

核磁共振法测定液相金属配合物的磁化率 ——推荐一个物理化学教学实验

冯柳宾, 曲雨腾, 江宇航, 李碧芳, 欧阳捷*

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 介绍了一个核磁共振法测量磁化率的物理化学实验。观察参考物质在磁性金属配合物溶液中核磁共振氢信号的位移变化, 测定金属配合物的磁化率。本工作详细推导实验原理, 优化操作方法步骤, 进行数据和误差分析。该实验将物理化学概念与现代仪器分析技术有机结合, 并优化测试条件以更好满足教学需求, 适合在本科实验教学中推广。

关键词: 核磁共振; 磁化率; Evans方法; 金属配合物

中图分类号: G64; O6

Determination of Magnetic Susceptibility of Metal Coordination Complexes in Solution Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Recommended Physical Chemistry Teaching Experiment

Liubin Feng, Yuteng Qu, Yuhang Jiang, Bifang Li, Jie Ouyang *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: This study introduces a physical chemistry experiment designed for measuring the magnetic susceptibility of metal coordination complexes using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. By observing the shifts in the proton resonance signals of reference substances in solutions containing magnetic metal complexes, we determine the magnetic susceptibility of these complexes. The experiment provides a comprehensive derivation of the underlying principles, optimized procedural steps, and thorough data and error analysis. This method effectively integrates physical chemistry concepts with advanced instrumental analysis techniques, and is tailored to meet the needs of educational settings, making it an excellent addition to undergraduate laboratory courses.

Key Words: NMR; Magnetic susceptibility; Evans method; Metal coordination complexes

磁化率是表征磁性物质结构属性的物理量, 通过磁化率测量可以有效计算分子中未成对电子数, 探讨分子尤其是金属配合物内部电子环境和价键结构。这方面的研究在催化、医药、临床以及环境学等领域都有广泛的应用。金属配合物磁化率的测定也是经典物理化学实验之一, 在本科教学实验中Gouy磁天平法最为普遍^[1], 其具有仪器结构简单、稳定性高等特点, 但测试样品用量大(0.5克以上), 操作复杂, 测试精度低, 较适合无机金属盐类样品的磁性测量。Evans磁天平是近年来报道的改进版磁天平, 具有高灵敏性、多功能性和体积小巧等优点^[2], 但是仪器比传统的Gouy磁天平贵, 目

前并没有得到普及推广。考虑到高场核磁共振谱仪和桌面式低场核磁共振谱仪在高等院校中已基本普及, 本文介绍D. F. Evans提出的核磁共振(NMR)感应法^[3], 借助核磁共振信号的敏感性直观体现磁性环境的变化, 测量溶液状态下金属配合物的磁化率, 操作简单, 且能有效降低样品的用量需求(几十毫克足矣)。

本实验依托成熟的现代高场核磁共振分析技术, 让学生更广泛地学习金属配合物的磁化率测量方法。实验教学中重点讲解核磁共振与磁化率的关系原理, 乙酰丙酮金属配合物的合成, 核磁共振仪器实验操作, 以及磁性物质对核磁信号的影响及数据分析。实验设计融会贯通了多学科知识, 有助于培养学生多角度分析和解决科研问题的思维能力, 因此该实验非常适合在本科教学实验课程中推广。

1 理论背景

1.1 化学位移改变与磁化率的关系

由于磁化率的理论探讨经常涉及两套单位制: 国际单位制(SI)和国际通用单位制(CGS), 以下讨论统一采用国际单位制(SI)^[4]。

首先, 不含顺磁性物质的样品溶液, 在外磁场 H 的作用下原子核感应到的磁场强度为 $B' = \mu_0(H + M_0)$, 其中 μ_0 为真空磁化率, 溶液的磁化强度 $M_0 = (\chi_0/3 - \chi_0/2 \cdot \sin^2\alpha)H$, χ_0 为该溶液的体积磁化率, α 为样品几何形状和外磁场方向的夹角^[5]。当加入顺磁性物质后溶液的磁化强度为 $M_s = (\chi_s/3 - \chi_s/2 \cdot \sin^2\alpha)H$, 局域感应磁场强度变为 $B = \mu_0(H + M_s)$, 其中 χ_s 为加入顺磁物质后溶液的体积磁化率。 M_s 和 M_0 中的第一项为洛伦兹球中感应的磁化强度, 表现为顺磁性; 而第二项表现为抗磁性, 与样品几何形状与外磁场方向夹角 α 相关。

