

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

以多量子核磁共振探討材料物性(三年計畫)

Multiple Quantum NMR Study on Physical Property of Materials

計畫類別：■個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2119 - M - 002 - 008 -

執行期間：87 年 8 月 1 日至 89 年 9 月 30 日

計畫主持人：黃良平

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

■出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份(含在內文中)

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學化學系

中華民國 90 年 12 月 25 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

Preparation of NSC Project Reports

計畫題目：以多量子核磁共振探討材料物性

(Multiple Quantum NMR Study on Physical Property of Materials)

計畫編號：NSC 89 - 2119 - M - 002 - 008 -

執行期限：88年8月1日至90年7月31日(三年計畫)

主持人：黃良平 國立台灣大學化學系

電子郵件信箱：nmra@po.iams.sinica.edu.tw

計畫參與人員：曾文怡、余慈嚴、蔣邦智、陳毓慧、黃聖言、鄭啟遠、Sinha Anil K.
國立台灣大學化學系

一、中英文摘要

本項三年計畫是以多量子核磁共振探討材料物性，綜觀三年的成果，第一年主要先將核磁共振中利用雙量子弛豫技術運用與理論進行開發，成功的進行了如苯分子吸附在多孔物質內的動態學行為，第二年及第三年延續第一年的開發研究，將吸附分子改為水分子，研究在中孔物質或液晶系統的分子動態學，將研究水分子動態學的尺度達到只有單層水分子，之後我們更將在多孔物質所取得理論與實驗的經驗，應用研究水分子在紅血球間的擴散行為，在後兩年間此類成果發表獲得極佳的評價，除此之外研究應用的範圍亦擴及生物體，更進一步開發新的脈衝程序，將進一步將其利用於更精準的化學動態學研究上。

關鍵詞：

雙量子過濾磁共振光譜、脈衝梯度自旋迴響實驗

Abstract

The goal of the project is using Multiple Quantum NMR to study the physical property of materials. In the first year, we focused on developing the theory and application of Double Quantum Filtered (DQF) NMR. During this time, our group studied the dynamics of benzene molecules adsorbed in the porous materials. In the 2nd and 3rd years, our group focused on the dynamics of water molecules in the porous materials and the liquid crystal systems. In the porous material system, we observed the dynamics of single-layer water. With the help of experiences on porous materials studies, we also studied water diffusion in cells suspension systems. This study got a great admiration from the people in the same field. Moreover, we use DQF NMR to study the biological system and try to develop the new pulse sequence. These studies are still in progress.

Keywords: Double Quantum Filtered (DQF), Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE) Porous material

二、實驗內容

(1) 用 ^2H 的雙量子過濾磁共振光譜 (Double Quantum Filtered (DQF) NMR) 研究分子的在多孔物質表面吸附化學動態學行為

此類系統的研究為本計畫最主要研究主軸，在前一年半之中本實驗室利用苯分子吸附在人造沸石 faujasite 的非均勻性四極作用問題上，應用 DQF 方法並配合 T_1 、光譜線寬等數據，已有數篇論文發表在國際知名期刊上 (詳見著作 1 及著作 2)，除了探討 C_6D_6 吸附在人造沸石 faujasite 的運動相關時間、吸附狀態的分布曲線與交換問題外，也同時討論吸附量多寡對吸附現象的影響 (詳見著作 2)。上述方法最重要的貢獻在於可估計出苯吸附在人造沸石 faujasite 的擴散係數，由於人造沸石的顆粒通常太小，核磁共振梯度法無法測量苯吸附在人造沸石 faujasite 的擴散係數，應用雙量子弛豫方法可間接求出其擴散係數，並與其他方法測量出的擴散係數比較，此部份結果被邀請於 *Magnetic Resonance in Chemistry* 慶祝 Prof. H. Pfeifer 七十歲生日的專刊中發表，Prof. H. Pfeifer 是第一個將 NMR 引入人造沸石吸附現象研究的國際知名學者，請參照著作 3。除了苯分子之外，本實驗室也針對水分子吸附在物質表面的化學動態學進行一些有趣且重要的研究，我們主要是在觀察水 MCM-41 內部不同位置的運動，藉由了解水在微細孔洞內的行為。重要發現為在此系統內，水分子因吸附不同有三種狀態，因水量的不同，彼此間會相互影響。本實驗重於水分子的動態學研究，實驗中將水吸附於 MCM-41 內部，MCM-41 是一種截面為六角形，截面直徑約為 3.3 奈米的多

