

核磁共振法测绘相图

I. $\text{PrCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-D}_2\text{O}$ 体系

杨绪杰 刘劲松 张学贤** 陆路德* 汪信

(华东工学院近代化学研究室, 210014 南京)

Bryan C. Sanctuary

(Department of Chemistry, McGill University, Montreal H3A 2K6, Canada)

摘 要 本文用 ^1H NMR 方法, 利用带同轴毛细管的样品管, 测定了 $\text{PrCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-D}_2\text{O}$ 体系的三元等温相图。利用化学位移及积分面积比求得平衡体系中液相及固相的组成。核磁共振方法具有快速、准确、样品用量少的特点。

关键词 相图, 核磁共振法, 氯化镨, 乙酰胺

传统测绘相图的方法试样用量大, 手续麻烦。本文以 $\text{PrCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-D}_2\text{O}$ 为例探讨了用核磁共振法测定三元等温相图。

实 验 部 分

水合氯化镨晶体由分析纯 Pr_6H_{11} 与 HCl 反应而得, 经室温真空干燥(小于 0.66MPa), 乙酰胺, 分析纯, 用前经真空干燥。核磁共振实验在 FT-80A 谱仪上进行。 ^1H 的共振频率为 79.54MHz, 探头温度 26℃。样品管为一同轴毛细管^[1,2]如图 1 所示。参考物按测试要求用 DSS($(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$), HDO 或 CHCl_3 。测试前样品均需通 N_2 , 以除去溶液中的顺磁性物质 O_2 。先测绘含氯化镨, 乙酰胺的 D_2O 溶液的标准曲线。然后在离心管中准确称取相当于各物系点的 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CH_3CONH_2 , D_2O (优级纯), 一般用量为几十毫克。加热溶解后, 在 20℃ 恒温 24 小时以上。若用各种可能的方法(如摩擦管壁, 加晶种等)仍无固相析出者, 即认为该物系点位于均相区; 若有固相析出, 则进行离心分离, 分取其液相及固相(湿渣)各 10~20mg, 加入约 1mL D_2O , 用核磁共振法测定原固相及液相中的 PrCl_3 , CH_3CONH_2 及 D_2O 的百分含量, 以确定相点。

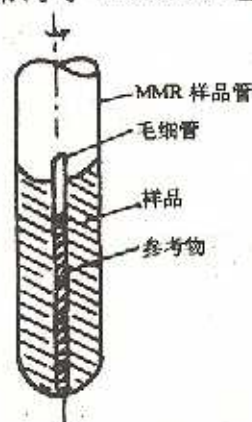


图 1 样品管

结 果 与 讨 论

测定体系相图的基本任务是建立相当于一系列物系点的体系, 使其在等温下达到相平衡,

1992-01-29 收稿; 1992-06-06 修回。

国家自然科学基金, 加拿大国家自然科学和工程基金资助。

** 现在中国药科大学。

测定其固相(或湿渣)及与其平衡的液相的组成,对于我们所研究的体系,即确定每一相中的 $\text{PrCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ 的百分组成.

1 测定顺磁性物质 PrCl_3 的浓度及确定含有 Pr^{3+} 离子的固体配合物的组成

在上述样品管中放入待测的含有顺磁离子的 D_2O 溶液,(可加少许 DSS),毛细管内为 D_2O (含有少量的残存 HDO),若样品管内有 DSS,则毛细管内也应加少许 DSS. 锁场信号显然来自毛细管外的 D_2O 信号. ^1H NMR 图谱如图 2 所示. 可以看出,无论是 HDO 峰,或 DSS 的 $-\text{CH}_3$ 峰,它们的化学位移在毛细管内外均有一差异 $\Delta\delta_{\text{HDO}}, \Delta\delta_{\text{DSS}}$ (或 $\Delta\nu_{\text{HDO}}, \Delta\nu_{\text{DSS}}$). 产生差异的原因有两个,第一是顺磁离子与 HDO 或 DSS 发生化学作用,产生诱导化学位移,使毛细管内外的化学位移不同. 由于顺磁离子与 DSS 的化学作用发生在它与 $-\text{SO}_3^-$ 之间,而与