而核磁共振信号(化学位移) ν 与原子核感应到的局域磁场强度 B 成正比 $\nu = \gamma B$, 其中 γ 为原子核的磁旋比。测量指示物质在没加顺磁物质的溶液、与加入顺磁物质的溶液中的化学位移, 然后计算它们的化学位移改变量 $\Delta\nu$, 结合上述分析可以得到该化学位移改变量与样品体积磁化率的关系:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{B - B'}{B_0} = \frac{M_s - M_0}{H} = \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \sin^2\alpha\right)(\chi_s - \chi_0) \quad (1)$$

其中 $B_0 = \mu_0 H$ 为磁体感应磁场强度, ν_0 为所在核磁仪器上测试原子核的基准共振频率。由于早期D. F. Evans使用的是两块永磁铁产生的磁场来测试化学位移^[3], 装样品核磁管与磁场的夹角为 90° , 所以公式(1)化简为 $\Delta\nu/\nu_0 = (\chi_s - \chi_0)/6$ 。而现在超导核磁共振谱仪的磁场方向与核磁管的几何方向一致^[6], 公式(1)化简为 $\Delta\nu/\nu_0 = (\chi_s - \chi_0)/3$ 。可见使用该公式时需注意所用核磁谱仪的磁体构造, 对于超导磁体一般选择 $\Delta\nu/\nu_0 = (\chi_s - \chi_0)/3$, 而部分桌面式小磁体则有可能需要选用 $\Delta\nu/\nu_0 = (\chi_s - \chi_0)/6$ 。

把体积磁化率换算成质量磁化率, 并且把加入顺磁物质后的溶液磁化率分为顺磁物质的磁化率与加入顺磁物质前的溶液磁化率两部分, 得到 $\chi_s = \chi_{\text{mass}(s)}\rho_s = \chi_{\text{mass}}\rho + \chi_{\text{mass}(0)}(\rho_s - \rho)$ 。其中 ρ 为顺磁物质的质量与溶液体积的比值, 等于浓度 m ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ρ_s 为含有顺磁物质的溶液密度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), $\chi_{\text{mass}(0)}$ 和 $\chi_{\text{mass}(s)}$ 分别为加入顺磁物质前后的溶液质量磁化率($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$), χ_{mass} 为顺磁物质的质量磁化率($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$)。同时也将 $\chi_0 = \chi_{\text{mass}(0)}\rho_0$ 代入到公式(1), 并且化简求得顺磁物质的质量磁化率:

$$\chi_{\text{mass}} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \sin^2\alpha\right)\rho} + \chi_{\text{mass}(0)} + \chi_{\text{mass}(0)} \frac{(\rho_0 - \rho_s)}{\rho} \quad (2)$$

对于高顺磁性的物质, 其磁化率数值远大于普通溶液的磁化率数值, 因此经常会忽略公式(2)中最后两项^[3]。本实验使用的是超导核磁共振谱仪, 所以顺磁物质的质量磁化率可化简为:

$$\chi_{\text{mass}} = 3 \frac{\Delta\nu}{\nu_0 m} \quad (3)$$

1.2 顺磁物质磁化率与未配对电子数的关系

为了探讨分子的未配对电子数和配位情况，需要知道微观分子磁矩与物质的宏观整体磁化率的关系。文献中给出在高温弱磁场条件下顺磁性物质的磁化率满足居里定律，公式如下^[7]：

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{\mu_0 N_A \mu_J^2}{3kT}, \quad \mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (4)$$

