

핵자기 공명법에 의한 마그네슘이온의 용매화 현상 고찰

안 정 수 · 김 영 대
공업화학과

<요 약>

메탄올-물 혼합 용매 중에 용해되어있는 마그네슘 이온의 용매화 현상을 핵자기 공명 스펙트럼을 이용하여 고찰하였다.

적당한 조건하에서, 용매화 되어 있는 용매분자와 용매화 되어 있지 않은 용매분자의 흡수피크가 분리된다면 각각의 흡수피크 면적을 비교하여 용매화 수를 알 수 있을 것이다.

A Study of the Solvation of the Magnesium Ion in Methanol by Proton NMR Techniques

Ahn, Jeong Soo and Kim, Young Tae
Dept. of Industrial Chemistry

<Abstract>

Solvation of the Magnesium ion in Methanol has been studied by means of proton NMR Techniques.

If the NMR absorptions of a solvent nucleus in the free and solvation environments are separated, the solvation number of the Magnesium ion is determined from the ratio of the areas under these different chemical shifts.

I. 서 론

메탄올-물 혼합 용매에 용해된 마그네슘 이온의 용매화 현상을 고찰하였다. (1) 이 경우에 마그네슘이온에는 용매가 용매화 되어 있을것이 예상되며, 황산이온(SO₄²⁻)과 용매와의 상호작용도 가능한 것이다. Mg²⁺에 배워진 용매 분자는 배워져 있지 않은 용매분자와는 화학전이 (Chemical shift)가 다를 것이고, (2) 수소핵의 교환 진동수가 두 화학전이의 진동수 차이에 무관하거나 관계가 아주 적다면 배워진 용매분자의 흡수 피크 넓이를 측정하여 배위수(Coordination No. or So-

lvation No.)를 결정할 수 있을 것이다.

수용액 중의 양이온의 배위수는 산소-17(O¹⁷)의 NMR흡수를 관찰하여 결정할 수 있는 방법이 알려져 있으나(3) 산소-17의 자연계 존재량이 적어 매우 불확실한 측정 방법이다.

여기서는 용매중에 용해되어 있는 Mg²⁺이온과 SO₄²⁻이 어떤 상태로 용액중에 존재하는지를 NMR Spectrum을 이용하여 고찰하고자 한다.

II. 실험

1. 시료의 준비

중류수와 메탄올(Baker Analyzed reagent)을

7 : 25(mole ratio)되게 Volumetric Pipet로 취하여 혼합한 용액과, 또한 메탄올 25몰에 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 결정(Kanto Extra Pure reagent) 1몰의 비율로 용해시킨 것을 시료로 사용하였다. 이 경우에 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 결정은 메탄올에 완전히 용해되지만 2~3일간 방치하면 결정이 생기게 되므로⁽¹⁾ 용액을 준비하여 즉시 사용하였다.

2. NMR Spectrum 측정

NMR시료관에 두가지 시료를 각각 같은 부피로 넣고, 밀봉된 모세관에 들은 TMS를 External standard로 사용하였다.

100MHz의 Varian HA-100 Spetrometer를 사용하여 진동수 Sweep으로 Spectrum을 기록하였다. (sweep width : 1000Hz)

이때 시료의 온도는 액체질소를 사용하여 변화시켰고, 10°간격으로 20°C에서부터 -100°C까지 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

물과 메탄올을 7 : 25의 비율(mole ratio)로 혼합한 용액의 20°C에서의 Proton NMR Spectrum (Fig. 1 (A))은 메탄올의 hydroxyl proton과 물의 proton이 넓은 쪽으로 구별되어 있고(메탄올의 hydroxyl proton : $\delta 5.01$, 물의 proton : $\delta 4.70$), methyl proton은 $\delta 3.43$ 에 단일선으로 나타났다.⁽⁴⁾ $MgSO_4$: 물 : 메탄올의 비가 1 : 7 : 25(mole ratio)인 용액(20°C)의 spectrum (Fig. 1(B))은 $MgSO_4$ 가 포함되지 않은 용액에 비하여 down field에 hydroxyl proton peak가 나타났고(메탄올의 hydroxyl proton : $\delta 5.40$, 물의 proton : $\delta 5.20$), 메탄올과 물의 화학전이 차이가 감소되었음을 보여준다. 이것은 용액 중에서 Mg^{++} 이온에 배위된 용매분자와 내위되지 않은 용매분자의 hydroxyl proton이 빠르게 교환되기 때문에 평균위치에 나타난 것으로 보인다.

