

핵자기공명분광법

개요

- 핵자기 공명 분광법
- 핵 스핀
- NMR 흡수의 본질
- 화학적 이동
- C-13 NMR 분광법
- H-1 NMR 분광법과 양성자 동등성
- H-1 NMR 분광법에서의 화학적 이동
- H-1 NMR 흡수의 적분
- H-1 NMR 스핀-스핀 갈라짐

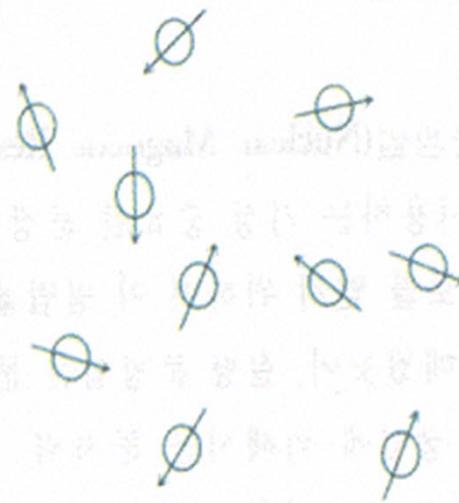
핵스핀

- NMR로 부터 유기분자의 탄소-수소 골격 구조를 알 수 있다
- 스핀운동을 하는 양성자는 스핀축과 일치하는 자기 에너지를 발생
 - 자기 에너지는 스핀운동하는 양성자를 막대 자석의 성질을 띠게 한다

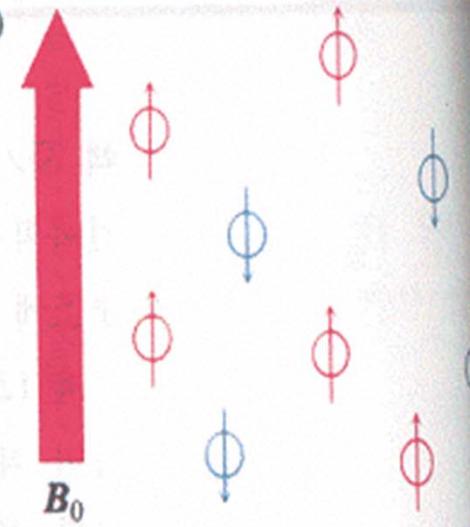
핵스핀

핵스핀들은 외부 자기장이 없을 때 무질서하게 배향하지만, (a) 외부자기장 (B_0)에 의해서 특정한 배향을 갖는다. (b) 어떤 스핀은 외부 자기장에 대해 평행하게 배열하고 또 다른 것은 역평행으로 배열한다. 평행한 스핀 상태가 약간 낮은 에너지를 갖는다.

(a)



(b)

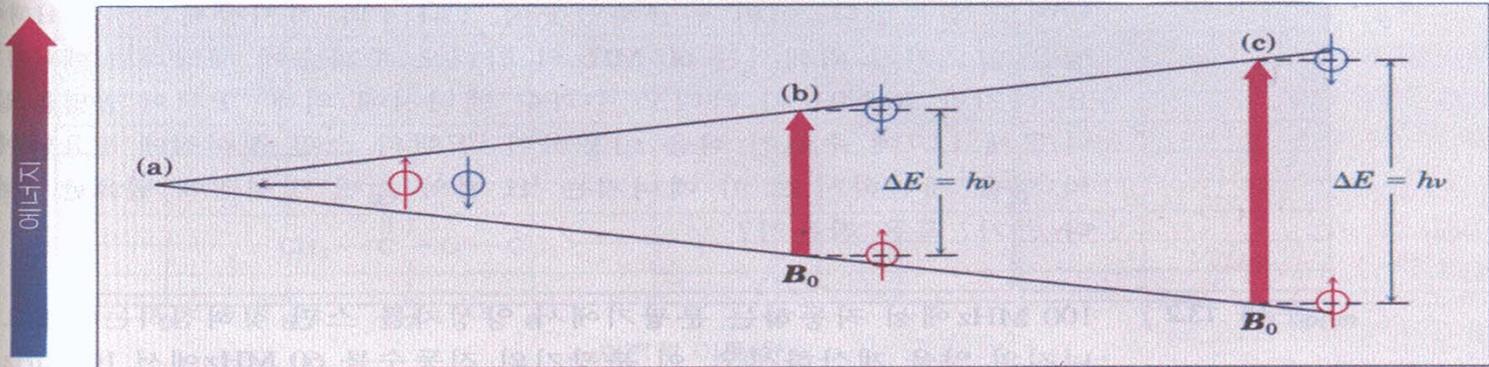


핵자기 공명

- 배향된 핵들에 적절한 진동수의 전자기 복사선에 조사되면
- 에너지 흡수가 일어나 낮은 에너지 상태에서 높은 에너지 상태로 뒤집힌다(스핀젓힘)
- 스핀젓힘이 일어날때 핵은 가해진 복사선과 공명을 이룬다



핵스핀 상태 사이의 에너지 차이 (ΔE)는 외부자기장이 세기에 비례한다. 진동수 ν 의 에너지의 흡수에 의해 핵은 낮은 스핀 상태에서 높은 스핀 상태로 전이한다. 스핀상태 (a)에서 외부 자기장이 없어 같은 에너지를 갖지만, (b)에서는 외부 자기장에 의해 서로 다른 에너지를 갖는다. $\nu = 60 \text{ MHz}$ 일때, $\Delta E = 2.4 \times 10^{-5} \text{ kJ/mol}$ ($5.7 \times 10^{-6} \text{ kcal/mol}$). (c) 외부 자기장이 더 커지면 스핀 상태간의 에너지 차이는 더 커진다. $\nu = 500 \text{ MHz}$ 일때, $\Delta E = 2.0 \times 10^{-4} \text{ kJ/mol}$



