一些含顺磁离子络合物的核磁共振

林乔源　袁汉珍　刘午阳

（中国科学院武汉物理研究所）

关键词　顺磁离子核、弛豫时间、核磁共振、顺磁离子络合物

一、引　言

直到目前为止，对于含顺磁离子络合物的溶液中顺磁离子核的共振信号的测量，是困难的。因此在理论上研究了极端条件[1]，希望在这些极端条件下，能弄清顺磁离子核的弛豫行为。在 Brevard 等的著作[2]中的数据，都不是顺磁性离子核的结果。在络合物中，对处于顺磁性离子核远外围的 ^1H 的弛豫时间，以及溶剂中的 ^1H 与 ^2D 的弛豫时间，已经有了一些实验报道[3,4]。

观测顺磁样品时，由于谱仪的磁场难于匀场与锁场，我们采用不具磁性的参考样品 D_2O+DSS 作为定标。先把匀场与 ^2D 锁调好，把参考样品的信号存入计算机作为定标。此后，当观测顺磁样品时，便不需再进行匀场与 ^2D 锁。这样处理的误差，由实验得知，在 3h 内，不超过 0.55ppm。实验谱仪 XL-200，样品管 ϕ10mm。

二、实验结果与讨论

1. ^1H NMR 谱　由于样品中有顺磁离子，实验前先用示波器监测 ^1H 的共振频率，结果没有明显的频率偏离，可以进行实验。由实验得到样品 1—5 的结果如图 1—5 所示。

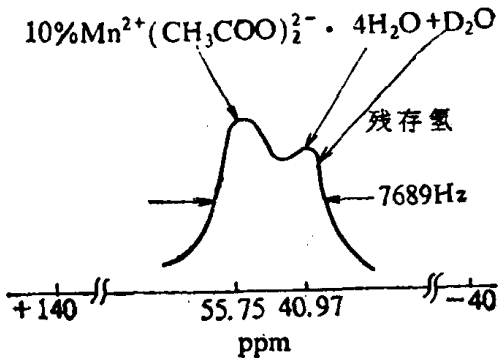

图 1　样品 1 ^1H NMR 谱

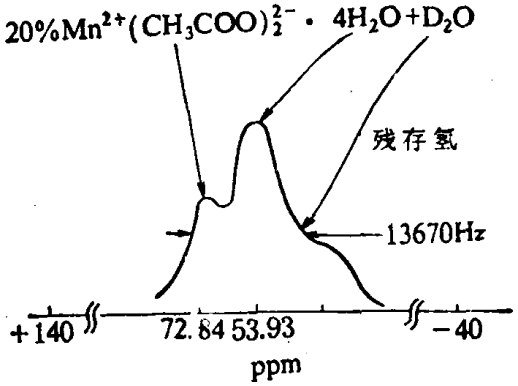

图 2　样品 2 ^1H NMR 谱

由 ^1H 谱的实验结果可以看出，无论是含 Mn^{2+}，或是含 Co^{2+} 的样品，都是随着样品浓度的增加而谱线向低场移动（即化学位移的数值增加），并且线宽增宽。其机理见下面 ^{13}C 谱处所述。

