

고분자 연구의 NMR기술 이용 (I)

—원리와 양성자 NMR의 응용—

윤 창 주*

1. 서 론

1946년 Harvard의 Purcell과 Stanford의 Bloch가 독립적으로 원자 핵의 행동에 관한 중요한 발견을 발표하였다. 이 이전에 양성자와 전자뿐 아니라 대부분의 핵은 고유한 자기장을 가지고 있어, 강한 자기장 속에서 핵은 상당하는 위치 에너지 준위를 가진 특정 배향을 가정할 수 있었다. 위 두 물리학자는 한 에너지 준위에서 다른 준위로 핵이 뛰어 들어갈 때 흡수하거나 방출하는 적은 양의 에너지를 검출할 수 있는 기술을 발견한 것이다. 이 기술이 핵자기공명(nmr) 분광법으로 그 후 개량되어 순수한 이론적인 연구뿐 아니라 복잡한 고분자 물질의 구조까지도 자세히 알 수 있게 응용되었다.

초기에는 주로 고체 중합체를 취급하여 소위 "넓은 선"이라 불리우는 스펙트럼을 얻어 단위체의 것과 비교하여 분자운동의 성질과 주파수에 관한 가치있는 정보를 얻었다. 그러나 적당한 용매에 중합체가 용해할 때는 중합체의 고분해능 nmr스펙트럼을 얻을 수 있다. 최근 이러한 고분자의 고분해능 nmr스펙트럼은 사슬구조의 여러 복잡한 문제를 해결하는데 가치 있는 도움을 주고 있다¹.

2. nmr현상²

2-1. 핵의 자기성질

핵 전하가 축 주위를 회전하는 것을 가정하면 핵의 자기 성질은 쉽게 설명이 된다. 그러한 핵은 스핀수 I 의 개념으로 나타낸 특정 자운동량

을 가지고 있으며 스핀수 I 는 핵종에 따라 다른데 $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, \frac{9}{2}$ 로 지정된다. 질량수가 홀수인 모든 핵은 스핀 성질을 가지며 홀수의 양성자를 가진 짝수의 질량수인 핵도 또한 스핀을 가진다.

자기성핵 ($I > 0$)은 여러 에너지 준위를 가진 불연속적인 배향을 하고 있고 외부 자기장과 서로 작용한다. 양자화된 에너지 준위의 수는 I 에 의해 결정되며 다음과 같다.

$$I, I-1, I-2, \dots, -I \quad (1)$$

기저의 핵에 대해 $2I+1$ 의 에너지 준위 또는 배향이 존재한다. 특히 양성자는 $I = \frac{1}{2}$ 이므로 단지 두 가지의 배향만이 있으며 외부 자기장과 같은 방향(낮은 에너지)으로 정렬되어 있거나 반대방향(높은 에너지)으로 배열되어 있다. 그림 1에 이와 같은 두 에너지 준위로의 분리를 보였다. 각 에너지의 준위는 $+\mu H_0$ 또는 $-\mu H_0$ 의 에너지를 갖는다. 여기서 H_0 는 가한 외부 자기장의 세기이며 에너지 차 ΔE 는 $2\mu H_0$ 에 해당한다. 일반적으로 에너지 차 ΔE 는 $\mu H_0/I$ 로 다음 식으로 표시한다.

$$\Delta E = \mu H_0 / I \quad (2)$$

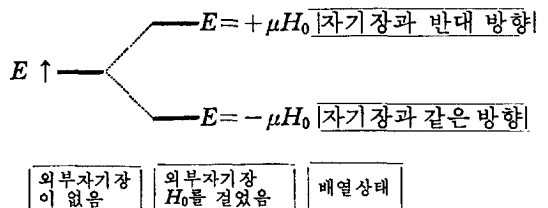


Fig. 1. 가한 외부자기장의 영향을 받은 양성자의 스핀상태

*성심여자대학

2-2 핵공명

식(2)는 여러 가지 정보를 구체화시키고 있다. ΔE 는 일부분은 각 핵종의 특유한 성질인 자기 모멘트 μ 에 의해 결정되며 역시 가한 외부 자기장의 세기에 정비례한다. 핵자기공명 실험에 흔히 쓰는 자기장은 14,000 gauss의 자기장이다. 이와 같은 자기장에서 양성자에 대한 ΔE 는 약 5.7×10^{-3} cal/mole로 매우 적은 양의 에너지에 해당한다. 실온에서 열운동 에너지가 이보다 훨씬 크며 따라서 두 에너지 준위의 핵스핀 수는 거의 같은 수로 유지되고 있다. Boltzmann 분포에 따르면 25°C에서 매 100만개 당의 양성자에 대해 낮은 에너지 준위에 겨우 3개 정도의 여분만이 가능하다. 이로 인한 에너지 차에 해당하는 복사에너지는 60×10^6 Hz 또는 60 MHz인 라디오파(파장 $\lambda=5$ m) 범주에 속한다.