其中 χ_{mol} 为摩尔磁化率($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)，与质量磁化率 χ_{mass} 存在以下关系： $\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{mass}} M_r / 1000$ (M_r 为样品的分子量)。 T 为绝对温度， k 为玻尔兹曼常数， N_A 为阿伏伽德罗常数， g_J 为朗德因子， μ_B 为玻尔磁子， μ_0 为真空磁导率， μ_J 为分子的永久磁矩， J 为自旋和轨道总角动量量子数。如果忽略轨道角动量的贡献，只考虑过渡金属的 d 层 n 对未配对电子的自旋角动量贡献，则总角动量量子数 $J = n/2$ ，朗德因子 $g_J = 2$ ，所以分子磁矩简化为 $\mu_J = \mu_B [n(n+2)]^{1/2}$ ，代入公式(4)并且表示为有效磁矩(μ_J / μ_B)的形式：

$$\mu_J / \mu_B = \sqrt{n(n+2)} = 797.7 \sqrt{T \chi_{\text{mol}}} \quad (5)$$

综上所述，测定顺磁性物质的磁化率，可以有效计算样品的未配对电子数，了解自由基和顺磁性物质电子配位情况。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

Bruker Avance III 500MHz超导核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司，基本频率 $\nu_0 = 500.17$ MHz)。

2.1.2 试剂及耗材

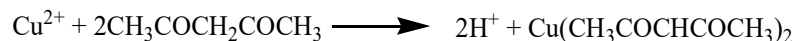
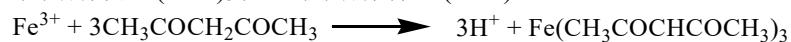
磁性金属配合物的合成制备及核磁测试中涉及的主要化学品及耗材见表1。

表1 合成及核磁测试中涉及的主要化学品及耗材

序号	试剂耗材	纯度/型号	厂商/品牌
1	六水合氯化铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
2	二水合氯化铜	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
3	乙酰丙酮	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
4	氘代氯仿	氘代度99.8% (+0.03% <i>V/V</i> TMS)	青岛腾龙微波科技有限公司
5	常规核磁管	Φ 5 mm	美国NORELL公司
6	常规核磁管	Φ 3 mm	美国NORELL公司

2.2 磁性金属配合物的制备

实验时间允许情况下，可以让学生通过以下反应方程式和步骤，合成用于磁化率测量的金属配合物三乙酰丙酮铁 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和乙酰丙酮铜 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ：



具体合成步骤：称取约3 g六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于25 mL蒸馏水中，在15 min的搅拌过程中逐步加入含有4 mL乙酰丙酮的10 mL甲醇溶液。继续向混合物加入约含有6 g醋酸钠的15 mL溶液，在80 °C下加热反应15 min。反应结束后，将反应体系置于冰水浴中冷却，然后减压过滤，用冷蒸馏水洗涤，最后真空干燥箱中干燥得到目标物粗品。将粗品用热甲醇重结晶，减压过滤后冷甲醇冲洗，并在真空干燥箱中干燥，得到高纯度目标物。氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)制备乙酰丙酮铜配合物的方法与上类同，不再赘述。产物形貌如图1所示。

