

§ 研究简报 §
§ §

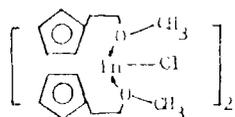
顺磁性镧系金属有机配合物的¹H 核磁共振研究

陈朝环 邓道利 钱长涛

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

关键词: 镧系配合物 顺磁性¹H NMR 谱

顺磁类的核磁共振研究大多是简单化合物, 偏重理论方面的研究, 对镧系配合物曾有报道⁽¹⁾。由于这类样品对空气和湿气极为敏感, 在国内外研究顺磁性¹H 谱甚少。本文研究了含氯桥的醚基取代环戊二烯镧系配合物二聚体的¹H 化学位移, 线宽, 弛豫时间 T₁ 和磁化率, 从中找出了顺磁类有机镧系配合物¹H NMR 的规律。



Ln = Ce(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4), Gd(5), Dy(6), Er(7), Yb(8), Lu(9)

实 验

配合物的合成另文报道⁽²⁾。氬代四氢呋喃经钠钾熔融的合金处理, 在通氬气的条件下, 冷冻除氧。并将称量的样品装于 3mm 样品管中, 抽真空加氬代试剂直接熔封样品管。

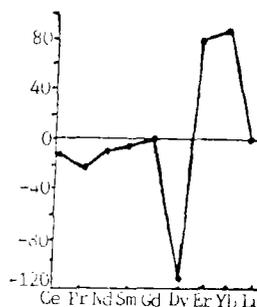
试样测试在 Varian XL-200 谱仪记录。在 20 ± 0.2°C, TMS 为内标, 高场化学位移为负值, T₁ 采用 IR 法, 误差 < 0.001 秒。磁化率以正常测试样品的浓度, 采用 Evans 方法⁽³⁾。

结 果 与 讨 论

镧系金属离子具有不同数目的 4f 电子和大的磁矩, 配合物 (1-9) 的¹H 化学位移范围达 200ppm, 大的位移来自金属与配位体未成对电子离域化的接触位移和未成对电子产生磁场的假接触位移。我们测试有机镧系金属配合物的化学位移见表 1。谱峰的归属根据积分值、文献数值、磁化率和线宽。

图 1 配合物 1-9 中 Cp' 的¹H 顺磁性化学位移与镧系元素 4f 电子构型的关系

Fig.1 Relation of paramagnetic chemical shifts of complexes 1-9 to 4f electron configuration of lanthanides



从镧系元素电子结构来看, Lu 的 4f 电子全填满, 其配合物是抗磁体。镧系离子形成配合物是抗磁效应, 必须从同系配合物中扣除 Lu 配合物的化学位移, 剩下的才是顺磁性化学位移。这些元素的磁性性质强烈地依赖于 4f 电子数目的多少, 见图 1。Gd 离子 4f 是半填满, 其电子 T_{1e} 长, 基本上没有显示谱线的位移。除 Lu, La 和 Gd 外, 其余镧系核外电子结构类

似。对4f层电子数<7的镧系元素形成配合物的Cp'的顺磁位移向高场位移的量比电子数>7的要小。Dy向高场位移，而Er和Yb的配合物向低场位移数值大。OCH₂和OCH₃都向高场位移，这与镧系元素的磁场与各基团所构成的θ角有关。Horrocks^[4]研究Ln(dpm)₃存在下，醇和吡啶等位移呈现四分组效应规律。我们研究醚配合物其中三组有相同规律，但位移方向刚好相反，见图1。这与McGarvey^[5]提出室温偶极位移方程，对不同镧离子与位移方向和幅度函数作图所得曲线与我们的结果一致。

表1 镧系金属有机配合物[(CH₃OCH₂CH₂C₅H₄)₂LnCl]₂ ¹H NMR
化学位移、顺磁磁化率、线宽(Hz)和T₁(秒)

Table 1 ¹H NMR Chemical Shifts, Paramagnetic Susceptibility ($\chi' \times 10^6$), Linewidth(Hz) and T₁(s) for Organolanthanide Complexes [(CH₃OCH₂CH₂C₅H₄)₂LnCl]₂

complex group	cp ^a				CH ₂			OCH ₂			OCH ₃		
	δ	$\chi' \times 10^6$	Lω	T ₁	δ	Lω	T ₁	δ	Lω	T ₁	δ	Lω	T ₁
1(Ce)	-4.94	2205	28	0.014	1.34	37	0.0097	-7.10	50	0.0098	-3.12	180	0.022
2(Pr)	-15.57	6058	64	0.16	-1.31	64	0.061	-30.36	14	0.169	-20.51	16	0.479
3(Nd)	-4.34		74	0.022	-9.21	16	0.059	-14.25	28	0.026	-14.25	28	0.026
4(Sm)	-0.55	2908	3.2	0.191	1.13	11	0.147	-2.18	3.5	0.136	0.45	2.5	0.294
5(Gd)	6.23	10574			2.56	591		2.89	350		3.22		
7(Er)	84.50		159		54.31	256		-71.26	260		-8.65	47	
8(Yb)	93.51		125		83.96	146	0.004	-112.84	283	0.004	24.81	108	0.005
9(Lu)	5.82,5.95		1.51	5.997	2.63	1.69	2.323	3.90	1.21	2.081	3.50	1.13	2.76

参 考 文 献

- [1] Ammon, R.Ven., Kanellakopoulos, B., Bunsenges, Ber., *Phys. Chem.*, **76**, 995(1972).
- [2] 邓道利、胡纪全、线长涛, 科学通报, **35**, 638(1990).
- [3] Evans, D.F., *J. Chem. Soc.*, 2003(1959).
- [4] Horrocks, W.D. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6800(1971).
- [5] Edited by Marks T. J. (McGarvey B.R.), *Organometallics of the f-elements*. 1979. Holland / Boston, U.S.A. / London, England.

STUDIES ON ¹H NMR SPECTROSCOPY OF PARAMAGNETIC ORGANOLANTHANIDE COMPLEXES

Chen Chaohuan Deng Daoli Qian Changtao

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

¹H NMR spectroscopy of paramagnetic bis(2-methoxyethylcyclopentadienyl) lanthanide chlorides in solution have been studied. The region of chemical shifts of proton is about 200ppm. The spectra lines of these complexes were broadened and splitting disappeared. T₁ and susceptibility were measured. The ¹H NMR rule of the paramagnetic organolanthanide complexes was found.

Keywords: lanthanide complex paramagnetic ¹H NMR spectra