라디오파 송신기로 이와 같은 에너지를 공급하였다고 하면 낮은 에너지 준위의 양성자는 이 에너지를 흡수하여 높은 에너지 준위로 뛰어 들 것이다. 이러한 흡수과정을 핵자기공명이라 하거나 또는 핵이 적당한 공명파장에서 공명한다고 말한다.

복사에너지 ν 와 두 에너지준위 사이의 에너지 차 사이에는 다음의 관계식이 성립한다.

$$\Delta E = h\nu = 2\mu H_0 \quad (3)$$

(2)식과 (3)식을 합치면

$$2\pi\nu = \frac{2\pi\mu H_0}{hI} = \gamma H_0 \quad (4)$$

여기서 γ 는 핵의 고유한 특성으로 자기회전비라고 한다. (4)식을 다시 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\gamma = \frac{2\pi\nu}{H_0} \quad (5)$$

식(5)는 nmr의 기본방정식으로 “공명조건”을 정의하고 있다. 외부 자기장이 고정되면 (예로 14,092 gauss) 공명조건을 찾아낼 때까지 진동수를 변화시키면 된다. 여러 핵종들은 그들의 자기회전비가 요구하는 바와 같이 서로 다른 진동수에서 공명한다.

2-3. 핵이완

핵이 낮은 에너지 준위로 다시 되돌아 오는데는

이완 과정이 따른다. 핵이 낮은 에너지 준위로 돌아오지 않는다고 하면 에너지 흡수는 두 상태의 스핀수가 같아지면 중지하게 될 것이다.

복사선의 방출은 자발적이거나 전자기장에 의해 자극된 과정에 의해 일어나게 된다. 라디오파 영역에서 자발적으로 에너지 방출이 일어날 확률은 자기장에서 에너지를 흡수하는 확률과 같다. 만약 낮은 에너지 준위와 높은 준위에 있는 스핀수가 같다면 낮은 상태에 있는 핵에 의한 흡수는 높은 상태에 있는 핵에 의해 유도되는 방출과 같게 된다. 따라서 nmr실험에서 낮은 에너지 준위에 여분의 스핀이 존재할 수 있도록 하는 어떤 메카니즘이 없는 한 흡수 신호는 스핀수가 같게되자 곧 0으로 감소하게 된다.

두 종류의 메카니즘을 들 수 있다.

- 1) 스핀-격자 이완 메카니즘
- 2) 스핀-스핀 이완 메카니즘

2-3-1. 스핀-격자 이완

들뜬 핵은 에너지를 인접 분자 격자에 있는 다른 핵으로 전달할 수 있다. 그러한 에너지는 그 계 내에서 보존되나 격자 주위에서 여분의 병진 또는 회전 에너지로 나타난다. 이러한 과정이 Boltzmann 분포를 따르도록 한다. 스핀-격자 이완은 T_1 이라는 이완시간으로 나타내며 이는 들뜬 상태에서 계가 같은 스핀 수의 상태로 되돌아가는 데 필요한 반감기의 척도가 된다.

2.3.2 스핀-스핀 이완

이 과정에서는 높은 준위에 있는 핵이 그의 에너지를 스핀 교환에 의해 인접 핵에 전한다. 이와 같은 스핀의 상호교환으로 인한 스핀 분포에는 알짜 효과는 없다. 그러나 한 기지의 스핀 상태에서 기지의 핵이 소비하는 평균시간은 한정된다. T_2 라는 이완시간으로 이 과정을 특정지우며 nmr봉우리의 자연 선나비에 T_2 는 영향을 미친다.