외부 자기장, B_0 의 세기

표 13.1 몇가지 일반적인 핵 종들의 NMR 행동

자기성 핵

비자기성 핵

^1H
 ^{13}C
 ^2H
 ^{14}N
 ^{19}F
 ^{31}P

NMR 관찰됨

^{12}C
 ^{16}O
 ^{32}S

NMR 관찰되지 않음

NMR 흡수

- 모든 C-13 나 H-1 핵들의 흡수 진동수는 같은 것이 아니다
- 분자의 모든 핵은 전자로 둘러 쌓여 있다
- 분자에 외부자기장이 가해지면 전자는 국부적 자기장 생성(유발 자기장)
- 유발 자기장이 외부자장에 대항한다
- 핵의 유효 자장은 외부 자기장보다 작다
- 핵을 둘러 쌓고 있는 회전하는 전자에 의해 외부 자기장의 핵을 완전한 영향으로 부터 가로 막혀 있다 (shield)

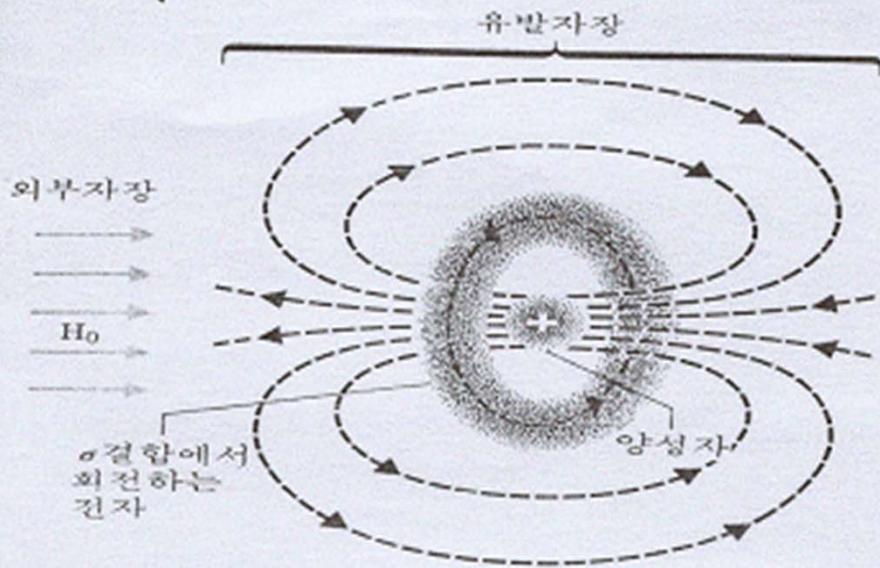
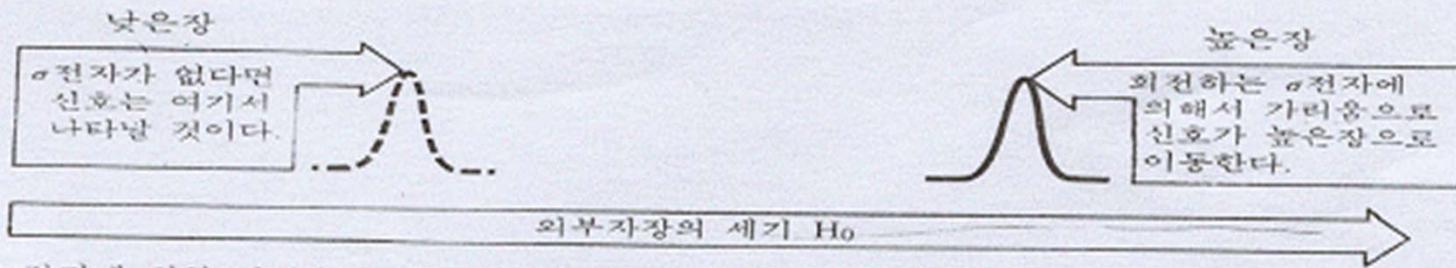


그림 13.11 외부자장의 영향하에 있는 C-H 결합전자들의 회전. 전자회전으로 작은 자장이 생겨서 외부자장으로 부터 양성자를 가리막는다.