孔系管狀物質，延續之前使用 Double Quantum Filter (DQF) NMR 的技巧，利用不同的水吸附量下的樣品，觀察水在 MCM-41 內部不同位置的運動行為，由於水在自然界中各種不同的領域扮演著最重要的角色，長久以來水的研究就受到科學家的極度重視，而且水在微細孔洞內的行為與一般水在正常環境中有十分大的差異，這類的系統時常應用在化學催化反應及生化系統當中。此次的研究發現，水在 MCM-41 內的吸附駐要分為三個位置，這三個位置中最有趣的部分是水與 MCM-41 表面接觸的運動行為，在以往的研究中，往往只能看到整體水分子的行為，而此項研究利用 DQF NMR 能直接單獨觀察到單層水分子的運動，由於之前以一般核磁共振技術是無法單獨觀察單層水分子的運動行為，這項單層水分子運動的觀察可說是十分重要且引人注目的結果。由於 MCM-41 表面有少數的 Si-OH 存在，水在此種親水基的吸引下可能會形成一層以氫鍵為橋樑的網狀結構，當此結構形成之後，在這內部的水分子有著較獨立於外界的運動行為，但此一情形一旦在第二層的水分子形成新的網狀結構之後，將會被這一層水分子所影響，這是以往無法如此直接觀察到的行為，也因此此次研究在日後應用於其他的觀察有著十分重要的開發角色，這一部分的工作，部份結果已於 1999 年九月立陶宛首府參加安培 (AMPERE) 多孔物質磁共振研討會做 30 分鐘演講，詳細結果分別發表於國際期刊上，詳見著作 4、5、6。

AMPERE-99 是屬於東歐國家以及蘇聯邦聯的磁共振會議，這次的會議內容主要在討論分子動力學及相轉移，舉辦地點是在立陶宛首都 Vilnius，舉辦兩天。參與者約在 120 人，均是這地區的教授(大部分

是物理的教授), 學生參與的很少。討論主題除分子動力學及相轉移外, 尚有一些奈米質點以及鐵磁材料的特徵研究, 而分子動力學討論對象主要在凝態及其相轉移時分子晃動情況研究。由於東歐國家經費所限, 高解析核磁共振相關研究較少。至於 ESR (包括 Pulsed ESR and ENDOR) 的研究, 仍限制在凝態材料的研究, 完全沒有時下生化上氧化氮自由基的研究。

(2) 以自旋迴響對磁場下之紅血球懸浮液系統的研究基於我們多年對多孔物質間的分子擴散研究基礎, 我們將此概念應用於水分子於紅血球內外的擴散研究

核磁共振顯影技術目前被廣泛應用在臨床醫學的檢測, 如運動傷害程度的檢測或腫瘤的檢查等, 同時它也是研究人員用來了解大腦不可或缺的工具, 然而人體處於強磁場之下所受的影響卻較少被研究人員探討; 本實驗應用脈衝梯度自旋迴響實驗 (Pulsed Gradient Spin Echo 簡稱 PGSE) 來探討在強磁場下紅血球懸浮液系統之水分子的擴散, 以及藉著顯微鏡觀察來了解處於強磁場下之紅血球懸浮液系統的紅血球細胞排列位向的變化, 實驗上除了研究紅血球懸浮液系統, 並研究加了細胞膜之水通道阻塞劑 (p-Chloromercuribenzenesulfonate 簡稱 p-CMBS) 之紅血球懸浮液系統, 配合顯微鏡的觀察結果我們發現紅血球細胞在磁場下的排列方向為細胞盤面的法線向量與磁場垂直, 而經過 p-CMBS 處理過後的紅血球細胞盤面的法線向量與磁場平行, 所以細胞膜之水通道阻塞劑 p-CMBS 除了可以減低水分子在紅血球細胞膜的滲透率外, 也改變了紅血球在強磁場下的排列方向; 進一步利用本實驗室所發展的孔洞間跳躍