2-4. 흡수선의 자연 선나비

Heisenberg의 불확정성 원리에 의하면 에너지 차 ΔE 에 있을 불확실성은 계가 들뜬 상태에서

소비하는 평균시간에 역비례한다. $\Delta E = h\Delta\nu$ 이므로(여기에서 $\Delta\nu$ 는 선스펙트럼의 선나비이다) 좁은 선은 긴 이완시간과 관계 있고 넓은 선은 이완시간이 짧은 것을 나타낸다. T_1 과 T_2 는 모두 이완 효율에 들어간다. 고체와 접도가 큰 액체는 비교적 단단한 격자를 가지므로 스핀-스핀 이완이 효과적이며 T_2 는 짧아지고 nmr스펙트럼의 선은 비교적 넓게 나타난다. 점성이 적은 액체와 묽은 용액에서 이완시간은 길며 선은 비교적 뾰족하다.

2-5. 화학적 이동

한 개의 고립된 핵의 행동은 흥미가 없다. 실제 시료는 엄청난 수의 하전체(핵과 전자)로 되어 있고 각 하전체는 주위의 자기장의 영향을 받는다. 공유결합을 한 전자는 보통 한 쌍의 스핀을 가지며 알짜 자기장은 사실 없다. 그러나 외부에서 자기장을 걸면 이들 한 쌍의 전자는 회전하게 하며 이로 인한 국부 자기장이 생긴다. 이 자기장은 외부 자기장에 비례하여 생기며 반대 방향에 배열한다. 이러한 현상을 "반자성 가려막기"라고 한다. 이 경우 핵은 가한 외부자기장 H_0 보다는 약간 적은 유효 자기장 속에 놓이게 된다. 즉

$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 \quad (6)$$

여기서 σ 는 가려막기상수이다. σ 값은 양성자 주위의 전자 밀도에 의해 좌우되며 화합물 구조의 함수이다.

예를 들면 메탄올에는 두 종류의 양성자 즉 CH_3 -와 $-\text{OH}$ 가 있다. 산소원자는 탄소원자보다 전기적으로 더 음성이며 따라서 메틸기 주위의 전자 밀도는 히드록실기 주위의 것 보다 높다. 말하자면 가려막기 파라미터가 메틸 양성자에서 더 크다. 즉 $\sigma_{\text{CH}_3} > \sigma_{\text{OH}}$. H_0 가 일정하면 CH_3 양성자에 대한 유효 H_{eff} 는 OH의 것 보다 낮아야 하므로 (5)식의 공명식은 H_0 를 H_{eff} 로 바꾸어 수정하여야 한다. 그 결과 메탄올의 스펙트럼은 두 봉우리를 보인다. 이와 같이 화학구조에 따른 공명선의 변화를 화학적 이동이라 한다. 화학적 이동은 어떤 표준 물질의 것과 비교하여 나타낸다. 주로 표준물질로 TMS를 사용한다.

핵의 가려막기 변화는 다음 요인 때문에 생긴다.

- 1) 전자밀도의 변화
- 2) 자기 비동방성의 효과
- 3) 분자간 반응장의 효과
- 4) 쌍을 이루지 않은 전자스핀 효과

고분자 물질과 같은 복잡한 화합물에서는 여러 양성자 때문에 각 화학적 이동에 여러 효과가 복합되어 나타난다. 화학적 이동은 물질을 녹인 용매의 성질에 의해서도 좌우되며 간혹 이 효과가 중요할 때도 있다.

2-6. 스핀-스핀 분리

지금까지의 nmr설명에서는 분자 내의 다른 양성자의 효과는 고려하지 않았다. 각 양성자는 회전하는 자석으로 간주되므로 외부 자기장 속에서 자기장의 방향 또는 반대 방향으로 배열된다. 따라서 한 양성자의 공명선이 인접 양성자의 스핀에 의해 영향을 받게된다고 생각해 볼 수 있다. 고분해능 기기를 사용하면 이 효과 즉 공명선의 분리를 볼 수 있다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 그 핵 주위의 유효자기장이 인접원자에 결합되어 있는 다른 수소 핵에 의하여 생성되는 국부적 자기장 때문에 더욱 감소하거나 또는 강화되기 때문이다.

스핀-스핀 분리 효과는 걸어준 외부자기장과는 아무 관계가 없고 화학적 이동에 겹쳐 나타난다. 스핀이 I 인 n 개의 동일한 핵 사이의 짝지음으로 해서 $2nI + 1$ 의 선이 나타난다.