또한 Methyl proton은 $\delta 3.37$ 에서 $\delta 3.61$ 위치까지 갈라진 peak를 보여주는데, upfield의 것은 음이온(SO_4^{--})과 메탄올 분자와의 상호작용 때문일 것으로 추측되며 downfield의 것은 양이온(Mg^{++})에 배위된 메탄올 분자 때문일 것이다.

1Mole $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ —25Mole CH_3OH 용액의 메탄올 hydroxyl proton peak는 -60°C일때 가장 Sharp하게 비갈래로 Split되었으며, 물—메탄올 혼

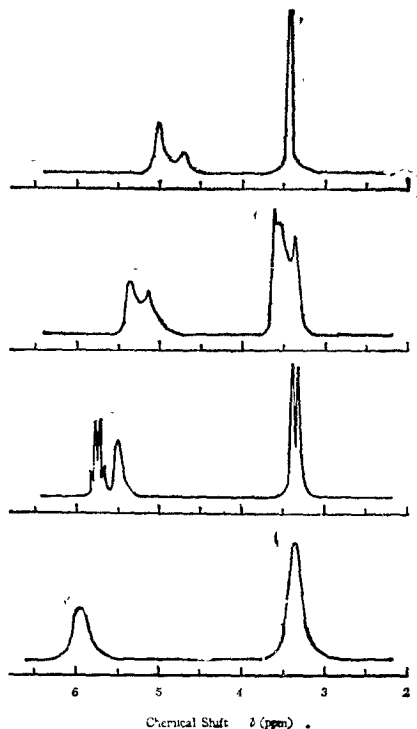


Fig. 1. proton NMR spectrum of 0.7Mole H_2O —2.5Mole CH_3OH mixture at 20° (A), and 1Mole $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ —25mole CH_3OH Solution at 20° (B), -60° (C), and -100° (D).

합 용액은 -40°C에서 가장 Sharp한 splitting peak를 볼 수 있었다.

이것은 온도가 낮아질수록 hydroxyl proton의 교환속도가 느려짐을 의미하며 Mg^{++} 이온이나 SO_4^{--} 이온은 이들 proton의 교환속도에 영향을 주는 것이 확실하다.

더욱 온도를 낮게 해주면 Methyl proton과 hydroxyl proton의 흡수 peak 모양이 급급 둔해져서 -100°C에서는 broad한 단일선이 되는데 이것은 용액이 freezing되는 것으로 생각된다. (물—)단일선의 용액은 -80°C에서 비슷한 단일선을 보여준다.)

Mg^{++} ion이 용해되어 있는 용액의 NMR Spectrum을 얻는 실험에서 이상적인 조건을 갖게된다면 Fig. 2.에서 보는것과 같은 분리된 용매분자의 hydroxyl proton peak를 보여주는 Spectrum을 얻을 수 있을 것이다. 즉 Fig. 2.에서 처럼 배위된 용매 분자의

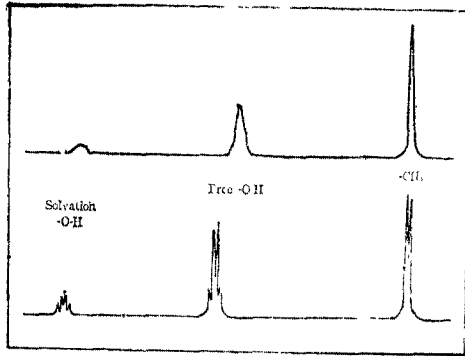


Fig. 2. Expected Proton NMR Spectra of the $MgSO_4-CH_3OH$ Solution.

hydroxyl proton의 화학전이가 배위되지 않은 것과 차이가 있으면 이것들의 흡수 peak면적을 비교하므로서 농도를 알고 있는 Mg^{++} 의 Solvation Number를 알 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. Z. S. AHN, UIT Report Vol. 4(1) 17~20(1973).
2. K. B. WIBERG and B. J. NIST, The Interpretation of NMR Spectra. New York: W. A. Benjamin, Inc., (1962).
3. J. A. JACKSON, J. F. LEMONS, and H. TAUBE, J. Chem. phys. 32, 553(1960).
4. Varian Associates, High Resolution NMR Spectra Catalogue, Vol. 1(1962) and Vol. 2 (1963).