

## 化学所 800 兆液体核磁谱仪的应用案例

►王立霞 向俊锋

(怀柔研究中心核磁共振系统 Email: wlx8825@iccas.ac.cn)

化学所 800 兆液体核磁谱仪是国内首台针对化学体系进行专门选配与优化的核磁共振设备。自投入运行以来，凭借其卓越的硬件性能与前沿技术优势，该设备持续为我所及相关合作单位的科研工作提供关键支撑。该谱仪融合了超高场磁体（18.8 T）与超低温探头（采用氦气将检测线圈冷却至 20 K）两项核心硬件优势，从而具备极高的灵敏度与分辨率——其中碳核灵敏度指标位居国内首位。这一特性使其能够精准捕捉分子结构的细微特征与动态变化，尤其在复杂有机化合物的结构解析、反应机理追踪等领域表现出独特价值，已有力推动多项重要课题的进展。

为促进内部经验交流与技术共享，我们特整理 2025 年度三类典型应用案例，供所内科研人员参考：

### 案例一：高分子材料的微观结构分析

国科大王洋团队与化学所刘国明团队合作，设计并合成了一类新型烯烃嵌段共聚物<sup>[1]</sup>。该材料由结晶性“硬段”与无定形“软段”交替构成，通过调节 $\alpha$ -烯烃单体的共聚比例，可精确调控软、硬链段的结晶行为与材料性能。在高温条件下，高分子链运动加剧，核磁信号易发生展宽，对谱仪的分辨率与灵敏度提出极高要求。在 800 兆液体核磁谱仪的支撑下，在 373/393 K 高温下成功获取了高质量的氢谱、碳谱、及  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC/HMBC 等多维核磁数据(图 1)，清晰捕捉并确认了特征性的 ESE（乙烯-苯乙烯-乙烯）三单元组序列结构单元。

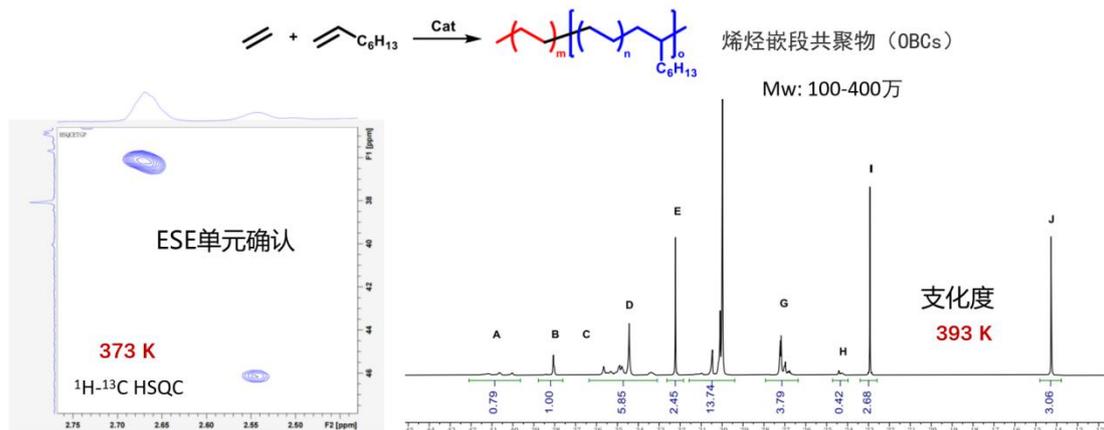


图 1、烯烃嵌段共聚物的核磁表征

### 案例二：复杂有机分子结构的精准确证

化学所王其强研究员团队合成一类新型缺电子分子笼时<sup>[2]</sup>，面临复杂的结构解析挑战。该类分子使用传统核磁方法如 HMBC，常伴随信号繁杂与解析不确定性的问题。基于该 800 兆液体核磁谱仪对 <sup>13</sup>C 核突出的检测性能，我们建立了 ADEQUATE-1,1 实验方法。该技术能直接、灵敏捕获 <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C 耦合信号，精准解析 C-C-H 两键连接关系。结合常规 HSQC 技术，可系统获取分子中 C-H（一键）、C-C-H（两键）的准确连接信息，从而绘制出清晰的二维碳骨架图谱（图 2）。在该类缺电子分子笼的结构解析中，ADEQUATE-1,1 技术成功指认了传统 HMBC 难以明确的远程 C-C 连接信息，显著提高了指认的准确性与效率。