3. 양성자 NMR의 몇가지 응용

3-1. Polymethylmethacrylate: 배열 순위³

중합체의 물리, 기계, 및 화학적 성질은 입체 화학적 배열에 의해 결정된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 예를 들면 isotactic 중합체의 녹는점은 syndiotactic 중합체의 것 보다 낮다.

초기의 중합체 연구에서는 중합체사슬의 결정성에 관한 입체적 규칙성을 조사하는 데 많은 장애가 있었다. 즉 직접 이를 조사하는 실험방법이 없어 배열 순위를 측정할 수 없었다. nmr

은 이러한 측정을 가능하게 하며 실제 중합체 사슬과 이론적으로 예측할 수 있는 내용과를 비교 검토해 볼 수 있게 되었다.

긴 사슬 중합체의 대칭성에 관한 고찰도 가능하다. 사슬의 길이가 길어지면 문제는 간단해진다. 중합도가 약 100을 넘어 end effect가 무시될 수 있다면 순수한 syndiotactic 사슬 H_a 와 H_a' 는 완전히 동등하다고 할 수 있다. Polymethylmethacrylate를 예로 들어 보자.

그림 2는 a) 주로 syndiotactic b) 주로 isotactic polymethylmethacrylate를 150°C에서 클로로벤젠 용액에서 얻은 60 MHz nmr스펙트럼이다. (a)에 나타난 메틸렌 공명은 거의 단일선으로 예측한 단일선과 흡사하다. 비록 스펙트럼 선이 좀 넓고 isotactic 공명도 끼어 있으나 syndiotactic 효과는 뚜렷하게 나타난다. (b)에 나타난 메틸



Fig. 2. The 60 MHz spectra of 15% (w/v) solutions in chlorobenzene of polymethyl methacrylate prepared with (a) a free-radical initiator and (b) an anionic initiator (PhMgBr). The ester methyl resonance appears near 6.5 τ , the β -methylene protons appear near 8.0 τ and the β -methyl protons give three peaks between 8.5 and 9.0 τ .

렌 공명은 예측할 수 있는 사중선을 그대로 보이고 있다(스핀-스핀 짝지음상수 $J=14.9\text{Hz}$). 물론 여기서도 syndiotactic 순서에 기인한 구조도 나타나고 있다. 이와 같은 다중선의 성질은 중합체에 존재하는 단위체 배열을 알아보는 데 대단히 유용하다.

3-2. Polystyrene의 구조⁴

중합체의 nmr스펙트럼에 관해 보고된 것 중에서 제일 오래된 것 중의 하나이다. 그림 3은 a) atactic b) isotactic polystyrene의 100 MHz스펙트럼이다. syndiotactic중합체는 존재하는 것 같지 않다. 3.5 τ 부근에 나타난 방향성 공명은 3-양성자 부분과 2-양성자 부분으로 나누어 지고 있다. 모든 방향족 수소는 간단한 알킬벤젠과 디페닐펜탄의 것 보다 비정상적으로 가려막혀 있다. 특히 ortho 양성자에 심하게 나타난다. 그림 4에는 방향족 양성자의 화학적 이동을 도시하였다. 이와 같은 가려막기 현상은 벤젠고리의 고리전류에 의한 것으로 분자모형을 살펴보면 ortho양성자가 약 0.7 ppm 정도 더 여분으로 가려막힐 수 있다.

α 와 β -양성자는 특히 isotactic중합체에서 쉽게 구별되어 나타나고 있다.

그림 3의 7.6 τ 와 8.3 τ 에서도 각각 다중선이 나타나고 있다. 비교적 잘 갈라진 다중선은 isotactic

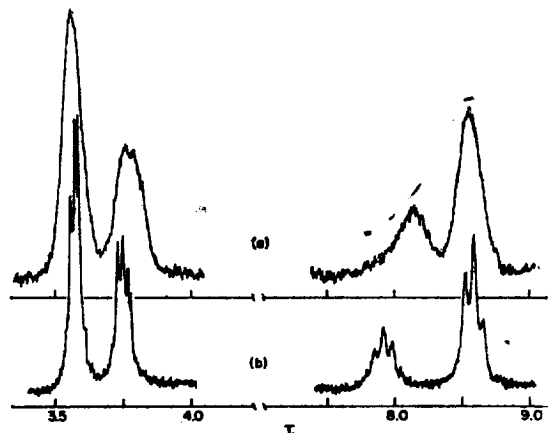


Fig. 3. 100 MHz spectra of (a) "atactic" and (b) isotactic polystyrene, observed in 5% solution in tetrachloroethylene at 140°.