模型模擬細胞懸浮液系統來分析 PGSE 衰減曲線隨著水分子在細胞膜的滲透率變化, 再藉著對非球型細胞懸浮液系統的模擬探討非球型細胞之細胞排列位向的改變對 PGSE 衰減曲線的影響, 因此在考慮強磁場下紅血球排列位向改變的前提之下, 我們重估 p-CMBS 對水分子在紅血球細胞膜之滲透率的影響。此篇論著是目前對紅血球懸浮系統自旋迴響研究唯一能夠描述迴響訊號衰減變化產生繞射加強情況之研究, 因此相當大的注意, 而且加入水通道阻塞劑造成紅血球轉 90 度更引起做細胞膜研究學者的興趣。詳細內容見著作 7。

(3) 其他系統的有關 DQF NMR 應用

除了以上的系統研究外, 本實驗室也將 DQF NMR 用來研究液晶系統, 這類屬於較基礎的研究, 證實我們之前發展應用於多孔物質系統的理論模型是具有某種程度的通用性, 此項結果發表於國內的期刊, 詳見著作 8。而整個計畫由以上的研究我們亦延升至生物系統的研究, 這部分工作主要是與三總胸腔科主任彭萬誠醫師合作進行一些病理原因的光譜檢驗, 此項工作正在進行中, 小部份結果曾發表於化學年會與醫學年會中。

三、其他著作

請參考近三年著作發表(著作 9 之後)

1. "Characterization of the Benzene Molecule Adsorbed in USY Zeolite Using Double Quantum Filtered NMR Spectral Analysis", Chen, Y. H.; Chang, W. T.; Jiang, P. C.; Hwang, L. P., *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 651 (1998).
2. "Investigation of the Benzene Molecule

- Adsorbed on Faujasite Zeolite Using Double Quantum Filtered NMR Spectral Analysis", Chen, Y. H.; Hwang, L. P., *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 5070 (1999).
3. "Diffusion Behavior of the Benzene Molecule in Faujasite-type Zeolites Studied by Double Quantum Filtered NMR", Chen, Y. H.; Hwang, L. P., *Magn. Reson. Chem.*, **37**, S84 (1999). (an invited paper to Prof. Dr. Harry Pfeifer on occasion of his 70th birthday)
 4. "Water-Filled MCM-41 Characterized by Double-Quantum-Filtered ^2H NMR Spectral Analysis", Yu, T. Y.; Cheng, C. Y.; Hwang, D. W.; Huang, H. W.; Hwang, L. P., *Appl. Magn. Reson.*, **18**, 435 (2000).
 5. "Water Dynamics on MCM-41 Surface via ^2H Double Quantum Filtered NMR", Hwang, D. W.; Sinha, A. K.; Cheng, C. Y.; Yu, T. Y.; Hwang, L. P., *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 5713 (2001).
 6. "Water dynamics on MCM-41 surface", Hwang, L. P.; Hwang, D. W.; Sinha A. K.; Yu, T. Y.; Cheng C. Y., *Magn. reson. imag.*, **19**, 575 (2001).
 7. "Pore-to-pore Hopping Model for the Interpretation of the Pulsed Gradient Spin Echo Attenuation of Water Diffusion in Cells Suspension Systems", Jiang, P. C.; Yu, T. Y.; Perng, W. C.; Hwang, L. P., *Bioophysical Journal*, **80**, 2493 (2001).
 8. "Dynamics and Orientation Ordering of Lyotropic Liquid Crystals Using ^2H Double Quantum Filtered NMR Spectral Analysis", Cheng C. Y.; Hwang L. P., *The Chinese Chem. Soc.*, **48**, 6A (2001). (dedicated to Prof. Sheng-Lieh Liu on the occasion of his ninetieth birthday)
 9. "Crystal Structure and Two-stage Hydrolysis of Dimethoxy (*meso*-tetra(4-methoxyphenylporphyrinato))tin(), Sn(tmpp)(OMe) $_2$ ", Yang, C. B.; Tung, J. Y.; Chen, J. H.; Liao, F. L.; Wang, S. L.; Wang, S. S.; Hwang, L. P., *J. Chem. Crystallogr.*, **28**, 481 (1998).
 10. "The Influence of Adsorbed Molecules on Na-sites in NaY Zeolite Investigated by Triple-Quantum ^{23}Na MAS NMR Spectroscopy", Hu, K. N.; Hwang, L. P., *Solid State Nuc. Magn. Reson.*, **12**, 211 (1998).
 11. ""固體多量子魔角旋轉核磁共振實驗研究與應用合成沸石中苯與水吸附對鈉離子的效應", Hu, K. N.; Hwang, L. P., *The Chinese Chem. Soc. Taipei*, **59**, 105 (2001).
 12. "Six-Coordinate Thallium() Porphyrin Triflate: Synthesis,

