이들의 공중합체들에는  $CDCl_3$ (대략 25~50°C)가 주로 사용된다.  $CDCl_3$ 는 이외에도 vinyl acetate를 함유하는 고분자와 polydimethylsiloxanes, 천연 고무를 포함한 polydiene류의 선형 고무 수지들, butyl rubber, polysulphone, polycarbonates, PPO, 불포화 PET, epoxy 수지 등에 광범위하게 사용된다. Vinyl chloride계의 고분자에는  $CDCl_3$ ,  $CD_3COCD_3$ (acetone- $d_6$ ) 및 ODCB 등이 사용될 수 있다. 또한 polyvinyl fluoride와 polyvinylidene fluoride에는  $(CD_3)_2NCDO$ (DMF- $d_7$ )이 사용되며, nylon계통의 고분자에는 formic acid가, 그리고 polyurethane, urea resin, melamine resin 및 polyvinyl alcohol 등에는 DMSO- $d_6$ 가 주로 사용된다. 액정이나 PET, PBT 등의 벤젠고리가 많은 고분자일 경우  $CF_3COOD$ 가 사용될 수 있다. 그리고 수용성 고분자들에선 물론  $D_2O$ 가 사용된다. 참고로 최근의 보고<sup>1</sup>에 의하면 polyester계통에는  $CF_3COOD/CDCl_3$  혼합물이 사용될 수 있다.

이상은 하나의 예시에 불과하며 온도 조건이나 가교 특성, 결정성 등과 같은 시료/실험 조건에 따라서 다른 용매를 사용해야 하는 경우가 많다. 그럴 때는 관련 문헌이나 반복 실험을 통해서 용매를 주의깊게 선정해야 한다.

## 6. 고분자 NMR 스펙트럼 해석

NMR 스펙트럼은 근본적으로 국소적인 자기 환경(local magnetic field)의 함수이다. 한 핵을 중심으로 보면 대략 3~6개의 화학결합 이내의 핵들만이 영향을 미치고 있다고 할 수 있다. 다른 말로 표현하면 다수의 화학결합을 가진 화합물의 NMR 스펙트럼은 '약 6~12개로 이루어진 단위(또는 단편, fragment)들의(연속성에 의하여 변형된 채로의) NMR 스펙트럼의 합'이라고 볼 수 있다. 이런 관점에서 생각하면 저분자량 화합물의 NMR 스펙트럼과 고분자의 그것을 구별한다는 것은 의미가 없다. 하지만 고분자는 통상 긴 사슬로 이루어져 있으며 그 연속 순서들이 통계적으로 발생하고 있기 때문에 그 NMR 스펙트럼의 이해를 위해서는 특별한 접근 방식이 필요하다. 여기서는 NMR 스펙트럼에서 가장 중요한 화학이동에 관한 사항들을 중심으로 다루기로 한다.

### 6.1 일반적인 밴드 지정(Assignment)

일단 고분자 시료의 NMR 스펙트럼이 얻어지면 화학이동과 화학 구조를 연관짓는 지정을 해야 한다. 이를 위해서는 우선 문헌이나 스펙트럼 데이터 베이스를 사용한 표준 스펙트럼들과 비교를 실시한다. 표준 스펙트럼을 구할 수 있으나 하는 것은 미지의 시료를 확인하는 일에 있어서 아주 중요한 관건이 된다. 많이 사용되는 표준 스펙트럼集을 참고문헌<sup>2~7</sup>에 보였다. 그리고 고분자의 경우에는 여러 문헌에 산재되어 있는 것이 보통이며 몇몇 스펙트럼集<sup>8~10</sup>도 구할 수 있다. 그런데 정확한 스펙트럼 matching이 이루어지지 않았을 경우에는 유사한 패턴을 갖는 표준 스펙트럼들로부터 시료의 스펙트럼에 관한 정보를 얻는다. 그리고 상관도표를 사용하여 일차적인 지정을 하고 그에 해당되는 화학 구조들을 추정된 결과들과 종합하여 가능한 구조를 제안하게 된다. 화학이동에 영향을 주는 유도효과, 공명효과, 다른 원자들에 의한 차폐 및 차폐감소 효과, 그리고  $^{13}C$ 의 경우 상자성 효과 등을 고려하면 도움이 된다.

일차적인 지정을 위한 또 한가지 접근은 추정되는 구조의 화학이동을 간단한 additive rule에 의해서 계산해 내는 방법을 통해서 이루어질 수 있다.  $^1H$  NMR의 경우 i)  $M-Y$  ( $M=CH_3, -CH_2, -\underset{|}{\underset{|}{CH}}$ ), ii)  $M-C-Y$ , iii)  $Y_1-CH_2-Y_2$ ,  $Y_1-\underset{|}{\underset{|}{CH}}-Y_2$ 와 같은 구조에서 methyl, methylene, 그리고

methine기(M)들의 주위에 어떤 관능기(Y)가 오는데 따라 각각의 화학이동이 변화하는 정도가 기본적인 교제<sup>11~13</sup>에 도표화되어 있으며, 불포화 수소와 방향족 수소의 화학이동을 계산하는 법도 또한 나와 있다.

$^{13}C$ 의 경우는 일반적으로  $^1H$ 에 비해서 additive rule이 보다 잘 적용된다. Alkanes, alkenes, alcohols, carboxylic acids와 esters, amines, amides, aromatic 화합물 등의 다양한 화합물에 대한 additive rule들이 만들어져 있다.<sup>14~19</sup>

최종적으로 추정된 구조들을 포함하고 있는 표준 물질들의 스펙트럼을 참조해 봄으로써 추정의 타당성을 검증하게 된다. 필요하면 모델 화합물들을 제조하거나 구해서 NMR 스펙트럼을 얻어야 한다.