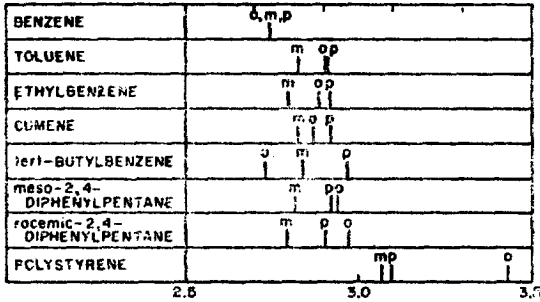


Fig. 4. A schematic comparison of aromatic proton chemical shifts in polystyrene (isotactic or atactic) and model aromatic compounds.

중합체의 경우로 지방족부분과 방향족부분 모두에서 잘 나타나고 있다. 60 MHz와 100 MHz(그림 3-(b))에서 얻은 meso 메틸렌기의 두 다른 화학적 이동은 구별하기 곤란하다. 따라서 입체화학적 배열은 이 정도의 nmr기기로는 곤란하나 220MHz의 스펙트럼을 적어보면 알 수 있다. 그림 3-(a)에서 atactic 중합체의 분해는 좋지 못하다. 이것은 적어도 10 개의 subspectra가 겹쳐 나타나기 때문이다.

3-3. Vinyl 중합의 전파 메카니즘⁵

고분해능 nmr은 vinyl 중합메카니즘에 관해 미묘한 정보를 제공한다. erythro 와 syn 양성자 세기와 단위체 배열 순위 측정도 가능하다. 보통 이러한 연구는 nmr로만 가능하다.

3-3-1. 배열에 미치는 중합온도의 효과

중합 온도에 미치는 입체화학적 배열의 의존도는 전파 메카니즘을 이론적으로 이해하는 데 상당한 도움을 주며 nmr 측정으로 개곳이 보일 수 있다. 만약 전파 단계를 절대반응속도이론으로 표시한다면 isotactic 또는 단위체의 m배치에 대한 속도상수는 다음과 같다.

$$k_m = (kT/h) \exp[(\lambda S_m^\ddagger/R) - (\lambda H_m^\ddagger/RT)] \quad (7)$$

또한 syndiotactic 또는 r치환에 대해서는

$$k_r = (kT/h) \exp[(\Delta S_r^\ddagger/R) - (\Delta H_r^\ddagger/RT)] \quad (8)$$

위 두 식에서 m 배치의 상대적 빈도를 구할 수 있다. 즉

$$P_m = \frac{k_m}{k_m + k_r} \quad (9)$$

$$= \frac{\exp[-(\Delta G_m^\ddagger - \Delta G_r^\ddagger)/RT]}{1 + \exp[-(\Delta G_m^\ddagger - \Delta G_r^\ddagger)/RT]}$$

또한

$$k_m/k_r = P_m/(1-P_m) \quad (10)$$

$$= \exp\{[(\Delta S_m^\ddagger - \Delta S_r^\ddagger)/R] - [(\Delta H_m^\ddagger - \Delta H_r^\ddagger)/RT]\}$$

isotactic과 syndiotactic 전파에 대한 엔탈피와 엔트로피 차는 다음과 같다.

$$\Delta H_m^\ddagger - \Delta H_r^\ddagger = \Delta(\Delta H_p^\ddagger) \quad (11)$$

$$= -R \left(\frac{\partial \ln[P_m/(1-P_m)]}{\partial(1/T)} \right)$$

$$\Delta S_m^\ddagger - \Delta S_r^\ddagger = \Delta(\Delta S_p^\ddagger) \quad (12)$$

$$= R \ln[P_m/(1-P_m)] + \Delta(\Delta H_p^\ddagger)/T$$

3-3-2. methyl methacrylate

자유라디칼 methyl methacrylate 전파에 대한 P_m 측정은 178°의 중합온도에서 얻었다. 그 값은 -78 °C의 0.13에서 250°C의 0.36까지의 범위에 든다. 그림 5에 식(11)에 따른 이들 데이터의 Arrhenius도시를 보였다. 이 도시로 부터 $\Delta(\Delta H_p^\ddagger)$ 는 1 kcal, $\Delta(\Delta S_p^\ddagger)$ 는 1 eu였다. 따라서 이 계에서 syndiotactic 배치가 더 유리하다는 것을 알 수 있다.