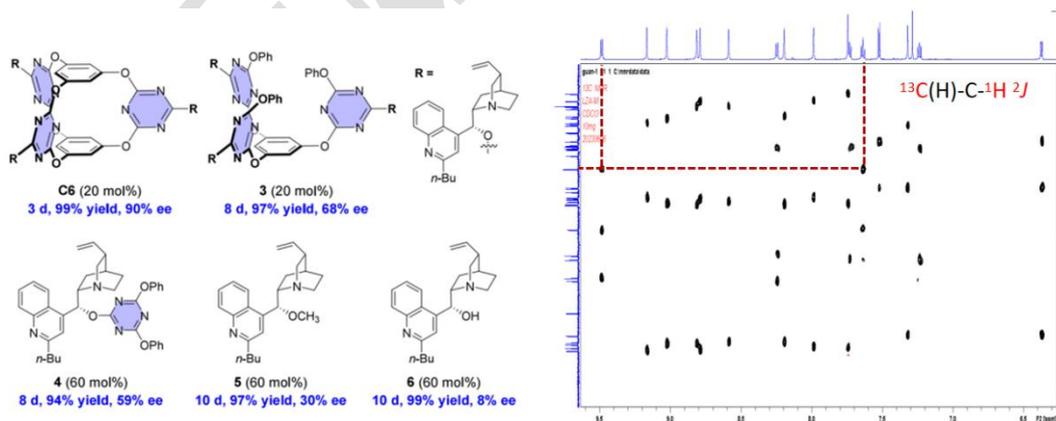


图 2、ADEQUATE-1,1 技术的应用案例

### 案例三：动态化学过程与分子交换原位表征

动态化学过程与分子交换的原位表征需要能够捕捉瞬时、低浓度中间体的技

术。我们利用 800 兆液体核磁谱仪，发展并优化了化学交换饱和转移（CEST）技术。该技术通过对特定化学状态的信号进行选择性地饱和，利用化学交换将饱和效应转移至其他状态，从而显著放大低浓度、瞬态物种的检测信号<sup>[3,4]</sup>。一个典型案例是脯氨酸催化的烯胺形成反应<sup>[5]</sup>。在该反应中，通过饱和 9 ppm 附近的共振信号并监测恶唑烷酮峰强度，在 250 K 下观察到 *exo*-恶唑烷酮峰强度下降，证实了亚胺离子中间体的存在及其与 *exo*-恶唑烷酮之间的化学交换。由于该中间体浓度极低，传统核磁方法（包括 EXSY）难以检测，而 CEST 技术则首次实现了对该反应路径中亚胺离子中间体的原位观测，为反应机理研究提供了关键依据。

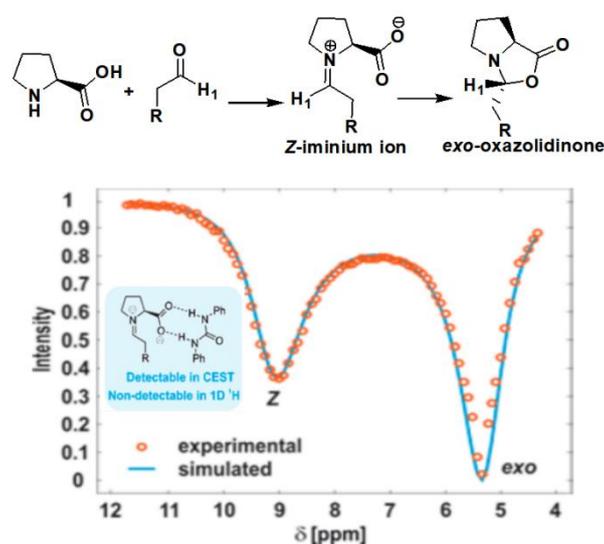


图 3、CEST 技术的应用案例

除前述典型案例外，该谱仪在杂核检测方面的功能也得到进一步拓展。凭借其宽带多核检测能力，谱仪能够覆盖从 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 到多种化学重要磁性核在内的广泛范围（见表 1）。目前该谱仪已成功开展包括 <sup>7</sup>Li（电池材料<sup>[6]</sup>）、<sup>11</sup>B（电池材料与催化化学<sup>[7]</sup>）、<sup>19</sup>F（含氟药物与材料<sup>[8]</sup>）、<sup>29</sup>Si（硅基材料<sup>[9]</sup>）、<sup>31</sup>P（磷化学与生物分子<sup>[10]</sup>）、<sup>125</sup>Te（金属簇化合物<sup>[11]</sup>）、<sup>129</sup>Xe（多孔材料与生物成像探针<sup>[12]</sup>）等多种磁性核研究，为能源化学、药物设计、材料科学等交叉领域的探索提供了坚实的技术支撑。