### 6.2 고분자에 특정한 밴드 지정

Vinyl과 vinylidene 계통의 단량체는 여러 종류가 있으며 이들의 단중합체나 공중합체의 종류는 더욱 많다. 특히 후자의 경우는 공단량체의 조성의 변화와 연속구조(sequence)의 변화를 고려하면 거의 무한대의 종류가 존재한다고 할 수 있을 것이다. 따라서 이들의 표준 스펙트럼을 획득하기가 곤란한 경우가 대부분이다. 이때 적당한 additive rule과 종합반응 모델을 기본으로 하는 컴퓨터 시뮬레이션을 결합하여 밴드 지정에 쉽게 참고가 될만한 스펙트럼을 계산해낼 수 있다.<sup>20</sup> 이러한 접근 방식을 필자가 SAN에



고분자를 합성할 때 모든 유기합성이 그러하듯 중간 단계 체크 및 최종 합성체의 확인이 필요한데 NMR은 그 과정에서 강력한 능력을 발휘한다. 저분자량에서와 다른 점은 고분자의 경우엔 그 분석에 있어서 통계적인 개념이 들어갈 경우가 많다는 것이다. 그리고 NMR은 또한 그래프트화 또는 고리화 같은 고분자 반응 생성물의 확인에 이용될 수 있다.

(ii) 고분자 주쇄 구조 분석. 예를 들어 비닐 고분자의 택티서티 분석, 공중합체 분석, diene류 고분자에서 다양하게 발생하는 구조 규명, 가교 및 분지 분석, 그리고 압전성을 보이는 poly(vinylidene fluoride) 같은 비대칭 단량체를 갖는 불소 고분자에서 중요한 머리-꼬리(HT) 구조와 머리-머리(HH) 구조의 함량 및 그들의 분포 측정 등 많은 분야가 이에 해당한다. 이들이 용액상태 NMR에 의한 고분자 분석에서 가장 활발히 적용되고 있다.

(iii) 말단기의 확인 및 정량, 그리고 그를 통한 수평균 분자량의 측정. 말단기가 잘 정의되어 있는 고분자의 경우 NMR을 사용해서 그 확인 및 정량이 가능하면 그로부터 수평균 분자량을 산출할 수 있다. 고분자들의 말단이 이중결합을 이루고 있으면 열안정성이나 색깔 등의 물성에 미묘한 변수로 작용할 수도 있기 때문에 이의 검출이 필요한 경우도 종종 있다.

(iv) 분해나 부반응에 의해 생성된 구조의 확인 및 그를 통한 메카니즘의 제안. 많은 종류의 고분자는 빛이나 열 등에 의해서 분해되며 polyene 구조나 carboxyl기를 포함한 다양한 구조를 생성시킨다. 그리고 중합반응 중이나 후에 부반응이 생기는 경우도 있다. 그러한 분해나 부반응 경로를 추적하고 규명하면 가공 상의 문제점 해결이나 품질관리 등에 도움을 줄 수 있다.

(v) 용액 상태에서의 고분자의 운동을 살피는 용액 동력학(solution dynamics). 이를 통해서 주쇄의 segment 운동이나 측쇄의 재배향 운동 등을 알아낼 수 있으며, 이것은 다시 고분자의 충격강도를 포함한 기계적 성질들의 규명에 필요한 정보를 제공할 수 있다. 또한 고분자 용액에서의 분자 회합이나 흡착 또는 탈착 등의 현상을 해석하는 데에도 사용될 수 있다.

(vi) 중합 반응 메카니즘 규명.

여기서는 이중에서 공중합체 분석과 polyethylene의 분지 분석에 관한 사항만을 구체적으로 다루기로 한다.

## 7.2 공중합체 분석

공중합체의 조성 분석과 그를 통한 반응성비의 산출에 NMR이 사용된다. 나아가서 연속구조를 분석할 수 있으며, 이는 Ethylene-Propylene 중합체를 위시해서 다양한 공중합체의 분석에 적용이 되고 있다. 그리고 연속구조의 분석을 통하여 공중합체의 블록화 정도를 알 수 있으며 또한 어떤 특정한 물성에 미치는 공단량체의 역할을 규명할 수 있다.

먼저 공중합체 연속 구조 분석을 살펴보자. 공중합체에서는 대개 연속구조와 함께 택티서티의 연속구조도 복합되어 나타나므로 해석이 간단치 않은 경우가 보통이다. Styrene(S)-Methyl methacrylate(M) 공중합체(50 : 50)의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 그림 7에 보였다.<sup>25</sup> 이중 (a)는 자유 라디칼 공중합 반응에 의해서 생성된 랜덤 공중합체이며, (b)는 반응 시스템에 일종의 복합체(complex)를 사용하여 중합한 교대 공중합체이다. 우선 랜덤 공중합체의 스펙트럼에 비해서 교대 공중합체의 그것은 단순한데 이는 랜덤 공중합체에는 다양한 종류의 연속구조가 존재하는 반면 교대 공중합체에는 몇 가지 정의된 구조만이 나타나기 때문이다. 예를 들어 M 중심 triad 연속구조를 생각해 보면 교대 공중합체에서는 S-M-S 구조만 가능하며(밀줄은 피크가 관측되는 단량체를 의미함) 입체구조의 영향이 같이 나타나면  $S_mM_mS$ ,  $S_mM_rS$ ,  $S_rM_rS$ 의 세 가지만 가능하다. (여기서 r과 m은 각각 좌우 측의 단량체들이 racemic과 meso의 입체구조 관계를 이루고 있음을 표시함.) 반면에 랜덤 공중합체에서는  $M_mM_mM$ ,  $M_mM_rM$ ,  $M_rM_rM$ ,  $M_mM_mS$ ,  $M_mM_rS$ ,  $M_rM_mS$ ,  $M_rM_rS$ ,  $S_mM_mS$ ,  $S_mM_rS$ ,  $S_rM_rS$ 의 구별 가능한 열 가지 구조가 나온다. 따라서 랜덤 공중합체의 스펙트럼은 교대 공중합체의 그것에 비해 보다 연속적인 피크 패턴을 이루게 된다. 이들이 이루는 통계적인 관계식<sup>22</sup>을 기본으로 하여 피크의 강도들과 연관을 지으면 각각의 연속구조의 함량 뿐만 아니라 공중합체를 정의하는 파라미터들을 계산해 낼 수 있다. 그리고 단일 입체구조의 영향이 나타나지 않거나 미미하면 그 해석이 보다 단순해짐은 물론이다.