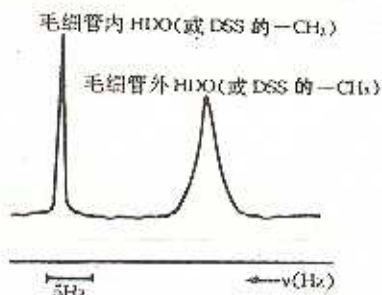


图 2 毛细管内外的 HDO(或 DSS 中的 CH_3) ^1H NMR 图谱(示意)

$-\text{CH}_3$ 相距甚远,对 $-\text{CH}_3$ 的诱导化学位移可以忽略,而顺磁离子与 HDO 有较强的化学相互作用,虽然可以产生较大的诱导化学位移,但是由于 HDO 在 D_2O 中的浓度较小(约 0.1%),顺磁离子与 HDO 的配位几率较小,实际上观察到的诱导化学位移并不大(在该体系中小于 0.05ppm),且与顺磁离子浓度存在线性关系. 因此用标准曲线法确定顺磁离子浓度时用 HDO 作参考物.

第二是体积磁化率 χ 对共振频率的影响. 体积磁化率与核磁共振屏蔽常数之间的关系与样品管的形状有关,对于柱形样品管,有如下关系^[2],

$$\sigma_{\text{外}} - \sigma_{\text{内}} = (1/6)(\chi_{\text{外}} - \chi_{\text{内}}) = (1/6)\chi_{\text{顺}} \quad (1)$$

$\chi_{\text{内}}, \chi_{\text{外}}$ 为毛细管内外体积磁化率, $\chi_{\text{顺}}$ 为顺磁体积磁化率,用频率表示

$$\Delta\nu = \nu_{\text{内}} - \nu_{\text{外}} = (1/6)\nu_0\chi_{\text{顺}} \quad (2)$$

式中 ν_0 为 NMR 谱仪 ^1H 的共振频率. 对于一般顺磁性物质,体积磁化率在常温下符合居里定律^[3]

$$\chi_{\text{顺}} = [\mu_0 N_0 \mu^2 / (3kT)] \mu_B^2 C \times 10^3 \quad (3)$$

(3)式代入(2)式

$$\Delta\nu = [\mu_0 N_0 \mu^2 \mu_B^2 \nu_0 C / (18kT)] \times 10^3 \quad (4)$$

即

$$\Delta\nu = a(\mu^2/T)C \quad (5)$$

对于 FT-80A NMR 谱仪 $a = 2.084 \times 10^4 \text{ Hz} \cdot \text{K} \cdot \text{L/mol}^{-1}$. 设溶质的质量为 $m(\text{g})$, 溶质的摩尔质量为 $M(\text{g/mol})$, 溶液的体积为 $V(\text{L})$, 则(5)式可为

$$\Delta\nu = a(\mu^2/TM)m/V \quad (6)$$

或

$$M = a\mu^2 m / (T\Delta\nu V) \quad (7)$$

对于顺磁化合物,如果通过其它实验或文献得知该顺磁离子的磁矩,在一定的温度下测定 DSS 中的 $-\text{CH}_3$ 的 $\Delta\nu$, 通过(7)式可以求得摩尔质量 M , 进而可以确定它的化学式. 据文献[5]知, Pr^{3+} 的磁矩实验值为 3.50, 我们在实验中得出 $\text{PrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 $m = 0.0116\text{g}$, $V = 5.491 \times 10^{-4}\text{L}$, $T = 299\text{K}$, $\Delta\nu = 48.32\text{Hz}$. 则得 $M = 373\text{g/mol}$, 与 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量 373.4g/mol 很接近. 所以可以确定水合氯化镨中有 7 个结晶水.

对于 C. G. S 制 $\sigma_{\text{外}} - \sigma_{\text{内}} = (2\pi/3)\chi_{\text{顺}}$

用同样的方法确定 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中析出的一种固体配合物的摩尔质量为 575g/mol , 接近于 $\text{PrCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量 ($M=573\text{g/mol}$), 从而确定了配合物的百分组成.