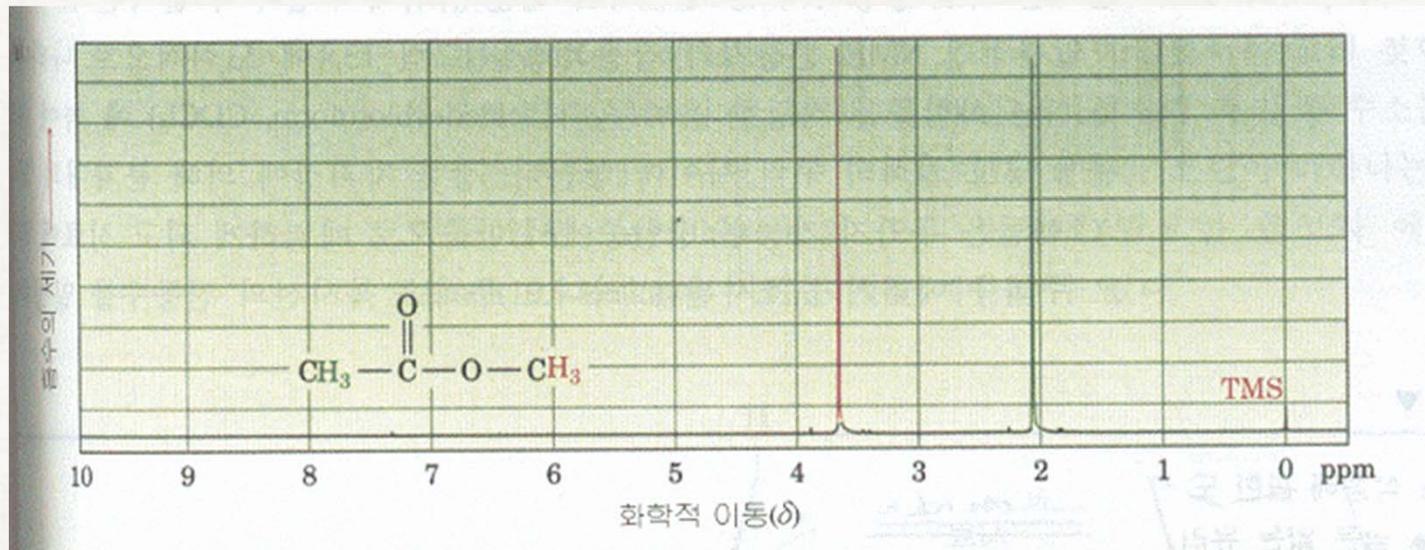


화학적 이동

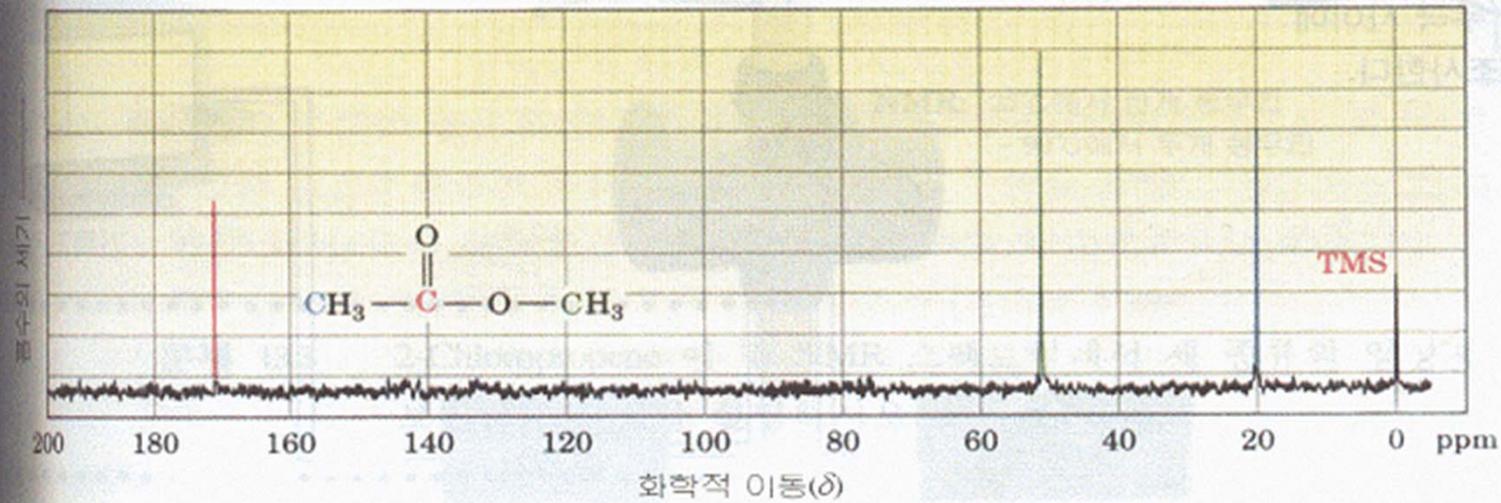
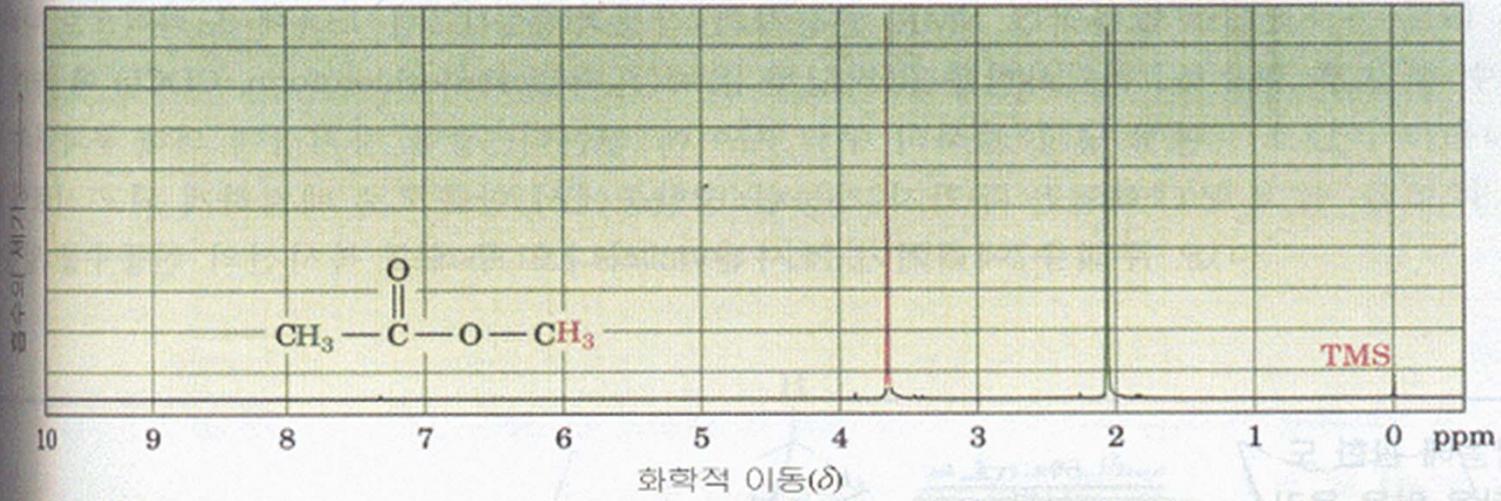
- 화학 결합에 있는 전자의 순환이(가리움, 벗김 효과) 순 양성자 자체가 에너지를 흡수하는 것을 제제하거나 도와줌으로써 양성자의 에너지 흡수 위치가 이동
- 표준 화합물의 양성자들의 흡수를 기준으로 하여 측정
- 표준 화합물로는 테트라 메틸실란(TMS $Si(CH_3)_4$)
- 화학적 이동은 헤르츠로 측정
- $$\delta(ppm) = \frac{TMS}{\text{표준 화합물}} \times 10^{-6}$$