연속구조 분석을 수행하면 그 결과로 공중합체의 블록화 정도를 알 수 있다. 블록 공중합체에서는 다른 두 종류의

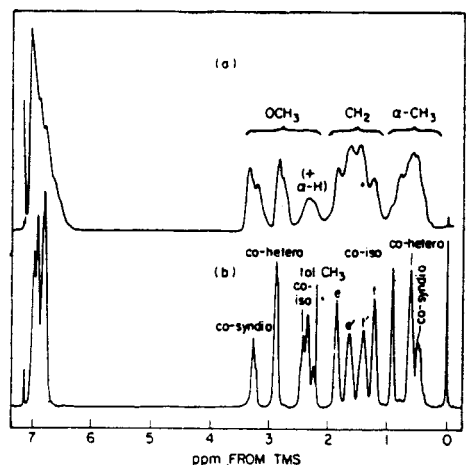


그림 7. 랜덤(a) 및 교대(b) S-M 공중합체의 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼. Hexachlorobutadiene 10% (w/v) 용액, 80°C에서 측정됨. "tol. CH<sub>3</sub>"는 반응에 사용된 toluene 불순물에 기인함.



단량체가 이어지는 연속구조의 함량이 무시할 정도이므로 그 스펙트럼은 실은 각 성분의 단일 중합체를 합량으로 가중하여 더한 것과 일치한다. 그리고 다른 종류의 단량체가 연속되어 있는 구조에 해당하는 피크가 나타나지 않는다. 한 예로서 SBS 트리블록 공중합체의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼을 그림 8에 보였다. 강한 피크들만 지정해 놓았으며 보다 자세한 지정은 문헌<sup>26,27</sup>을 참조하길 바란다. 블록의 이음부분(joint)은 대개 그 농도가 낮아서 측정 또는 확인이 쉽지 않지만 특정한 구조를 이루고 있을 경우 가능하기도 하다.

### 7.3 PE 분지

Polyethylene은 반복구조가 가장 단순한 것임에도 불구하고 중합조건에 따라 다양한 구조를 보인다. 그리고 주로 olefin 계통의 여러 가지 종류의 공단량체가 사용되기도 하기 때문에 그 구조는 더욱 복잡해진다. PE의 분지를 형성하는 주된 mechanism은 비교적 안정한 6각형 고리 형태를 중간 단계로 하는 일종의 연쇄이동(chain transfer)인 backbiting으로 알려져 있다. PE의 분지는 크게 두 가지, 즉 긴 사슬 분지(long chain branching, LCB)와 짧은 사슬 분지(SCB)로 나누어진다. 이중 LCB는 주로 유연학적 성질에, 그리고 SCB는 morphology에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 분지의 분석에는 점도측정, 팽윤법

등이 사용될 수 있지만 NMR이 아주 유용한 방법이 될 수 있다. 실은 NMR은 탄소 개수의 단위로 표시되는 길이가 약 6개인 분지까지 구별할 수 있고 그 이상의 길이의 분지는 모두 LCB로 인식한다. 그러나 분지 메카니즘 상 대략 길이가 6 또는 그보다 약간 큰 분지들은 거의 존재할 확률이 없고 길이가 6이상 되는 것들은 차라리 LCB로 존재한다는 사실에 힘입어 NMR은 SCB뿐만 아니라 LCB의 정량에도 사용될 수 있다.<sup>28</sup>

PE 분지의 정량은 대략 모델 화합물들의 사용에 근거하여 가능하다. 즉 일정한 길이의 분지를 가진 화합물들의 스펙트럼을 해석한 후 그 결과를 사용하여 그림 9에 보인 것과 같은 일반적인 PE 시료의 스펙트럼에 관한 밴드 지정을 할 수 있다. 이때 각각의 특정한 분지 구조에만 해당하는 피크들을 선정하여 그 강도로부터 분지의 함량을 계산해 낸다.<sup>28,29</sup>