表 1.800 兆赫兹液体核磁谱仪可检测的磁性核

800MHz核磁谱仪覆盖的磁性核范围							
<sup>1</sup> H	<sup>2</sup> H	<sup>6</sup> Li	<sup>7</sup> Li	<sup>9</sup> Be	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B	<sup>13</sup> C
<sup>15</sup> N	<sup>19</sup> F	<sup>23</sup> Na	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>31</sup> P	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V
<sup>55</sup> Mn	<sup>59</sup> Co	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>69</sup> Ga	<sup>71</sup> Ga	<sup>77</sup> Se	<sup>79</sup> Br
<sup>81</sup> Br	<sup>87</sup> Rb	<sup>93</sup> Nb	<sup>99</sup> Tc	<sup>111</sup> Cd	<sup>113</sup> Cd	<sup>113</sup> In	<sup>115</sup> In
<sup>115</sup> Sn	<sup>117</sup> Sn	<sup>119</sup> Sn	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	<sup>123</sup> Te	<sup>125</sup> Te	<sup>127</sup> I
<sup>129</sup> Xe	<sup>133</sup> Cs	<sup>137</sup> Ba					

2025 年是 800 兆液体核磁谱仪投入运行的第二年。本年度，我们坚持“稳定运行、聚焦优势技术”的宗旨，持续保障设备高效运转，支持所内用户数量稳步增长，并取得了多项具有显示度的科研支撑成果。未来，我们将继续深化该谱仪的技术能力与应用边界，致力于发展新型的核磁方法、强化原位动态表征、丰富杂核检测体系，努力为复杂化学体系的研究提供更高层次、更精准的技术支撑。我们将持续努力，全力为化学所的前沿科研突破提供坚实保障。

#### 参考文献:

1. Lu, L.F., et al., Single Catalyst with Dynamic Ligands Enabled Synthesis of OlefinBlock Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 13405.
2. Yue, M.S., et al., Cooperative Anion- $\pi$  Catalysis with Chiral Molecular Cages toward Enantioselective Desymmetrization of Anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 2303.
3. Wang, L.X., et al., Kinetic Characterization of A Slow Chemical Exchange between Two Sites in *N,N*-Dimethylacetamide by CEST NMR Spectroscopy. *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, *33*, 4335.
4. Wang, L.X., et al., Chemical Exchange Saturation Transfer NMR: An Analytical Tool and Its Applications. *Mag. Reson. Lett.* doi.org/10.1016/j.mrl.,2025.200255.
5. Lokesh, N., et al., Chemical Exchange Saturation Transfer in Chemical Reactions:

A Mechanistic Tool for NMR Detection and Characterization of Transient Intermediates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 1855.

6. You, Q., et al., Decoding the Competing Effects of Dynamic Solvation Structures on Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts of Battery Electrolytes via Machine Learning. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 14667.

7. Zhang, M., et al., General Base-Free Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction via Electrophilic Substitution Transmetalation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202512496.

8. Wang, C., et al., Trifluoromethylation of Alkylelectrophiles with  $^{11}\text{C}$ - or  $^{18}\text{F}$ -labeled fluoroform for PET applications. *Science*, **2025**, 1278.

9. Kelly, N.L., et al., Exploiting *in situ* NMR spectroscopy to understand non-traditional methods for zeolite synthesis. *Chem. Sci.*, **2025**, *16*, 4245.

10. Sung, G.K., et al., Phosphorus-Ligand Redox Cooperative Catalysis: Unraveling Four-Electron Dioxygen Reduction Pathways and Reactive Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 11440.

11. Ding, Y.S., et al., Atomically precise semiconductor clusters of rare-earth tellurides. *Nature Synth.*, **2024**, *3*, 655.

12. Nie, S.X., et al., Xenon Induces Its Own Preferred Heterochiral Host from Exclusive Homochiral Assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 22884.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!