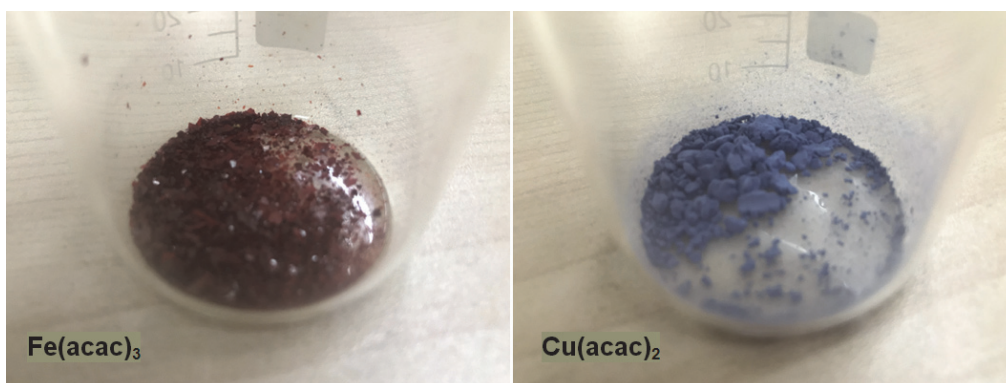


图1 合成的乙酰丙酮金属配合物形貌

电子版为彩图，下同

2.3 核磁共振实验样品配制及氢谱测试

核磁样品的配制：直接用溶剂氘代氯仿 CDCl_3 (含0.03% (V/V)四甲基硅烷TMS)作为不含金属配合物的参考溶液样品，同时用 CDCl_3 (溶剂同前，含TMS)配制含有金属配合物($50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的磁性溶液样品。为了优化实际教学实验过程，我们考虑两种核磁实验方案。方案一：使用同心轴套管制样(模型参照图2所示)。内插的3 mm核磁管中加入0.2 mL的参考溶液，同时在外管(5 mm核磁管)中加入0.2 mL磁性溶液。按正常实验流程(锁场，调谐，匀场，计算增益和采样)，一次实验完成套管(参考+磁性)样品的氢谱测试。方案二：分两管制样。使用常规5 mm核磁管分别装入0.6 mL的参考和磁性溶液共2支样品。按正常流程采集参考溶液的核磁氢谱后，关闭仪器锁场和扫场，然后更换成磁性样品的核磁管，新建与前面相同参数的实验，不做锁场和匀场情况下直接采集磁性溶液的核磁氢谱。所有核磁氢谱实验，均在布鲁克Avance III 500 MHz超导核磁共振波谱仪完成，实验参数为标准脉冲程序zg30，谱宽 δ 50，中心位置 δ 20，扫描次数32次和实验温度298 K。每次样品放入磁体后均保证三分钟的稳定平衡时间。

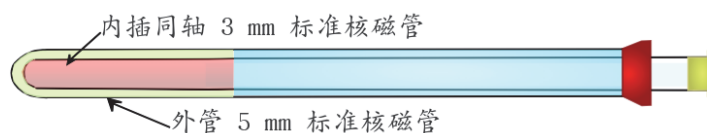


图2 同心轴核磁套管模型

3 结果与讨论

3.1 基于教学实验的条件优化

3.1.1 化学位移指示物质的选择

传统Evans核磁共振感应法^[3]中常用的化学位移指示物质是叔丁醇。该物质在磁性溶液环境中的核磁共振信号会有明显的化学位移变化，但是属于易燃且有毒品性化学品。目前核磁谱仪的灵敏度已经足够高，可以直接利用氘代溶剂残存质子，或者溶剂自带的化学位移定标物质TMS等作为化学位移指示物。表2中列出 CHCl_3 和TMS在参考溶液、含磁性金属配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Cu}(\text{acac})_2$ 两种磁性样品溶液中的氢谱化学位移信息。无磁性物质干扰下 CHCl_3 本身的化学位移在 δ 7.26，加入金属配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 后其化学位移往低场偏移至 δ 9.95，加入金属配合物 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 后也往低场偏移至 δ 7.79，它们的化学位移偏移量分别为1345 Hz和265 Hz；对于TMS，在加入两种金属配合物后其氢化学位移同样也是往低场偏移，偏移量分别为1340 Hz和260 Hz。所以从信号的灵敏度和化学位移的偏移量来说，氘代溶剂残余质子或者内含的定标物质TMS足够作为测量磁化率的化学位移指示物质。

实际实验中, 溶液加入顺磁性金属配合物后, 同体系中各物质的氢信号峰均出现峰型变宽、信号强度减弱的现象。为了谱图寻峰准确, 需要累加足够的信噪比。因此, 也可以同时引导学生思考核磁谱图的信号特点, 学习并比较顺磁性物质对于同体系物质核磁信号的影响。比如配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 引起的化学位移偏移量、峰型加宽程度, 均比配合物 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 要更为显著。