## 8. NMR 펄스 기법

분광법에서는 스펙트럼에 나타난 특징들을 해석함으로써 시료의 물리·화학적 정보를 얻는 일이 가장 중요한 일 중

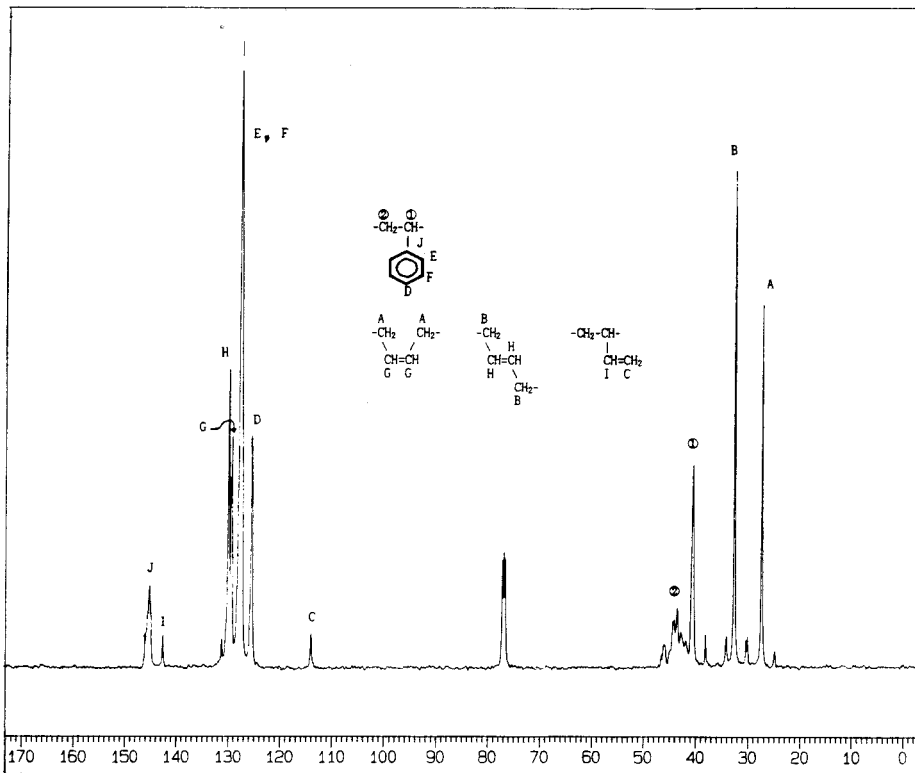


그림 8. SBS 트리블록 공중합체의 500 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼.

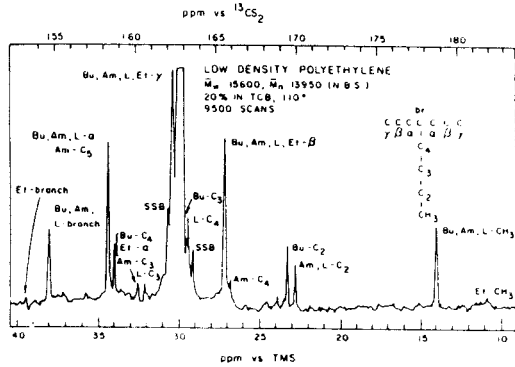


그림 9. LDPE의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼의 지정.

하나가 된다. 이러한 작업은 스펙트럼과 물리·화학적 구조와의 상관 관계를 확립하는 일이며, 다른 말로 지정이라고 불린다. 그런데 다른 분광법과 비교하여 NMR이 갖는 장점은 특별한 NMR 기법을 통하여 피크의 성격 내지는 종류와 피크들간의 상관 관계를 알 수 있다는 점이다. 이것은 시료에 펄스들을 연속적으로 가하는 방법, 환언하면 펄스열(pulse sequence)의 사용을 그 기본으로 하며, 따라서 총칭하여 펄스 기법(pulse technique)이라 불린다. 이러한 기법들을 통하여 예를 들어 주어진  $^{13}\text{C}$  피크가 1차 탄소 피크인지 또는 2차 탄소 피크인지 등을 구별할 수 있으며, 주어진  $^1\text{H}$  또는  $^{13}\text{C}$ 의 두 피크 A와 피크 B가 공간적 또는 화학 결합적으로 가까운지 아닌지를 알 수 있다. 이것은 곧 피크 스스로 자신의 정체성을 드러내는 것이며, 따라서 최적의 분석의 근거를 제공한다. 이런 이유로 하여

특수 펄스 기법들은 폭발적인 발전을 계속하고 있다. 표 2에 대표적인 특수 펄스 기법들을 요약해 놓았다.<sup>30-33</sup> 이들 중에서 고분자 분석에 자주 사용되고 있는 몇몇 기법만을 소개하기로 한다. 지면 관계상 예들은 몇 가지 경우에만 국한하였다.<sup>25, 34, 35</sup>

### 8.1 DEPT

이 방법에서는 펄스열 중 한 펄스의 각도  $\theta$ 의 함수로 스펙트럼이 얻어진다. 이때  $\theta$ 에 따라서 CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>의 강도가 각각 변한다. 이를 그림 10에 보였다.  $\theta=45^\circ$ 이면 signal이 모두 +이며  $\theta=90^\circ$ 이면 CH만 +이고 나머지는 0이다. 그리고  $\theta=135^\circ$ 이면 CH와 CH<sub>3</sub>가 +인 반면 CH<sub>2</sub>는 -이다. 따라서 이러한 성질을 이용하여 각 탄소에 해당하는 subspectrum을 얻을 수 있다. 즉, 펄스 각도  $\theta$ 를 사용하여 얻은 스펙트럼을 DEPT( $\theta$ )로 표기하면, CH-subpectrum = DEPT(90), CH<sub>2</sub>-subpectrum = DEPT(45) - DEPT(135), 그리고 CH<sub>3</sub>-subpectrum = DEPT(45) + DEPT(135) - 0.707 DEPT(90)으로 주어진다. 이렇게 각각의 subspectrum을 얻어내는 작업을 'spectral editing'이라 부른다. DEPT는 가장 우수한 spectral editing 방법으로 알려져 있다.

DEPT를 styrene-acrylonitrile 공중합체의 aliphatic 영역에 적용한 결과를 그림 11에 보였다. 이러한 과정을 통하여 중첩되어 있는 영역의 피크들을 구별하여 연속구조 분석이나 정량 분석을 행할 수 있게 된다.