- Physicochemical Characteristics, and X-ray Crystal Structure of (Trifluoromethanesulfonato) (tetrahydrofuran)(*meso*-tetraphenylporphyrinato)Thallium() Tetrahydrofuran Solvate, [Tl(tpp)(OSO₂CF₃)(THF) THF]", Tung, J. Y.; Chen, J. H.; Liao, F. L.; Wang, S. L.; Hwang, L. P., *Inorg. Chem.*, **37**, 6104 (1998).
13. "Salicylate Exchange in *meso*-Tetraphenylporphyrinato.Salicylate to Thallium(), Tl(tpp)(2-OH-C₆H₄CO₂) and ¹³C NMR Investigation of Its Homolog Thiocyanato (*meso*-tetra-*p*-tolyl-porphyrinato)Thallium(), Tl(tptp)(SCN)", Lu, Y. Y.; Tung, J. Y.; Chen, J. H.; Liao, F. L.; Wang, S. L.; Wang, S. S.; Hwang, L. P., *Polyhedron*, **18**, 145 (1999).
14. "Electron Spin Resonance and Infrared Spectroscopy Study of the Polyvinylpyrrolidone-C₆₀ Composite", Chen, Y. H.; Khairullin, I. I.; Suen, M. P.; Hwang, L. P., *Fullerene Sci. and Tech.*, **7**, 807 (1999).
15. "²⁵Mg NMR Relaxation Study of Mg²⁺-ATP Complexation in Solution", Shien, Z. S.; Luo, T. J.; Hwang, L. P., *J. Chin. Chem. Soc.*, **46**, 759 (1999). (an invited paper to Prof. K. T. Wang on occasion of his 70th birthday)
16. "Ferromagnetic Cluster Behaviors and Magnetoresistance in Ni-doped LaSrMnO₃ Systems", Feng, J. W.; Hwang, L. P., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1592 (1999).
17. "Metal Complexes of *N*-Tosylamidoporphyrin: *cis*-Acetato-*N*-tosylimido-*meso*-tetraphenylporphyrinatothallium() and *trans*-Acetato-*N*-tosylimido-*meso*-tetraphenylporphyrinatogallium()", Tung, J. Y.; Jang, J. I.; Lin, C. C.; Chen, J. H.; Hwang, L. P.; *Inorg. Chem.*, **39**, 1106 (2000).
18. "Crystal of Molecular Structure of an Eight-Coordinate *N*-Methyltetraphenylporphyrin Complex: Diacetato(*N*-methyl-*meso*-tetraphenylporphyrinato)Thallium()", Tung, J. Y.; Chen, J. H.; Liao, F. L.; Wang, S. L.; Wang, S. S.; Hwang, L. P., *Inorg. Chem.*, **39**, 2120 (2000).
19. "Crystal of *meso-p*-tolyl-porphyrinato Copper() Cu(tptp) and Di-cation Ion-pair Complex [H₄tptp]²⁺[CF₃SO₃]₂⁻ Formation during the Reaction of Cu(CF₃SO₃)₂ with *meso-p*-tolyl-porphyrin in CDCl₃", Tsai, C. H.; Tung, J. Y.; Chen, J. H.; Liao, F. L.; Wang, S. S.; Wang, S. S.; Hwang, L. P., *Polyhedron*, **19**, 633 (2000).
20. "Magnetic and Magnetotransport Properties in Ni-doped La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