表2 化学位移指示物质(CHCl_3/TMS)在参考/磁性溶液中的核磁谱峰信息

化学位移指示物质	金属配合物	化学位移/ δ	位移偏移量 $\Delta\nu/\text{Hz}$	半峰宽/Hz
TMS	无(参考溶液)	0	—	0.73
	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	2.68	1340	21.22
	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	0.52	260	4.73
CHCl_3	无(参考溶液)	7.26	—	0.75
	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	9.95	1345	75.62
	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	7.79	265	12.66

3.1.2 核磁管模型优化

对比两种核磁管模型的测试方案。方案一, 使用同轴套管做核磁实验测试, 是早期D. F. Evans使用的方法^[3], 也是核磁共振法最常采用的实验模型。标准的市售同心轴套管价格比较昂贵且易碎, 如果用毛细管替代套管内管, 需注意准直同轴的问题, 且封管步骤也比较麻烦。所以我们推荐方案二——使用两根普通核磁管分别测试参考样品和磁性样品的氢谱, 步骤简明且易于操作。只要两次测试时间间隔尽量短, 就可以忽略仪器磁场漂移的影响。如图3, 我们对比了两种测试方案中的三个核磁氢谱数据, 观察到分管两次测试与套管一次测试的结果并无太大差别, 在有无磁性物质的溶液条件下指示性物质 CHCl_3 和TMS的化学位移偏移量也基本一致, 偏差均在2%以内。说明方案二可以替代方案一推广到大班教学实验课中使用, 可以有效降低教学材料成本, 且操作更加便捷安全。

在实际的实验教学过程中, 方案二需要关注仪器磁场漂移的情况: 即注意先测试参考样品, 然后在关闭锁场和扫场情况下再测试磁性样品。如果学生不理解分管测试中第二个样品测试要求关闭锁场和扫场, 可以让学生在最后对该样品重新锁场加测一次氢谱, 对比同一个样品锁场前后的谱图差异, 有助于加深对核磁锁场作用的理解。

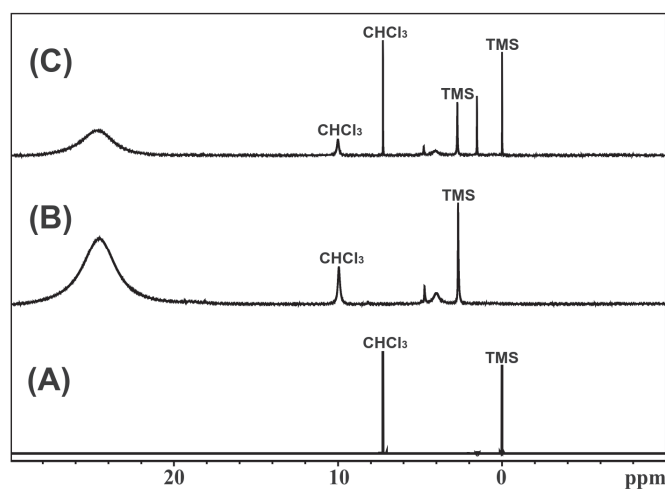


图3 两种核磁管模型方案的核磁氢谱比对

以金属配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 溶液为例: (A) 方案一参考溶液氢谱; (B) 方案一磁性溶液氢谱; (C) 方案二同心轴套管样品氢谱。

3.2 实验结果及误差讨论

根据公式(3), 由位移指示物质的化学位移差 $\Delta\nu$ (见表2)可求算顺磁性物质的质量磁化率 χ_{mass} , 进而折算成摩尔磁化率 χ_{mol} 。结合公式(5)即可计算出有效磁矩 $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ 的实验测试值, 从而估算顺磁性物质的未配对电子数 n , 结果如表3所示。

表3 乙酰丙酮金属配合物磁性测量的实验数据及分析(溶剂 CDCl_3 , 298 K)

配合物	浓度	化学位移	摩尔磁化率	实验有效	未配对	理论有效	误差/%
	$m/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	指示物质	$\chi_{\text{mol}}/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	磁矩 $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	电子数 n	磁矩 $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	
$\text{Fe}(\text{acac})_3$ ($M_r = 353$)	13.95	TMS	2.034×10^{-7}	6.21	$n = 5$	5.92	5.0
		CHCl_3	2.041×10^{-7}	6.22			5.2
$\text{Cu}(\text{acac})_2$ ($M_r = 262$)	20.17	TMS	2.026×10^{-8}	1.96	$n = 1$	1.73	13.1
		CHCl_3	2.065×10^{-8}	1.98			14.2