### 8.2 H, H-COSY

H, H-COSY는 초기에 개발된 2D NMR 방법이며 아직까지도 가장 많이 사용되고 있다. 이 스펙트럼에서는 대각선 방향으로 1D  $^1\text{H}$  NMR이 나타나며('대각선 피크'), J-

표 2. 자주 사용되는 펄스 NMR 기법  
One-Dimensional(1D) Techniques

Name	Types of information	Comment
APT	CH, CH <sub>3</sub> : positive signal CH <sub>2</sub> , quaternary : negative signal	- Not powerful but simple to implement
Refocussed INEPT	quaternary : no signal	- Best for enhancement by polarization transfer
- without decoupling	CH : positive doublet CH <sub>2</sub> : negative triplet CH <sub>3</sub> : positive quartet	
- with BB decoupling	CH : positive singlet CH <sub>2</sub> : negative singlet CH <sub>3</sub> : positive singlet	
DEPT	quaternary : no signal	- Best spectral editing method
DEPT(45°)	CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> : all positive signals	
DEPT(90°)	CH : positive signal CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> : no signals	
DEPT(135°)	CH, CH <sub>3</sub> : positive signals CH <sub>2</sub> : negative signal	


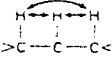





APT = Attached Proton Test

INEPT = Insensitive Nuclear Enhancement by Polarization Transfer

BB = Broad-band

DEPT = Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

**Two-Dimensional(2D) Techniques**

Name	Frequency axis		Mechanism	Application	Comment
	F <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>			
H, H-COSY	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	 ${}^nJ_{HH}(n=2,3)$	Homonuclear shift correlation Signal assignment Detection of couplings	Most important technique Fast routine technique
DQF-COSY			same as H, H-COSY	Suppression of diagonal peaks More clear cross-peak patterns	Best standard technique
Relayed COSY					
- Homonuclear	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	 ${}^nJ_{HH}(n=2,3)$	Assignment in crowded spectral regions	
- Heteronuclear	δ <sub>C</sub>	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	 ${}^nJ_{HH}(n=2,3) ; {}^1J_{CH}$		
HETCOR	δ <sub>C</sub>	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	 ${}^1J_{CH}$	Heteronuclear shift correlation	Routine method
2DJ					
- Homonuclear	δ <sub>H</sub>	J <sub>HH</sub>	 ${}^nJ_{HH}(n>2)$	Determination of J and δ	
- Heteronuclear	δ <sub>C</sub>	J <sub>CH</sub>	 ${}^1J_{CH}$	Determination of multiplicity and δ	
NOESY	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	δ <sub>H</sub> , J <sub>HH</sub>	 $NOE(\propto r_{HH}^{-6})$	Distance information 3D structure of molecules Exchange spectroscopy	Important in biochemistry
2D INADEQUATE	δ <sub>C</sub> , J <sub>CC</sub>	D. Q. frequency	$>C \leftrightarrow C<$	${}^1J_{CC}$	C-C connectivity Very insensitive

${}^nJ_{AB}$  : scalar (spin-spin) coupling between nuclei A and B separated by n bonds

H, H-COSY = Homonuclear Shift Correlated Spectroscopy

DQF-COSY = Double Quantum Filtered COSY

HETCOR = Heteronuclear Shift Correlated Spectroscopy (= C, H-COSY)

2DJ = 2D J-resolved Spectroscopy

NOESY = NOE Correlated Spectroscopy

INADEQUATE = Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment

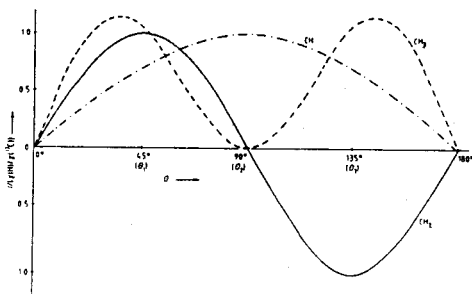


그림 10. DEPT에서 펄스 각도 θ에 따른 CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>의 탄소의 강도.

coupling을 하고 있는 피크 간에는 교차 피크(cross-peak)가 나타난다. 그림 12에 도식적으로 X-CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 CH<sub>2</sub>-Y

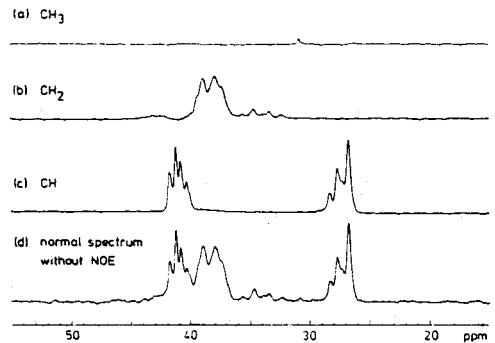


그림 11. SAN의 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼. (a)-(c)는 DEPT에 의한 subspectrum들이며 (d)는 보통 스펙트럼이다.

대한 COSY 스펙트럼을 보였다. 여기서 X와 Y는 <sup>1</sup>H이 없거나 거리상 멀리 떨어져 있는 관능기로 보면 된다. 이처럼

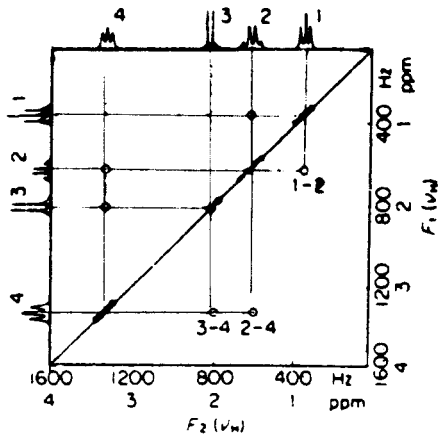


그림 12. X-CH<sup>1</sup>-CH<sup>2</sup>-CH<sup>3</sup>의 H, H-COSY 스펙트럼의 개략도.  
CH<sup>3</sup>-Y  
윗첨자는 피크 번호를 표시함.

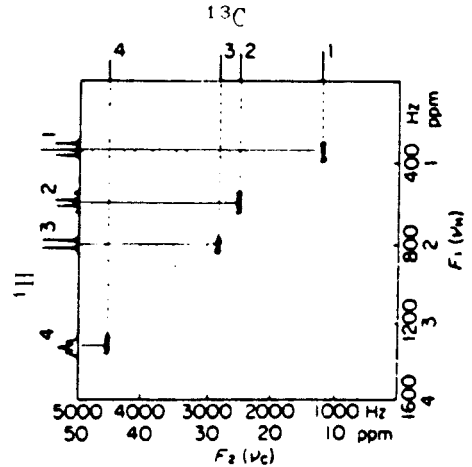


그림 14. 그림 12의 구조에 대한 HETCOR 스펙트럼 개략도.