H-1 NMR 분광법과 양성자 동등성

- 화학적으로 서로 다른 양성자는 서로 다른 흡수 봉우리를 나타낸다
- H-1 NMR 에 의해 서로 다른 종류의 양성자가 존재하는지 알 수 있다

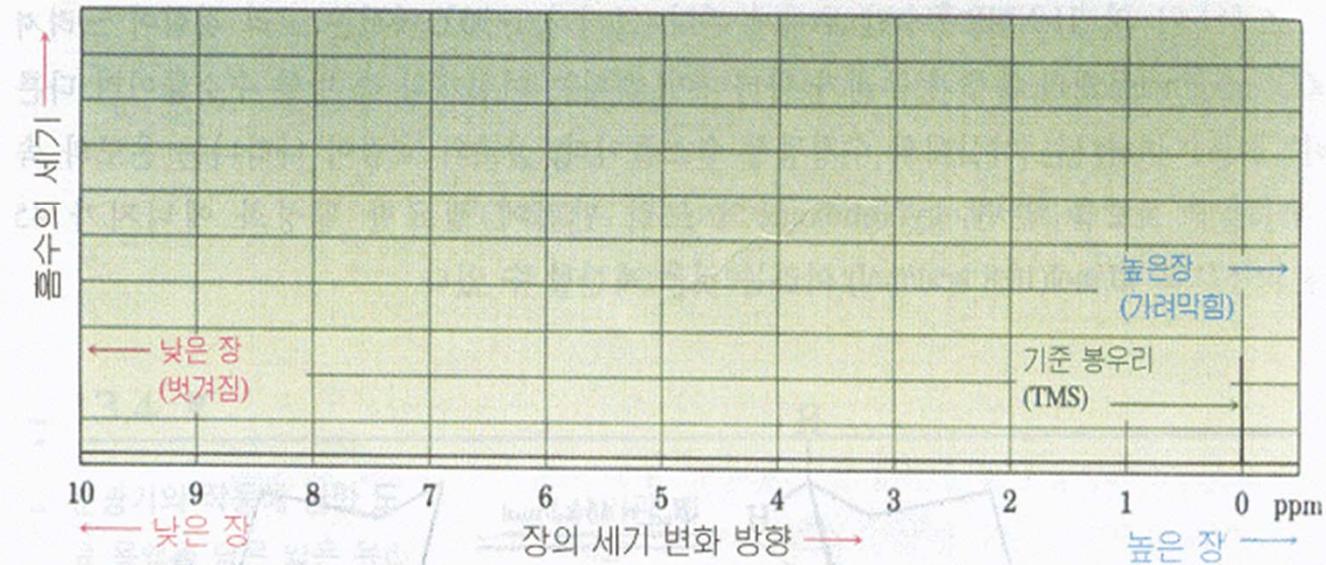


ethyl acetate의 (a) ^1H NMR 스펙트럼과 (b) ^{13}C NMR 스펙트럼. 각 스펙트럼의 오른쪽에 "TMS" 라고 표시된 작은 흡수선은 13.3 절에서 설명하였듯이 기준이 된다.



NMR 도표. 낮은장 (벗겨진 쪽)은 왼쪽, 높은장 (가려진 쪽)은 오른쪽이다.

Tetramethylsilane (TMS)의 흡수 봉우리가 기준점으로 사용되었다.



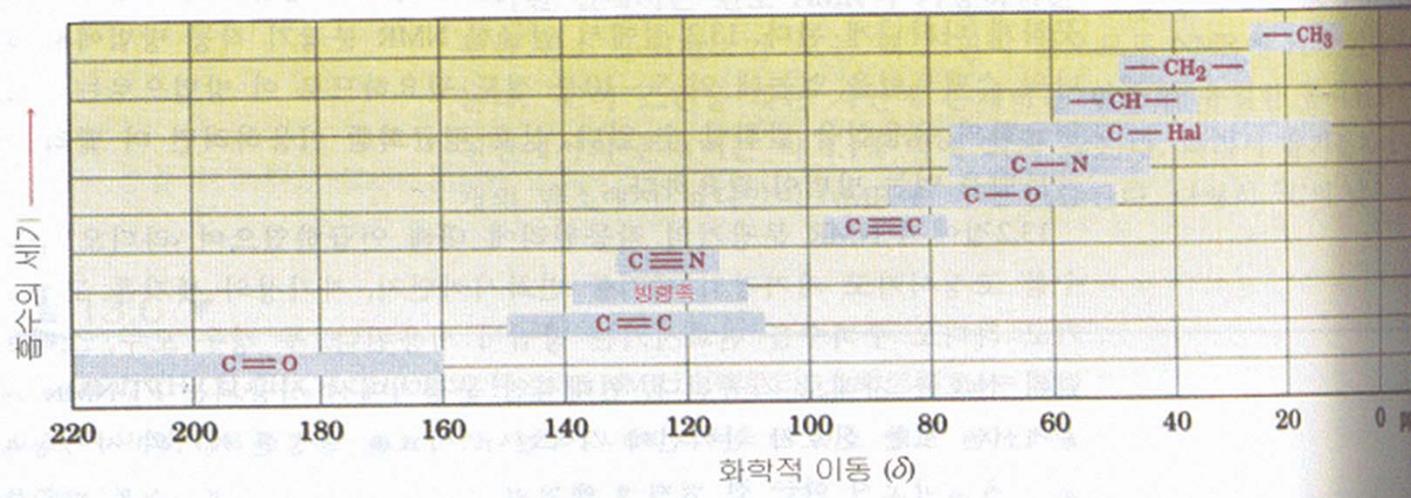
낮은장: 낮은장 쪽에서 흡수를 보이는 핵은 공명을 위해 낮은 세기의 자장 필요 (상대적으로 가로막힘이 작다)