实验结果显示, 金属配合物的磁化率确实远大于化学位移指示物的磁化率(CHCl_3 和TMS的摩尔磁化率分别为 $-0.72 \times 10^{-9} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-0.94 \times 10^{-9} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)^[8]。而金属配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 的实验有效磁矩值约为 $6.21\mu_{\text{B}}$ (误差5%左右), 估算含有5个未配对电子数; 金属配合物 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的实验有效磁矩值约为 $1.97\mu_{\text{B}}$ (误差13%以上), 估算1个未配对电子数。配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 的顺磁性比 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 大, 这与两磁性溶液的氢谱谱峰展宽效果相符。

实验误差分析除了需要考虑样品浓度偏差和实验温度因素, 还有来自于公式(2)、(3)中溶剂磁化率, 以及溶液体积变化引起密度变化的修正项的偏差。如果不忽略化学位移指示剂 CHCl_3 或者TMS的磁化率, 金属配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 有效磁矩的实验误差降低到4%左右, 降低不明显; 但是配合物 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 在用TMS计算有效磁矩时误差降低到5%。因此对于配合物 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 样品, 考虑指示物质的磁化率修正可以有效降低误差。

4 结语

本实验设计仍然是基于金属配合物内部结构与磁性的基本原理, 结合当前核磁共振谱仪普遍常态化服务于高校科研的特点形势, 尝试将经典的Evans核磁共振法带进本科教学实验课堂。实验创新之处在于根据当前主流核磁谱仪特点, 修正并梳理了感应法测磁化率的计算公式; 基于教学实验的角度改进了化学位移指示物质、测试模式等实验设计, 降低了实验成本和识谱难度, 增加了实验安全性。实验数据的分析结果与理论预期相符。该实验方法是对国内高校现行磁化率测定教学实验的平行补充, 更充分展现了现代仪器分析技术对本科教学实验课程发展的有效助力。

该实验可作为综合实验一次性完成, 安排在学习过核磁共振波谱知识后开展。实验方案中引导学生了解顺磁性物质对所在溶液体系样品核磁信号的影响, 学习通过参考物化学位移偏差测定金属配合物磁化率。实验也可以采取模块化教学, 分为金属配合物合成(产物需要预留出足够的真空干燥时间)、核磁样品制备及核磁实验测试。以3-5人的小组形式展开, 统一安排核磁上机操作, 每种金属配合物(一次参考样品, 一次磁性样品)的测试用时约10 min, 每组学生如果测试两种金属配合物总共需用时20 min。Evans核磁共振法可以让步入化学之门的青年学子, 更加全面地了解磁化率测量的原理方法, 同时对现代核磁共振技术的认识也不再局限于解析化学结构的思路框架里, 对于启发学生思维、拓宽学生视野、培养学生的创新思维和科研能力具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] 韩国彬, 夏文生, 陈良坦, 李海燕, 袁汝明. 物理化学实验. 第2版. 厦门: 厦门大学出版社, 2019: 181–189.
- [2] 汤小菊, 颜瑗琀, 黄立民. 大学化学, **2020**, 35 (2), 58.
- [3] Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [4] 王春风, 田英. 哈尔滨师范大学自然科学学报, **2000**, 16 (1), 61.
- [5] He, X.; Yablonskiy, D. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 13558.
- [6] Schubert, E. M. *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 62.
- [7] Peng, L.; Clément, R. J.; Lin, M.; Yang, Y. NMR Principles of Paramagnetic Materials. In *NMR and MRI of Electrochemical Energy Storage Materials and Devices*; Yang, Y.; Fu, R. Q.; Huo, H. Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2021; pp. 1–70.
- [8] Hoffman, R. *J. Magn. Reson.* **2022**, 335, 107105.