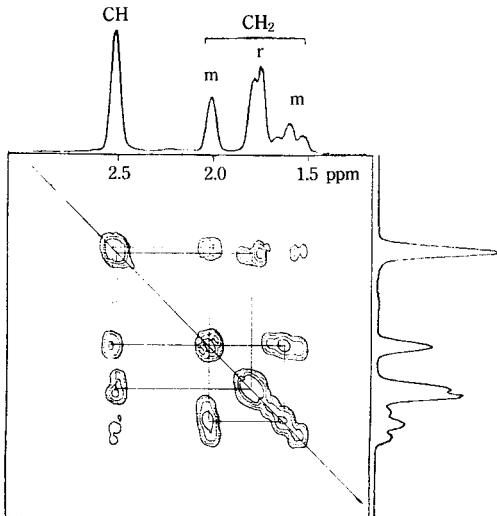


그림 13. Polymethylacrylate의 H, H-COSY 스펙트럼.

피크 간의 연결성(connectivity)이 교차 피크를 통하여 명확히 나타나므로 쉽게 피크들을 지정할 수 있게 된다.

Polymethylacrylate(PMA)의 <sup>1</sup>H 스펙트럼에서 CH<sub>2</sub> 영역의 피크가 갈라져 보였다. 이것을 지정하고자 COSY 측정을 행했다. 얻어진 스펙트럼을 그림 13에 보였는데 m이라 표시해 놓은 피크들과 CH 피크, 그리고 r 피크와 CH 피크간의 각각 교차 피크가 보이며, 또 m 피크간에 교차 피크가 보인다. 이 결과와 PMA의 입체 구조를 고찰하여 m은 isotactic, r은 syndiotactic 구조에 해당함을 알 수 있었다.

그리고 H, H-COSY의 변형으로서 DQF-COSY가 있는데 이것은 COSY보다는 측정 시간이 오래 걸리지만 대각선

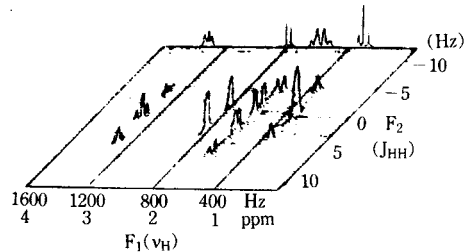


그림 15. 그림 12의 구조에 대한 2DJ 스펙트럼 개략도.

피크들을 상당히 줄여주며 교차 피크들을 보다 뚜렷이 나타내 주기 때문에 대각선 근처에 존재하는 중요한 교차 피크들이 대각선 피크들에 의해 가려질 경우에 유용하다.

### 8.3 HETCOR

HETCOR에서는 한 좌표축은 <sup>1</sup>H 스펙트럼에, 그리고 다른 축에는 <sup>13</sup>C(또는 다른 종류의 핵도 가능) 스펙트럼이 나타난다. 그리고 <sup>1</sup>H과 <sup>13</sup>C이 직접 연결되어 있을 경우 해당하는 각 피크들의 교차 피크가 스펙트럼에 나타나게 된다(그림 14). <sup>1</sup>H의 화학이동과 <sup>13</sup>C의 그것은 다른 경향을 보이기 때문에 두 가지 정보를 혼합하면 <sup>1</sup>H과 <sup>13</sup>C 스펙트럼 모두를 지정하기에 용이해지는 경우가 대부분이다.

### 8.4 동핵 2DJ

동핵(homonuclear) 2D J-분해 스펙트럼에서는 한 축에는 통상의 1D 스펙트럼이, 그리고 다른 축에는 상호작용상수 J가 나타난다(그림 15). 따라서 1D 스펙트럼에서 복잡하게 중첩되어 있는 피크들이 각 갈라짐 패턴들이 J 축에 명확히 나타나므로 용이하게 피크들을 구별할 수 있으며 J의 크기를 쉽게 측정하고 또 그것과 갈라짐 패턴에 대한 정보를 종합하여 스펙트럼 지정을 할 수 있게 된다.

### 8.5 2D INADEQUATE

INADEQUATE 방법은 <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C의 상호작용에 의존한

다. 세 개의 탄소가 연결된 경우를 생각해 보면 낮은 자연 함량 때문에  $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}_A-^{12}\text{C}$ 로 존재할 확률은 0.01,  $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}_B-^{13}\text{C}$ 는  $0.0001 \times 2$ , 그리고  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 는 실질적으로 0이다(A와 B는 편의상 붙인 것임). 따라서 밀출된 탄소 피크의 경우 보통의  $^{13}\text{C}$  스펙트럼에서는  $C_A$ 에 의한 주 피크와 그것을 중심으로 서로  $J_{CC}$ (약 30~70 Hz)만큼 떨어진 위치에 각기 주 피크의 1/100 정도의 강도를 가진  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 의 상호작용에 의한 갈라짐 피크가 나타날 것이다.

일반적으로 이런 이른바 "위성(satellite)" 피크는 주 피크에 가려워져 쉽게 관찰되지 않는다. 따라서 주 피크를 제거하고 상호작용에 의한 피크만을 관찰할 수 있게 해 주는 것이 INADEQUATE 방법이다. 서로 연결되어 있는  $^{13}\text{C}_A-^{13}\text{C}_B$  쌍마다  $C_A$ 와  $C_B$ 의 화학이동 위치에 각각 이중선(doublet)을 보인다.