- System", Feng, J. W.; Ye, C.; Hwang, L. P., *Physical Review B*, **61**, 12 271 (2000).
21. "Photoluminescence Spectroscopy of Silica-Based Mesoporous Materials", Glinka, Y. D.; Lin, S. H.; Hwang, L. P.; Chen, Y. T., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8652 (2000).
 22. "A Novel Approach to Bulk Synthesis of Carbon Nanotubes Filled with Metal by Catalytic Chemical Vapor Deposition Method", Sinha, A. K.; Hwang, D. W.; Hwang, L. P., *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 455 (2000)
 23. "Photoluminescence from Mesoporous Silica: Similarity of Properties to Porous Silicon", Glinka, Y. D.; Lin, S. H.; Hwang, L. P.; Chen, Y. T., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3968 (2000).
 24. "Metal Complexes of N-p-Nitrobenzoylamido-meso-tetraphenylporphyrin: cis-Acetato-N-p-nitrobenzoylimido-meso-tetraphenylporphyrinatothallium(III) and N-p-nitrobenzoylimido-meso-tetraphenylporphyrinatonicel(II)", Chang, C. S.; Chen, C. H.; Li, Y. L.; Liao, B. C.; Ko, B. T.; Elango, S.; Chen, J. H.; Hwang, L. P., *Inorg. Chem.*, **40**, 2905 (2001).
 25. "Water dynamics on MCM-41 surface", Hwang, L. P.; Hwang, D. W.; Sinha A. K.; Yu, T. Y.; Cheng C. Y., *Magn. reson. imag.*, **19**, 575 (2001)
 26. "Photoluminescence properties of Silica-Based Mesoporous Materials similar to Those of Nanoscale Silicon", Glinka Y. D.; Zyubin A. S.; Medel A. M.; Lin S. H.; Hwang L. P.; Chen Y. T., *Eur Phys J. D*, **16**, 279 (2001)
 27. "Unidentate and Bidentate Trifluoroacetato Ligands in Bis(trifluoroacetato)-N-methyl-*eso*-tetraphenylporphyrinato)Thallium()-a New Dynamic 4:3 Piano Stool Seven-Coordinate Geometry", Yang, C. H.; Tung, J. Y.; Liao, B. C.; Ko, B. T.; Elango, S.; Chen, J. H.; Hwang, L. P., *Polyhedron* (in press).
 28. "Preparation and Structural Characterization of Mercury 21-Thiaporphyrin Complex: Hg (Stpp)Cl (Stpp = Tetraphenyl-21-thiaporphyrin Anion)", Tung, J. Y.; Liao, B. C.; Elango, S.; Chen, J. H.; Liao, F. L.; Wang, S. L.; Hwang, L. P., *Inorg. Chem.* (submitted).
 29. "Red and Near-Infrared Photoluminescence from Silica-Based Nanoscale Materials: Experimental Investigation and Quantum Chemical Modeling", Zyubin, A. S.; Glinka, Y. D.; Mebel, A. M.; Lin, S. H.; Hwang, L. P.; Chen, Y. T., (submitted).
 30. "Bulk Synthesis of Carbon Nanotubes

Using CoBeta", Kamalakar, G.; Hwang,
D. W.; Hwang, L. P., *Chem. Comm.*
(submitted).