本文 1988 年 5 月 25 日收到。1988 年 10 月 10 日收到修改稿。

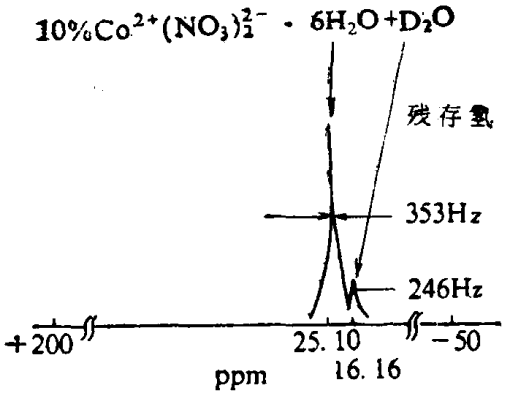

图3 样品3 ^1H NMR 谱

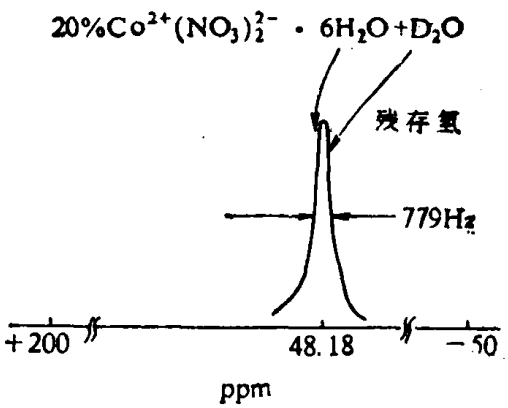

图4 样品4 ^1H NMR 谱

2. ^{13}C NMR 谱 同样在实验前监测 ^{13}C 的共振频率，结果为 50.30MHz（标准频率为 50.288MHz），实验可以进行．由实验得到样品 1（10% $Mn^{2+}(CH_3COO)_2^{2-} \cdot 4H_2O + D_2O$）的结果：化学位移为 126.17ppm，线宽为 210Hz．样品 2（20% $Mn^{2+}(CH_3COO)_2^{2-} \cdot 4H_2O + D_2O$）的结果：化学位移为 153.03ppm，线宽为 285Hz．可见随着样品浓度的增加，顺磁离子在外磁场 H_0 作用下所产生的附加磁场 H' 增大，由于这个附加磁场 H' 的方向与外磁场 H_0 的方向一致，使得谱线向低场移动，并随着浓度的增加化学位移向低场移动的数值加大．同时，由实验还可知，随着样品浓度的增加，线宽也加宽，这是由于顺磁离子在外磁场 H_0 作用下所产生的附加磁场所引起的与周围物质的相互作用随着浓度增加而加强的缘故．

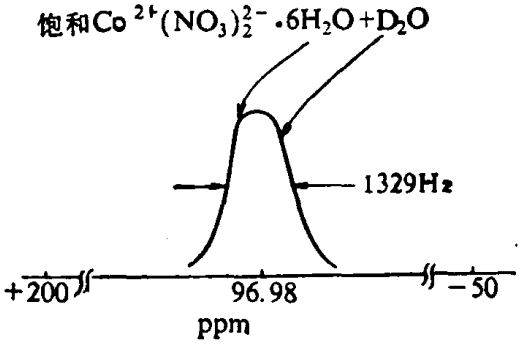

图5 样品5 ^1H NMR 谱

在一般液体样品情况下，^{13}C 的线宽在 XL-200 谱仪上，可调到 0.25Hz．但在上述样品下，它的线宽达到几百赫兹．可见它的相互作用加强．

3. ^{59}Co 与 ^{55}Mn NMR 信号 为观测顺磁离子核 ^{59}Co 的 NMR 信号，采用样品 5（饱和 $Co^{2+}(NO_3)_2^{2-} \cdot 6H_2O + D_2O$）．在累加 2000 次情况下，由实验得到一个大包形的共振信号，它的线宽大约为 10000Hz．由于线宽很宽，可见相互作用很强．

为观测顺磁离子核 ^{55}Mn 的 NMR 信号，采用饱和 $Mn^{2+}(CH_3COO)_2^{2-} \cdot 4H_2O + D_2O$ 做为样品．在对 ^1H 去耦与从 0 至 1000ppm 范围内，没有观测到 ^{55}Mn 的共振信号．这一样品在同样的情况下，也没有观测到 ^{13}C 的共振信号．可见对于饱和 $Mn^{2+}(CH_3COO)_2^{2-} \cdot 4H_2O + D_2O$ 的共振信号的观测是困难的．不仅是观测顺磁离子核 Mn^{2+} 的共振信号是困难的；即使是观测在 Mn^{2+} 的周围的其他核的共振信号，也是困难的．之所以困难，主要是由于共振信号线宽太宽，以及共振信号超出观测范围的缘故．

三、Fe^{3+} 对 ^1H 化学位移影响的数值估计与实验结果

在磁介质中，总磁场 $B = H_0 + H'$，H_0 是外磁场，H' 是在 H_0 作用下，磁介质中所产生的附加磁场．有少数顺磁体，它们的 H' 可以比 H_0 大得很多，它们被称为铁磁体．假定

含铁的物质的 H' 等于 $2H_0$，则在含铁的样品中的总磁场 $B = H_0 + H' = 3H_0$。这时实验谱仪为 XL-200，$B = 3 \times 4.6975T = 14.0925T$。这个磁场 B 的强度，相应于 ^1H 共振频率约为 600MHz。但事实没有这么大，因为这个计算是基于 (1) H_0 不为零的空间都充满均匀磁介质。但样品的体积十分小，即被占的空间十分小；(2)样品是液体，而不是固体磁介质；(3)样品用 D_2O 稀释，含铁的浓度下降；(4)样品的分子比较大，而每个分子中只有一个铁原子。