2D INADEQUATE 스펙트럼에서는 가로축에 1D  $^{13}\text{C}$  스펙트럼이 놓여진다. 해석하는 원리는 i) 서로 연결되어

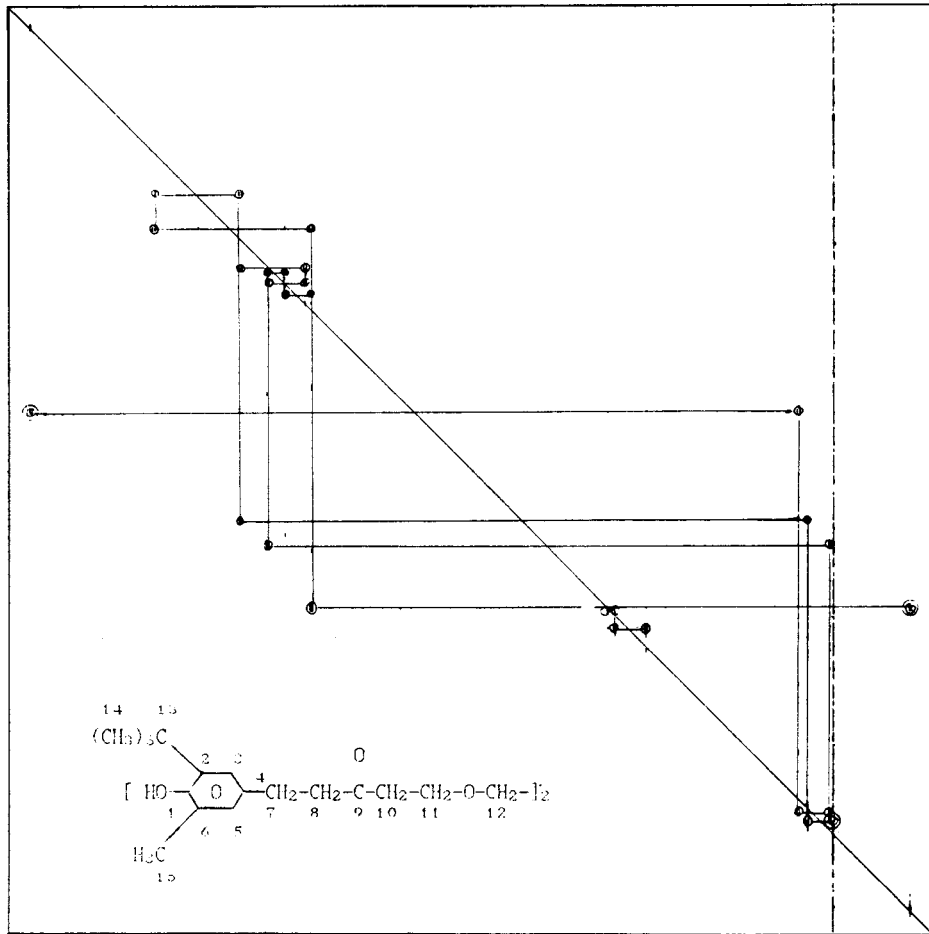
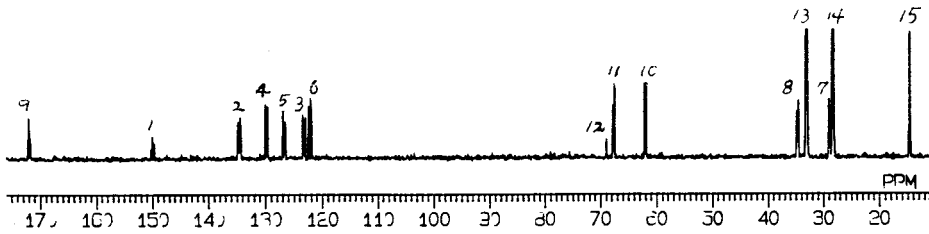


그림 16. 산화 방지제 화합물의 2D INADEQUATE 스펙트럼. 원과선은 피크들의 위치와 연결성을 보이기 위한 것이며, 두개의 동심원은 연결성이 끝난 부분을 표시함.

있는  $^{13}\text{C}_A$ - $^{13}\text{C}_B$  쌍은 가로선 상에 각기 이중선으로 나타나며, ii) 같은 탄소는 물론 같은 세로선 상에 나타난다는 것이다. 따라서 탄소-탄소 연결성은 다음과 같은 방법으로 직접적으로 구할 수 있다. 즉, 상관도표 또는 일차적인  $^{13}\text{C}$  스펙트럼의 해석 등에서 이미 확실하게 지정된 피크를 선정한다. 그리고 그 ppm 위치(세로선상)에 이중선으로 나타난 피크들을 찾는다. 그런 피크들의 수는 만일 그 탄소가 양쪽에 탄소와 연결되어 있으면 두 개이고 한쪽만 연결되어 있다면 한 개이다. 그렇게 발견된 각 피크의 가로선 상에 다른 이중선 피크가 발견되면 그들은 서로 이어져 있다. 같은 방식으로 연결을 해나가면 전체적인 스펙트럼의 연결성이 확립된다.

2D INADEQUATE의 단점은 감도 문제에 기인해서 측정 시간이 오래 걸린다는 것이다. 그러나 그러한 단점에도 불구하고 가장 강력한 NMR 스펙트럼 지정 방법이기 때문에 간혹 사용된다. 그림 16에 일종의 산화방지제의 2D INADEQUATE 스펙트럼을 예시하였다. 감도와 분해능의 문제에도 불구하고 고분자의 경우에도 효과적으로 사용된다.<sup>36, 37</sup>

DEPT, H, H-COSY, 동핵 2DJ 등의 경우는 시료의 종류 및 상태와 요구되는 S/N의 문제에 따라 다르지만 대개 수 시간 안에 유용한 스펙트럼을 얻을 수 있다. 그러나 HETCOR이나 INADEQUATE는 적어도 'overnight' 측정이 필요하다. 스펙트럼의 지정은 같은 종류의 시료라면 한번만 행하면 되는 것이므로 정확한 정보를 줄 수 있는 이러한 특수 펄스 기법들을 적용하는 것이 바람직하다.