높은장: 높은장 쪽에서 흡수를 보이는 핵은 공명을 위해 높은 세기의 자장 필요(상대적으로 가로 막힘이 크다)

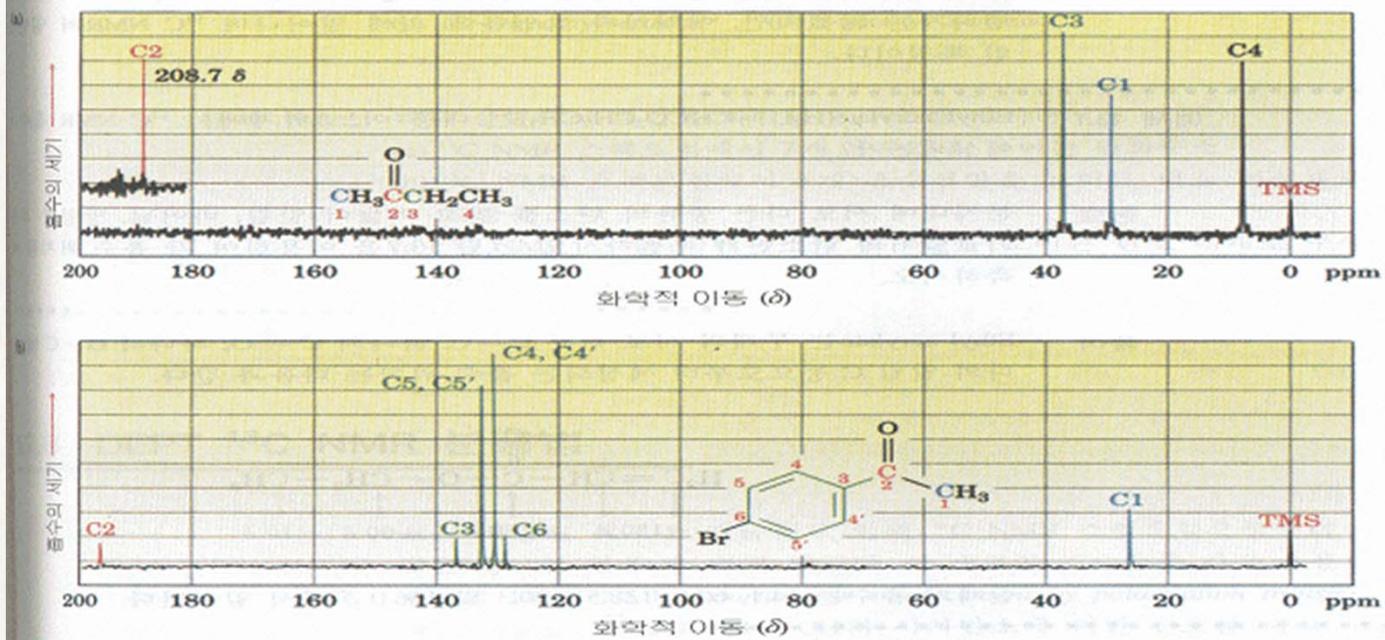
C-13 NMR 분광법

- C-13 NMR은 분자내에 있는 서로 다른 탄소 원자의 수를 셀수 있게 한다
- C-13 공명은 TMS 기준선으로부터 0~220 δ 사이에 나타남
- 공명의 화학적 이동은 분자내 그 탄소의 전자적 환경에 의해 결정
- 혼성탄소 sp^3 0~90 δ
- 탄소 sp^2 100~220 δ
- 카보닐기 탄소 170~210 δ 측정(매우 낮은 장에서 측정)

^{13}C NMR에서의 화학적 이동 상관관계(Hal = Cl, Br, I).



(a) 2-Butanone 과 (b) *para*-bromoacetophenone의 탄소-13 NMR 스펙트럼.