3-4. Vinyl 중합에서의 이중결합 부가반응의 방향⁶

그림 6은 에테르의 비를 변화시켜가며 -78 °에서 톨루엔 용액에서의 phenyl magnesium bromide로 부터 만든 isopropyl- α -cis- β -d₂ acrylate의 60 MHz스펙트럼이다. syn 과 anti 양성자는 단일선으로 상대적 세기는 에테르의 비에 따라 변하고 있다. 중합체는 모두 90% 이상의 meso형이다. 왜냐하면 racemic 공명은 확인되지 않았다. 따라서 α -탄소의 입체화학에 영향을 주지 않고 β -탄소 입체화학을 변화시킬 수 있다. 즉 이중결합 부가반응의 방향을 에테르 함량으로 조절할 수 있다.

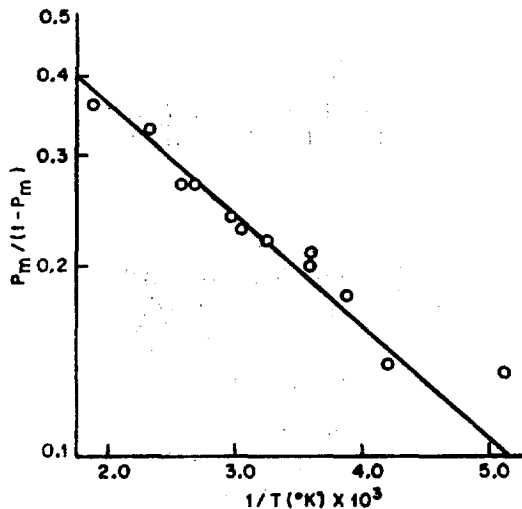


Fig. 5. Arrhenius plot of the stereoregularity of free radical polymethyl methacrylate, plotted according to Eq. (11).

3-5 Diene중합체의 구조⁷

Polybutadiene의 구조를 조사하는데는 nmr은 효과적이 못되나 220 MHz에서 trans-1,4 단위 (a) vinyl과 methylene 양성자의 공명은 cis-1,4 단위 (b)의 것으로부터 구별될 수는 있다.

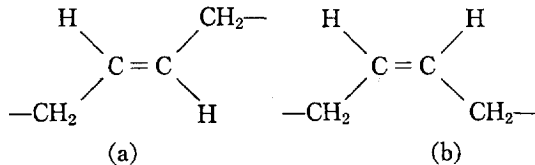


그림 7은 52% trans-1,4와 48%의 cis-1,4를 포함한 polybutadiene의 220 MHz스펙트럼이다. 두 화합물 모두 methylene 공명은 8.0 τ 에서 나타나고 vinyl공명은 약 4.7 τ 에서 뚜렷한 어깨부분이 보이는데 이것은 cis 단위에 의한 것이다. 더 낮은 진동수에서는 두 단위는 구별되지 않는다. 한편 1,2 단위가 존재하면 구별은 뚜렷하다. 그림 8은 98%의 1,2 linked monomer 단위를 포함하는 polybutadiene의 100MHz 스펙트럼이다. 5 τ 부근에서 복잡한 다중선으로 나타난 vinyl공명은 분석목적으로 유용하게 쓰일 수 있다.