## 9. 결 론

고분자 소재의 공업적인 응용에서부터 학문의 연구에 이르기까지 신소재를 개발한다거나 이미 개발되어 있는 소재의 물성을 이해 내지는 향상시킨다거나 할 때 반드시 필요한 것이 시료들의 구조를 알아내는 것이다. 이를 통하여 다음 단계, 즉 물성과의 연관 관계를 확립하면 분자 수준의 구조를 적합하게 변경시켜서 원하는 물성을 얻고자 하는 소위 '분자 설계'를 행할 수 있게 된다. 이러한 과정에 있어서 NMR은 중요하게 사용될 수 있다.<sup>38</sup> NMR 분광법에서는 시료의 자기 활성을 가진 핵들에게 일련의 펄스열을 가하여 각종 1D  $^1\text{H}$ , 1D  $^{13}\text{C}$ , 그리고 1D 특수 및 2D NMR 스펙트럼을 얻은 후 그 스펙트럼 해석을 통하여 시료의 구조와 물성에 관한 정보를 구해낸다. NMR의 장점은 분자 수준의 구조 변수가 스펙트럼의 피크들의 위치와 갈라짐 패턴, 모양, 완화 시간 등으로 아주 민감하게 반영이 된다는 것과 특수 기법들을 사용하여 피크의 지정을 완벽하게 행할 수 있다는 것이다. 이러한 성질을 이용하여 고분자 주쇄의 택티서티 분석, 공중합 연속구조 분석, 미세 구조

분석, 첨가제 분석 등을 포함한 다양한 고분자 분석을 행할 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. R. Hariharan and A. G. Pinkus, *Polymer Bulletin*, **30**, 91 (1993).
2. "High Resolution NMR Spectra Catalog", Vol. 1 & 2, Varian Co., 1963.
3. "The Sadtler Guide to NMR Spectra", Heyden & Son Co., 1975.
4. "The Aldrich Library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT-NMR Spectra", Aldrich Chemical Co.(300 MHz NMR Spectra).
5. L. F. Johnson and W. C. Jankowski, "Carbon-13 NMR Spectra", Wiley-Interscience Pub., 1972.
6. Texas A & M Univ., "Selected  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra", API Research Project No. 44, Vol. I (1975), Vol. II (1976).
7. Breimaier, Haas, and Voelter, "Atlas of C-13 NMR Data", IFI/Plenum, 1975.
8. 日本分析化学會, "高分子分析 Handbook", 朝倉書店, 1985.
9. The Sadtler Guide to the NMR Spectra of Polymers, Sadtler.
10.  $^{13}\text{C}$  NMR of Monomers and Polymers, Sadtler.
11. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, 1981.
12. J. L. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, and R. G. Cooks, "Introduction to Organic Spectroscopy", Macmillan Pub., 1987.
13. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, and W. Simon, "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", Springer-Verlag, 1989.
14. H. N. Cheng and S. J. Ellingsen, *J. Chem. Inf. Computer Sci.*, **23**, 197 (1983).
15. F. W. Wehrli, A. P. Marchand, and S. Wehrli, "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", 2nd ed., John Wiley & Sons, 1989.
16. H.-O. Kalinowski, S. Berger, and S. Braun, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", John Wiley & Sons, 1988.
17. E. Breitmaier and W. Voelter, " $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy", 2nd ed., Monographs in Modern Chemistry, Vol. 5, Verlag Chemie, 1978.
18. G. J. Martin, M. L. Martin, and S. Odier, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 2 (1975).
19. D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.*, **12**(9), 499 (1979).
20. H. N. Cheng and M. A. Bennett, *Anal. Chem.*, **56**, 2320 (1984).
21. A. E. Tonelli, "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection", AT&T Bell Lab., 1989.
22. J. L. Koenig, "Chemical Microstructure of Polymer Chains", John Wiley & Sons, 1980.
23. F. A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, 1972.
24. F. A. Bovey and L. W. Jelinski, "Chain Structure and Conformation of Macromolecules", Academic Press, 1982.
25. S. A. Heffner, et al., *Macromolecules*, **19**, 1628 (1986).
26. G. Van Der Velden, C. Didden, T. Veermans, and J. Beulen, *Macromolecules*, **20**, 1252 (1987).
27. H. Sato, T. Ishikawa, K. Takebayashi, and Y. Tanaka, *Macro-*

- molecules*, **22**, 1748 (1989).
28. T. Usami and S. Takayama. *Macromolecules*, **17**, 1756 (1984).
  29. J. C. Randall, *J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29(2&3)**, 201 (1989).
  30. A. E. Derome, "Modern NMR Techniques for Chemistry Research", Organic Chemistry Series, Vol. 6, Pergamon Press, 1987.
  31. G. E. Martin and A. S. Zektzer, "Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity", VCH Publ., 1988.
  32. H. Kessler, M. Gehrke, and C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 490 (1988).
  33. W. S. Brey, ed., "Pulse Methods in 1D and 2D Liquid-Phase NMR", Academic Press, 1988.
  34. F. C. Schilling, F. A. Bovey, M. D. Bruch, and S. A. Kozlowski, *Macromolecules*, **18**, 1418 (1985).
  35. Polymer Preprints, **31(1)**, 1990, Sessions on "Frontiers of Polymer Characterization by NMR Spectroscopy".
  36. K. Hikichi and M. Yasuda, *Polym. J.*, **19(9)**, 1003 (1987); K. Hikichi, et. al., *Polym. J.*, **19(11)**, 1317 (1987).
  37. N. Nakayama, et. al., *Poly. Prep., Japan*, **39(5-11)**, E1487 and E1495 (1990).
  38. 中條利一郎, 高分子論文集, **49(4)**, 259 (1992).

“다음호에는 고체상태 NMR 및 Imaging이 연재됩니다.”