H-1 NMR 분광법에서의 화학적 이동

- H-1 NMR 흡수는 0~10 δ 에서 일어난다

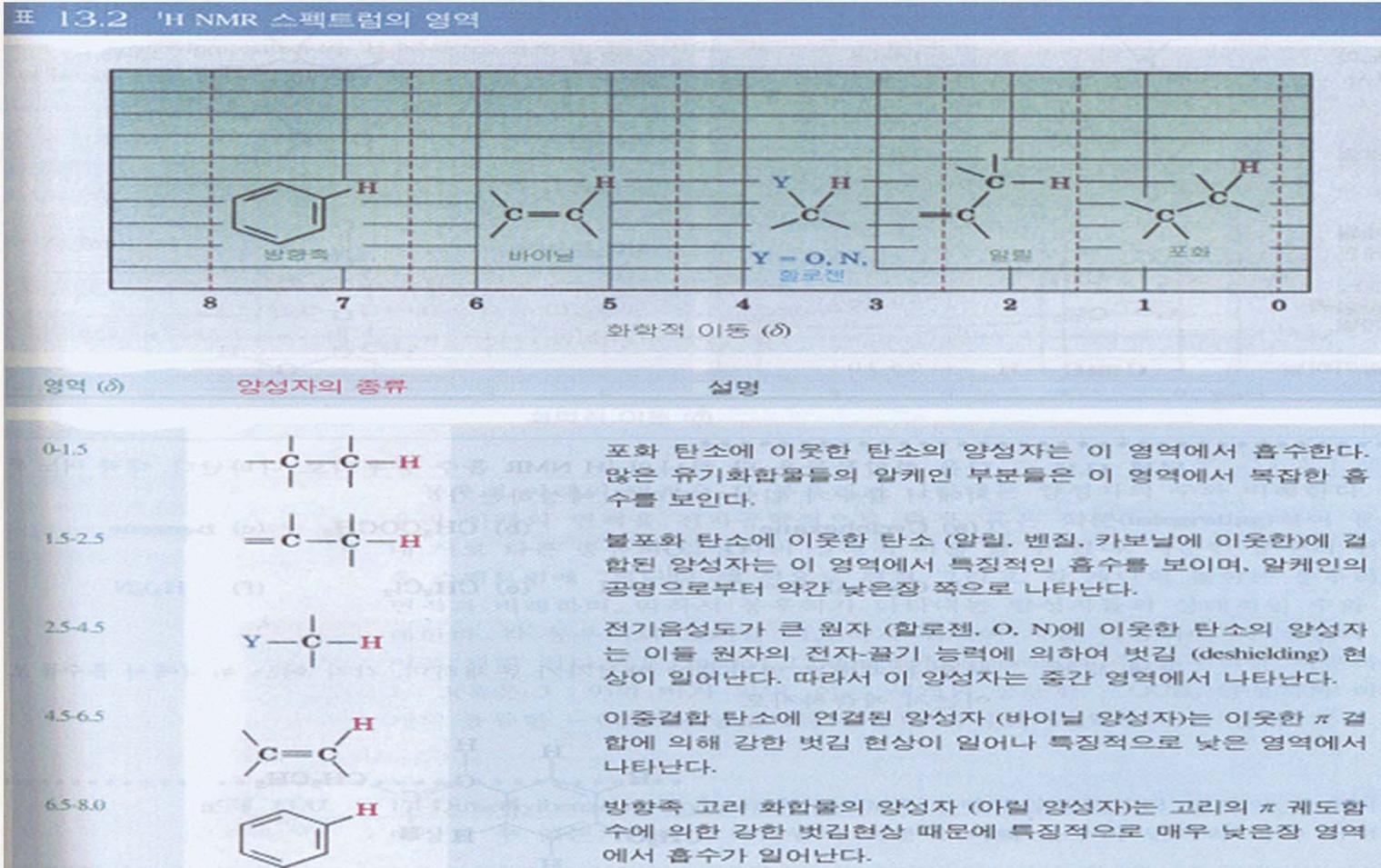
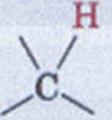
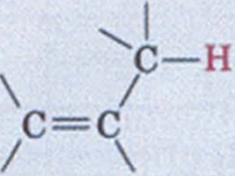
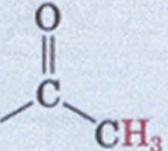
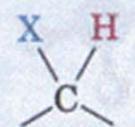
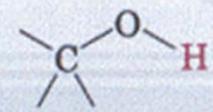


표 13.3 주위환경과 'H 화학적 이동과의 상관관계

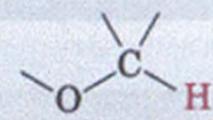
양성자의 종류	화학적 이동(δ)	양성자의 종류	화학적 이동
기준 봉우리	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	
포화 1차	$-\text{CH}_3$	0.7-1.3	할로젠화 알킬 X = Cl, Br, I
포화 2차	$-\text{CH}_2-$	1.2-1.6	알코올
포화 3차		1.4-1.8	알코올 에터
알릴		1.6-2.2	바이닐
메틸 케톤		2.0-2.4	방향족
방향족 메틸	$\text{Ar}-\text{CH}_3$	2.4-2.7	알데하이드
알카이닐	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5-3.0	카복실산



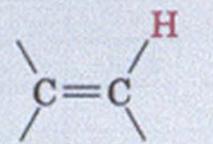
2.5-4.0



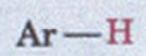
2.5-5.0
(변하는 값)



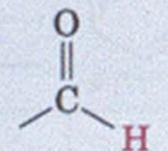
3.3-4.5



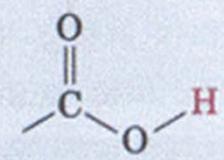
4.5-6.5



6.5-8.0



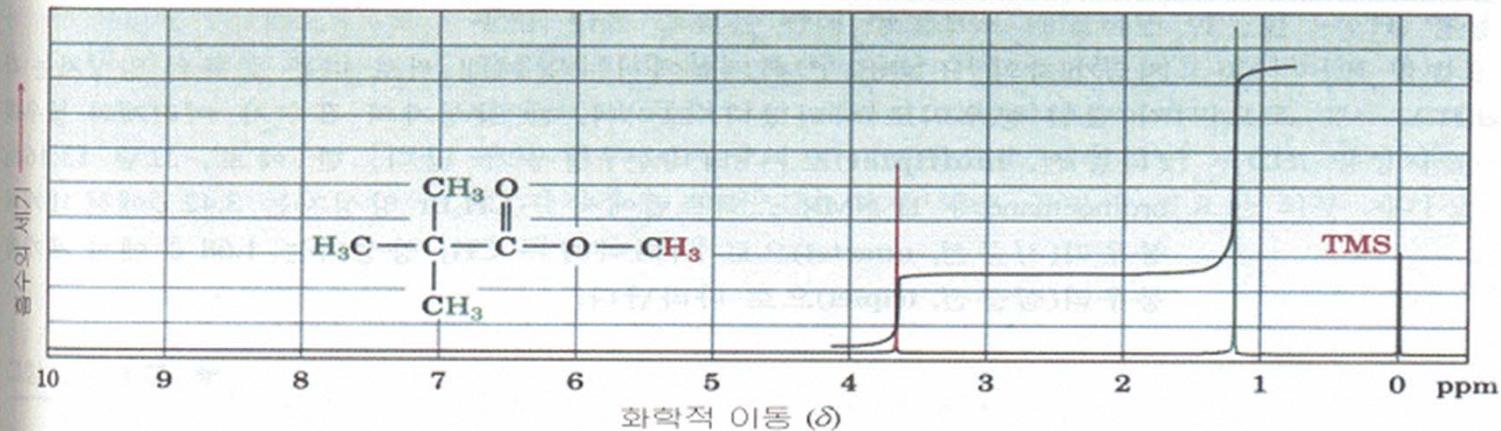
9.7-10.0



11.0-12.0

H-1 NMR 흡수의 적분: 양성자 수의 측정

Methyl 2,2-dimethylpropanoate의 ¹H NMR 스펙트럼. 봉우리의 “계단식” 적분은 각 봉우리의 양성자수 비 (3:9)에 해당되는 1:3의 비를 가지고 있음을 보여주고 있다.