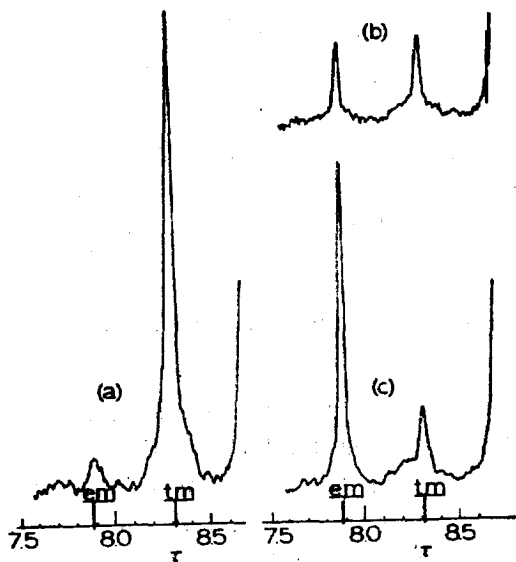


Fig. 6. 60MHz β -methylene proton spectra of polyisopropyl- α -cis- β - d_2 -acrylate prepared with phenylmagnesium bromide and (a) large molar excess of diethyl ether; (b) partial ether removal; (c) rigorous ether removal. The notation is *em* for erythro-meso (*syn*) and *tm* for threo-meso (*anti*). Observed in chlorobenzene at 150°.

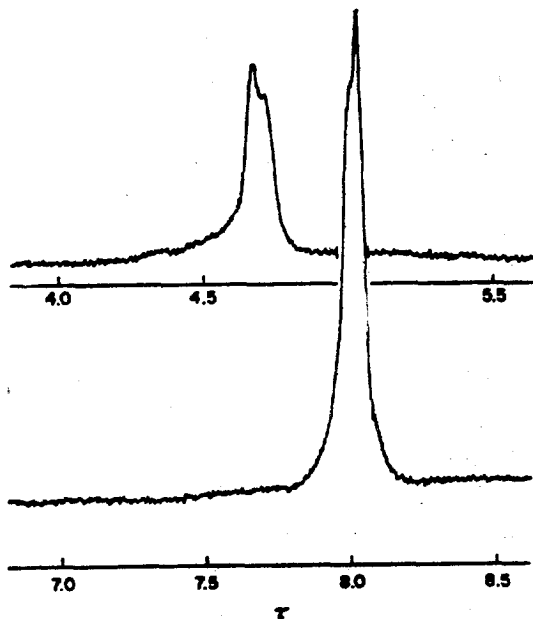


Fig. 7. 220 MHz spectrum (5% in CCl_4 at 25°) of a polybutadiene containing 52% of *trans*-1,4 and 48% *cis*-1,4 units.

vinyl methylene 양성자는 약 5.2τ 에서 나타난다. 또한 methine 양성자는 4.65τ 에서 나타난다. 화학적이동으로 이 다중선을 분석하거나 짝지음을 분석하면 주 사슬에 대한 vinyl 기의 회전상태에 관한 정보를 얻을 수 있다.

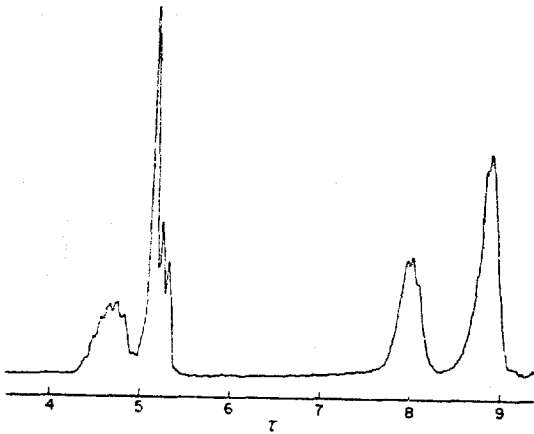


Fig. 8. 100 MHz spectrum (5% in CS_2 at 45°) of a polybutadiene containing about 98% of 1,2-linked monomer units.

인 용 문 헌

1. F. A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York, 1972
2. 일반 기기분석 책이나 또는 nmr단행본
3. a) F. A. Bovey and G. V. D. Tiers, *J. Polym. Sci.*, **44**, 173 (1960)
b) F. A. Bovey, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 175 (1968)
4. a) F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science," Chapter 13., Wiley, New York, 1964, and references therein.
b) R. C. Ferguson and W. D. Phillips, *Science*, **157**, 257 (1967)
c) S. Stehling, *J. Polym. Sci.*, Part A **2**, 1815 (1964)
5. F. A. Bovey, *J. Polym. Sci.*, **46**, 59 (1960)
6. a) F. A. Bovey, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 349 (1967)
b) C. Schnerch, W. Fowells, A. Yamada, F. A. Bovey and F. P. Hood., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4481 (1964)
7. F. A. Bovey and A. L. Brewster, unpublished observation (문헌 1의 p. 224를 참조)