对于上述四个因素，下面进行数值估计。如果样品具有体积比 10% (即三氯化铁的体积占 10%，重水的体积占 90%，这样配制而成的样品)，则因素(1)：设 XL-200 谱仪 H_0 不为零的空间为 $300cm^3$，样品的体积为 $2cm^3$，则因素(1)的系数为 $2cm^3/300cm^3 = 0.67 \times 10^{-2}$。因素(2)：设液体样品的浓度是固体磁介质浓度的 5%，则因素(2)的系数为 $5/100 = 0.5 \times 10^{-1}$。因素(3)：设三氯化铁的体积为 $0.22cm^3$，溶剂重水的体积为 $2cm^3$，则因素 (3) 的系数为 $0.22cm^3/2cm^3 \approx 0.1$。因素(4)：设在样品的一个分子中，铁原子对其他原子的数目的比值为 1/20，而在一个一般的顺磁物质的分子中，铁原子对其他原子的数目的比值为 1/10，则因素(4)的系数为 $(1/20)/(1/10) = 5 \times 10^{-1}$。因此总的系数为 $0.67 \times 10^{-2} \times 0.5 \times 10^{-1} \times 0.1 \times 5 \times 10^{-1} = 1.675 \times 10^{-5}$。于是在具有体积比为 10% 的样品中，所附加的真正有效磁场 H'_{eff} 约为 $2H_0 \times 1.675 \times 10^{-5} = 1.574 \times 10^{-4}T$。

在 XL-200 谱仪上，H_0 为 4.6975T，^1H 的共振频率为 200MHz，1G 相应于 4257Hz；而 1ppm 相应于 200Hz，于是 $10^{-4}T$ 相应于 21.285ppm。可见 H'_{eff} 为 1.574G，对于 ^1H 谱，相应于 $21.285ppm \times 1.574 = 33.502ppm (\approx 33.5ppm)$。

从上述这个数值估计，能够推出表 1 结果。

XL-200 谱仪的最大调谐范围相应于 ^1H 谱图为 250ppm。实验取 −50 至 +200 ppm，从

表 1　理论估计数值表

含铁物质的体积比	^1H 峰向低场移动的估计数值
10%	33.5ppm (1 × 33.5)
20%	67.0ppm (2 × 33.5)
30%	100.5ppm (3 × 33.5)
40%	134.0ppm (4 × 33.5)
50%	167.5ppm (5 × 33.5)
60%	201.0ppm (6 × 33.5)
70%	234.5ppm (7 × 33.5)
80%	268.0ppm (8 × 33.5)
90%	301.5ppm (9 × 33.5)
饱和	335.0ppm (10 × 33.5)

表 2　实验数值表

含铁物质的体积比	^1H 峰向低场移动的实验数值(ppm)
10%	36.71ppm (≈1 × 33.5)
20%	64.10ppm (≈2 × 33.5)
30%	96.25ppm (≈3 × 33.5)
40%	149.22ppm (≈4 × 33.5)
饱和	超出实验观测范围

上述的数值估计可以看出：体积比小于60%的样品，能够观测到 ^1H 信号．体积比大于60%的样品，则超出实验观测范围，无法观测到 ^1H 信号．

这个数值估计的结果，与下述实验结果十分一致．可见上述数值估计是合理的．实验采用含10%、20%、30%、40% 与饱和的 $Fe^{3+}(H_2O)_6Cl_3^{3-}$ + D_2O 溶液．获得结果如表2所示．

四、T_1 实验结果

由样品3(10% $Co^{2+}(NO_3)_2^{2-}\cdot 6H_2O + D_2O$) 测量 ^1H 的弛豫时间 T_1，得结果如下：原来样品中结晶水 H_2O 的 ^1H 峰化学位移为25.10ppm，T_1 为0.016s．溶剂 D_2O 中的残存氢 ^1H 峰为16.16ppm，T_1 为0.426s．可见结晶水的氢比起 D_2O 中的残存氢更为接近顺磁离子 Co^{2+}，它的化学位移向低场移动的数值比 D_2O 中残存氢的数值更大，而且它的 T_1 比 D_2O 中残存氢的 T_1 更短．由实验得知它的线宽（353Hz）比 D_2O 中残存氢的线宽（246 Hz）更宽．可见越接近顺磁离子，所受的有效附加磁场 H'_{eff} 越大，化学位移向低场移动的数值越大，相互作用越强，T_1 越短，线宽越宽．

五、结 束 语

从上面图3—5含钴的实验结果，可以看出含铁样品的 ^1H 峰，比含钴样品的 ^1H 峰，向低场移动的数值更大．可见在含铁的溶液中所附加的有效磁场 H'_{eff} 比含钴的溶液中所附加的有效磁场 H'_{eff} 更强．

本文对顺磁离子核外围的 ^1H 以及溶剂 D_2O 中残存氢 ^1H 的弛豫时间 T_1 的测量，结果与预料一致．

参 考 文 献

[1] Benetis, N., Kowalewski, J., Nordenskiöld, L., Wennerström, H. and Westlund, P.-O., *Molec. Phys.*, 48(1983), 2: 329.

[2] Brevard, C. and Granger, P., *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981.

[3] Unger, S. W., Jue, T. and la Mar, G. N., *J. Magan. Reson.*, 61(1985), 448.

[4] Koenig, S. H. and Brown, R. D., *J. Magn. Reson.*, 61(1985), 3: 426.