(7)式可以化为另一种形式, 假如溶液质量为 $W\text{g}$, 溶液密度为 $d(\text{kg/L})$, 则(7)式变为

$$\Delta\nu = a[(d^2/TM) \times 10^3](m/W) \quad (8)$$

实验都是在稀溶液的情况下(约 10^{-3}mol/L)进行的, d 可视为常数, 则(8)式变为

$$\Delta\nu = Km/W \quad (9)$$

$\Delta\nu$ 与顺磁离子浓度存在线性关系, 测定一系列已知 PrCl_3 浓度时的 $\Delta\nu$, 通过最小二乘法求得相当于(9)式的标准曲线方程, 进而可以从 $\Delta\nu$ 求出 PrCl_3 (或 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 的质量 m , 从而求得原始相点中的 PrCl_3 的含量. 实验证明, 无论是用 DSS 的 $-\text{CH}_3$, 还是用 D_2O 中的 HDO 作参考峰, 都可以得到良好的结果. 图 3 为 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta\nu - m/W$ 的标准曲线 ($\Delta\nu = 2.590 \times 10^5 m/W$).

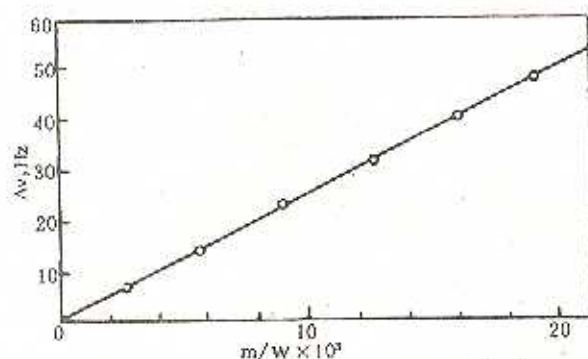


图3 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta\nu$ 与 m/W 的标准曲线

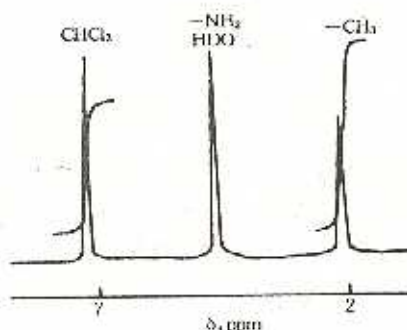


图4 $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ 体系(CHCl_3 参考物)的 ^1H NMR 谱

2 测定溶液中 CH_3CONH_2 的浓度

我们在毛细管中放置参考物, 它的 NMR 峰与被测样品峰互不重叠, 对于我们所选择的体系, 可以用纯的 CHCl_3 作参考物. 样品管内含含有 CH_3CONH_2 的 D_2O 溶液, ^1H NMR 图谱如图 4 所示. 共有 CHCl_3 , $(-\text{NH}_2 + \text{HDO})$, $-\text{CH}_3$ 3 个峰. 引入参数 α

$$\alpha = A_{\text{CH}_3} / A_{\text{CHCl}_3} \quad (10)$$

其中 A_{CH_3} , A_{CHCl_3} 分别为 $-\text{CH}_3$, CHCl_3 的峰面积. α 值与 CH_3CONH_2 的浓度, 样品管的内截面积 S (cm^2)、毛细管的外截面积 S_0 (cm^2)、毛细管的内截面积 S^0 (cm^2) 以及核磁共振的实验参数有关. 我们采用 ^1H NMR 定量实验条件 (90° 脉冲, 延迟时间大于 $5T_1$, T_1 为核的自旋晶格弛豫时间), 用同一毛细管作为参比毛细管, 即 S_0, S 不变, 则有如下关系式, 其中 k' 为比例常数.