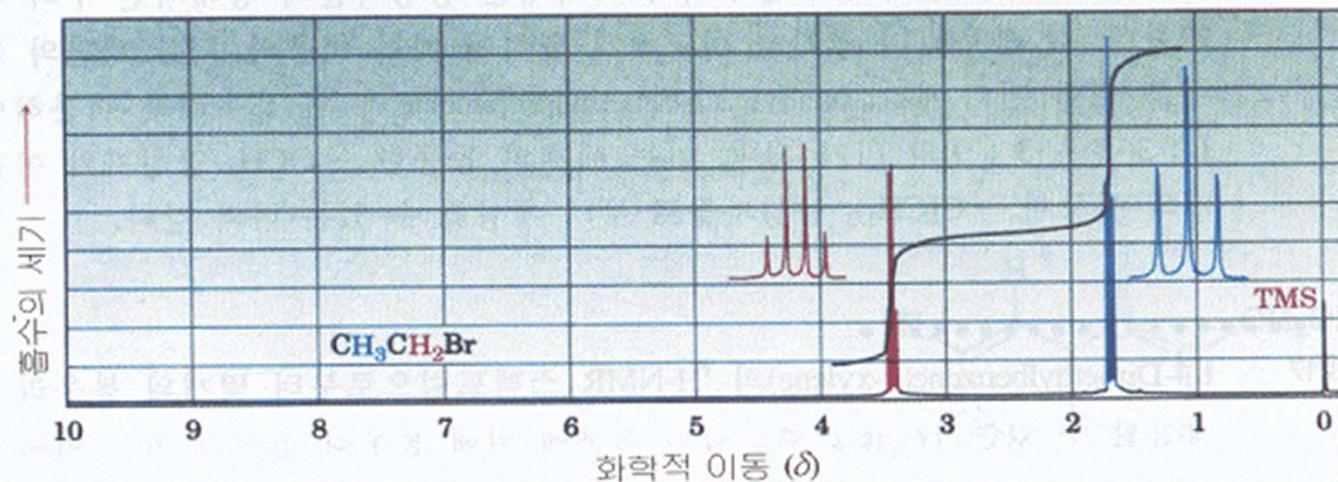
○ 양성자 수의 측정

봉우리 아래의 면적은 그 봉우리가 나타내는 양성자수와 비례
봉우리 아래의 면적을 전자공학적으로 측정, 적분(integrating)하여 다른 종류의 양성자의 상대적 비를 알 수 있다

H-1 NMR 스펙트럼에서의 스핀-스핀 갈라짐

- 한 양성자의 흡수가 여러 개의 봉우리(다중선, multiplet)로 나타나는 경우가 많다

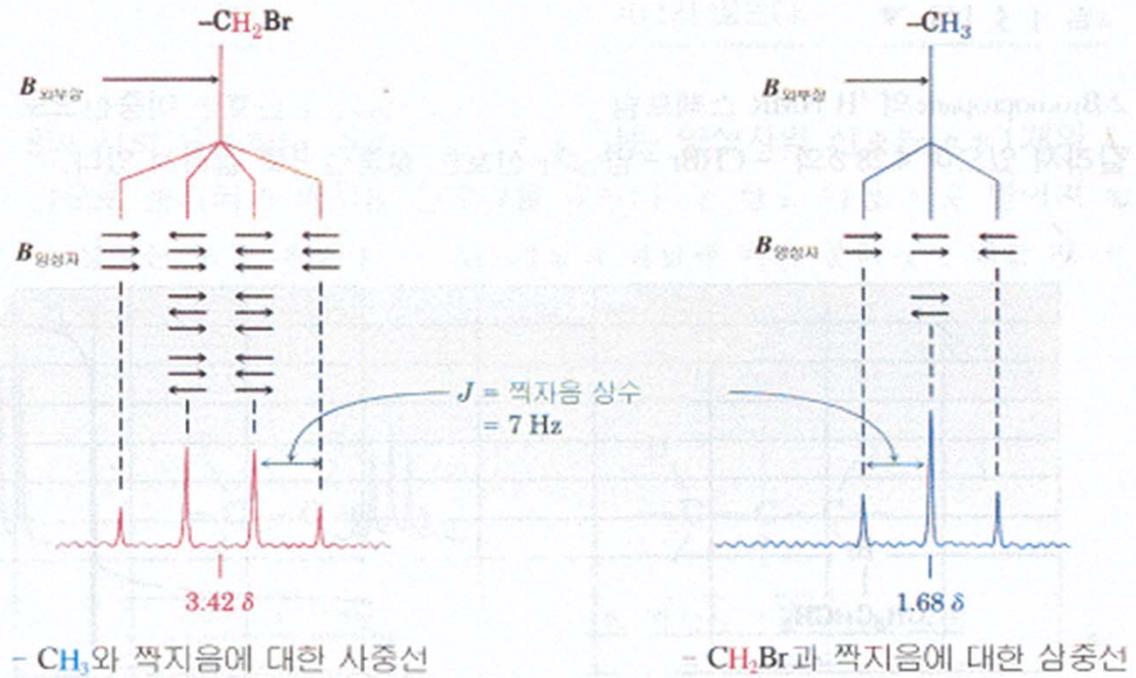
Bromoethane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 의 ^1H NMR 스펙트럼. $-\text{CH}_2\text{Br}$ 의 양성자는 3.42δ 에 사중선(quartet)으로 나타나며, $-\text{CH}_3$ 양성자는 1.68δ 에서 삼중선(triplet)으로 나타난다.