$$\alpha = k' [\text{CH}_3\text{CONH}_2] (S - S_0) \quad (11)$$

设所称取的 CH_3CONH_2 的质量为 $m(\text{g})$, 摩尔质量为 $M(\text{g/mol})$, 被测溶液的质量为 $W(\text{g})$, 溶液的密度为 $d(\text{kg/L})$, 则(11)式可写成

$$\alpha = k' [(m/M)/(W/d)] (S - S_0) \times 10^3 \quad (12)$$

当溶液很稀时 (10^{-3}mol/L), d 可视为常数

$$\alpha = K_1 (m/W) (S - S_0) \quad (13)$$

根据已知乙酰胺浓度的 α 实验值, 通过最小二乘法可得(13)式的标准曲线方程. CH_3CONH_2 的 $\alpha - (m/W)(S - S_0)$ 的标准曲线如图 5 所示. 通过标准曲线, 再从 α 值求得未知乙酰胺溶液的 $(m/W)(S - S_0)$ 值. 从而求得原始相点中的乙酰胺的百分含量. 从而可求出每一物系点所对应

的相点. 对于固-液两相区, 液相点-物系点-湿渣点应在一条直线上, 交于一点即固相点. 联结液相点可得液相线. 对于三相区, 物系点、湿渣点交于液相点.

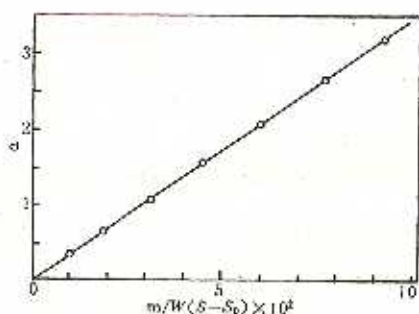


图5 CH_3CONH_2 的 α 与 $(m/W)(S-S_0)$ 标准曲线

$$\alpha = 3.451 \times 10^3 (m/W)(S-S_0)$$

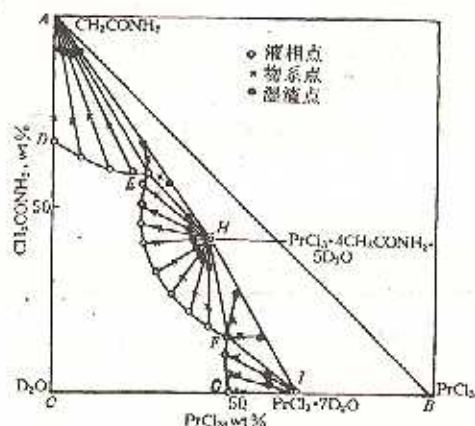


图6 $\text{PrCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-D}_2\text{O}$ 体系
等温相图(20°C)

$\text{PrCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-D}_2\text{O}$ 体系的相图如图 6 所示, 扇形 ADE 为液相与固相 CH_3CONH_2 共存区; 扇形 HEF 为液相与固相配合物 $\text{PrCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ 共存区; 扇形 IFG 为液相与固相 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 共存区; AEH 为液相与固相 CH_3CONH_2 、固相配合物 $\text{PrCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ 三相共存区; HFI 为液相与固相 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$ 、固相配合物 $\text{PrCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ 三相共存区, $DCGFE$ 为液相区.

参 考 文 献

- 1 Lolige J, Scheffold R. *J Chem Educ*, 1972, 49(9): 649
- 2 Deutsch J L, Poling S M. *J Chem Educ*, 1969, 46: 167
- 3 易大年, 徐光荷. 《核磁共振波谱在药物分析中的应用》. 上海: 上海科技出版社, 1985
- 4 严济慈. 《电磁学》. 北京: 高等教育出版社, 1988: 307
- 5 饭田修一等. 曲长芝译. 《物理学常用数表》(第二版). 北京: 科学出版社, 1987: 86

AN NMR METHOD FOR PHASE DIAGRAM DETERMINATION

I. THE $\text{PrCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-D}_2\text{O}$ SYSTEM

Yang Xujie, Liu Jinsong, Zhang Xuexian, Lu Lude*, and Wang Xin.

(Modern Chemistry Laboratory, East China Institute of Technology, 210014 Nanjing)

Bryan C. Sanctuary

(Department of Chemistry, McGill University, Montreal H3A 2K6, Canada)

Abstract The NMR technique has been satisfactorily applied to determine the isothermal phase diagram of $\text{PrCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-D}_2\text{O}$ system. Based on the values of chemical shifts and integral areas, the chemical compositions of both the liquid and the solid phases have been obtained.

Keywords phase diagram, NMR, praseodymium chloride, acetylamine