Spin-Spin splitting

- 다중 흡수 현상(스핀-스핀 갈라짐)
- 이웃 하는 원자의 핵 스핀간의 상호 작용(짝 지음, coupling)
- 한 핵은 자기장이 이웃한 핵에 느끼는 자기장에 영향을 미친다

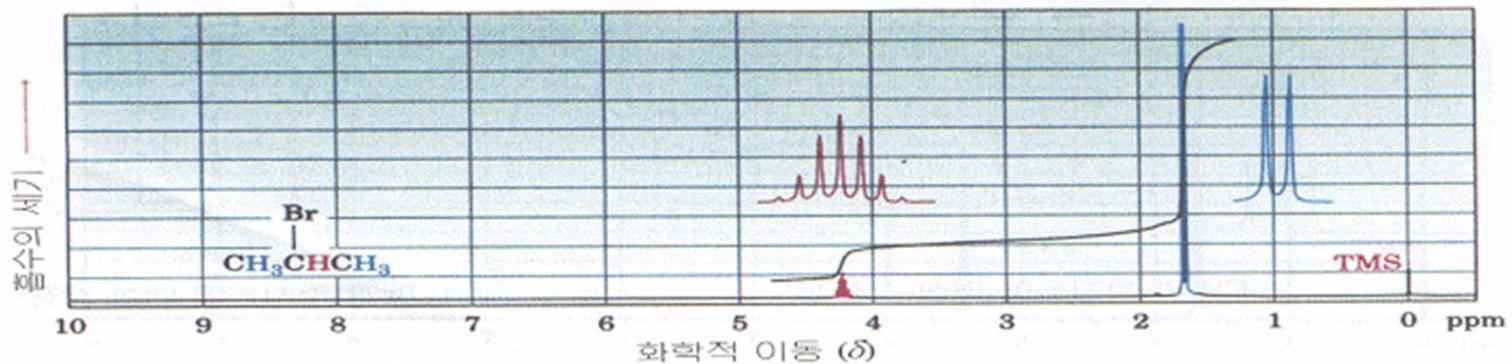
Bromoethane의 스핀-스핀 갈라짐의 원인. 수평 화살표로 나타낸 이웃한 양성자의 핵스핀이 외부 자기장과 같은 방향 또는 반대방향으로 배열하여 흡수를 이중선으로 갈라지게 한다.



- (n+1)규칙

n개의 동등한 양성자를 이웃한 양성자는 NMR 스펙트럼에서 n+1개의 봉우리를 가진다

2-Bromopropane의 ^1H NMR 스펙트럼. 1.71 δ - CH_3 양성자 신호는 이중선으로 갈라져 있으며 4.28 δ 의 - CHBr - 양성자 신호는 칠중선으로 갈라져 있다.



- 짝지음 상수(J)

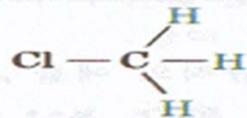
다중선에서의 각 봉우리 사이의 거리

표 13.4 몇가지 일반적인 스피인의 다중도

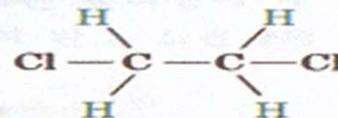
동등하며 인접한 압성자의 수	나타나는 다중선의 모양	세기의 비
0	단일선	1
1	이중선	1:1
2	삼중선	1:2:1
3	사중선	1:3:3:1
4	오중선	1:4:6:4:1
6	칠중선	1:6:15:20:15:6:1

H-1NMR 에서의 스핀-스핀 갈라짐 규칙

화학적으로 동등한 양성자들은 스핀-스핀 갈라짐을 일으키지 않는다. 동등한 양성자들은 같은 탄소나 다른 탄소에 결합되어 있을 수 있지만, 신호는 갈라지지 않는다.

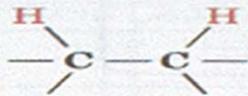


세개의 C-H 양성자는 화학적으로 동등하여 갈라짐이 일어나지 않는다.

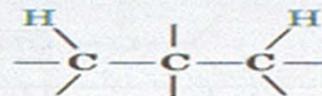


네개의 C-H 양성자는 화학적으로 동등하여 갈라짐이 일어나지 않는다.

n 개의 서로 동등하며 이웃한 양성자를 갖는 양성자의 신호는 $n+1$ 개의 다중선으로 분리되며 짝지음 상수 J 를 갖는다. 두 탄소 이상 서로 떨어져 있는 양성자는 보통 짝짓지 않지만, 서로 π 결합에 의해 분리되어 있을 때, 작은 짝지음 상수를 나타낼 경우도 있다.



짝지음이 관찰됨



보통 짝지음이 관찰되지 않음

서로 짝짓는 두 양성자 무리는 동일한 짝지음 상수, J 를 가져야 한다.

가장 일반적으로 관찰되는 짝지음 방식과 다중선에서 신호의 상대적 세기를 표 13.4에 열거하였다. 어떤 양성자가 동등한 다섯개의 양성자와 서로 이웃할 수 없음을 주목하라.(왜 그런가?) 여섯개의 다중선 육중선(sextet)은 서로 동등하지 않은 다섯개의 이웃한 양성자와 동일한 짝지음 상수 J 로 짝짓는 경우에만 가능하다.

정리

- C-13 NMR로부터 한 분자내의 서로 다른 종류의 탄소 원자수를 알 수 있다
- 각 탄소에 결합되어 있는 양성자의 수를 알 수 있다
- H-1 NMR로부터 서로 다른 종류의 양성자의 수를 알 수 있다
- 신호 갈라짐에서 화합물의 구조에 대한 중요한 정보 제공
- NMR로부터 유기 분자의 탄소-수소 골격 구조를 알 수 있다