

基于 SAFT 理论关联醇与 DMF 体系的 ^1H NMR *

许波 李浩然 王从敏 韩世钧

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要 混合物核磁共振化学位移可以用不同的化学缔合理论研究, 但当形成的缔合体种类很多时, 需要很多优化参数. 作者从统计缔合流体理论(SAFT)出发, 提出了一个能关联混合物核磁共振化学位移, 但又不需要假设缔合平衡常数的模型. 对于醇与 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)体系, 关联的均方根偏差小于 1.01%. 讨论了醇与 DMF 体系和醇与正己烷体系核磁共振化学位移随醇的浓度变化趋势的差异, 认为醇与 DMF 形成比醇的自缔更强的交叉缔合是造成这种变化趋势不同的主要原因.

关键词: 统计缔合流体理论(SAFT), 缔合模型, 核磁共振, 化学位移, 醇, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)
中图分类号: O642

核磁共振波谱(NMR)是研究分子结构和分子间相互作用的一种重要手段. 由于它对分子或原子所处的化学环境非常敏感, 能够从分子水平探究溶液的结构和分子间相互作用, 近年来已广泛应用于缔合溶液体系的研究^[1-5]. 对于醇-烃等一些简单的缔合体系, 研究者们结合核磁共振波谱进行了大量的工作^[6-9], 并且提出了一些比较准确的模型^[10-11]. 然而, 对一些比较复杂的缔合体系, 如同时含有自缔和交叉缔的醇和酰胺体系, 报道就比较少. 本课题组在这方面做了一些研究, 例如王从敏^[12-13]、邓东顺^[14-15]等人测定了 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)与不同链长的醇在 298.15 K 下的核磁共振化学位移数据及 DMF 与丙醇、丁醇体系在不同温度下的核磁共振化学位移数据, 并分别用化学缔合理论和局部组成模型进行了关联. 雷毅^[16-17]、朱龙华^[18]等人则用分子模拟结合化学缔合理论研究了水与酰胺体系的核磁共振化学位移. 本文在前人所测数据的基础上, 借用了统计缔合流体理论^[19-23](SAFT)中的缔合思想和模型参数, 提出了一个关联混合物核磁共振化学位移的模型, 对醇与 DMF 体系的核磁共振化学位移数据进行了关联, 计算了各种氢键的摩尔分数, 并且得到了羟基氢在不同缔合情形下的特征化学位移.

本文提出的模型能够为混合物化学位移随组成的变化提供非常直观的解释, 但又不需要像化学

理论那样假设形成了多少种缔合体, 从而减少了模型参数. 同时, 它的适用性也比化学理论更强, 可适用于各种不同类型的缔合体系, 尤其适用于复杂的缔合体系.

1 理论模型

1.1 SAFT 理论有关缔合的处理方法

统计缔合流体理论(SAFT)是基于 Wertheim^[19]的一级微扰理论, 由 Chapman^[20-21]、Huang 等^[22-23]发展起来的一个既能用于缔合和非缔合体系、又能用于大分子和小分子体系的状态方程, 在缔合系统的热力学研究中应用最为广泛. 它的基本方法是考虑两部分的分子作用, 一是非特殊的分子作用(硬球排斥和色散吸引); 二是特殊的分子作用(氢键). 假定每个组份 *i* 分子都是由 m_i 个等直径(σ_i)的球形链节组成的链状分子, 链节间的色散作用参数为 ε_i/k . ε_i 为链节间的色散作用能, k 为玻尔兹曼常数. 又假定分子间能够缔合是因为它们具有能够形成氢键的缔合位, 两个相应的缔合作用参数分别为: $\varepsilon_i^{\text{AB}}/k$ 、 κ_i^{AB} , 即组份 *i* 分子的缔合相互作用能和缔合相互作用体积.

SAFT 认为, 体系的剩余亥姆霍兹自由能 A_{res} 由四项组成: 硬球、色散、成链以及化学缔合作用. 它综合了硬球链节的色散力、形成长链的共价键和氢键, 所有共价键与氢键均用方阱位能模型, 这样

就抓住了真实分子的关键特征. 其亥氏自由能公式如(1)式.

$$A_{\text{res}} = A_{\text{hs}} + A_{\text{dis}} + A_{\text{chain}} + A_{\text{a}} \quad (1)$$

式中 A_{hs} 、 A_{dis} 、 A_{chain} 、 A_{a} 分别表示硬球排斥、色散吸引、成链作用以及缔合作用对 A_{res} 的贡献. 其中缔合项 A_{a} 由(2)式得到.

$$\frac{A_{\text{a}}}{NkT} = \sum_i x_i \left[\sum_A \left(\ln x_i^A - \frac{x_i^A}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2)$$

式中 x_i 为组份 i 的摩尔分数, M_i 为组份 i 分子中能够形成氢键的缔合位数, 包括提供质子的缔合位(能形成氢键的 H)和接受质子的缔合位(N、O 上面的孤对电子). A 表示 A 位, N 为体系中的分子数. 例如, 对于一元醇类, $M=2$; 对于水, $M=4$. 对于 DMF, 由于醛基氢与羰基氧之间可形成微弱的自缔, 所以 $M=2$.

x_i^A 是组份 i 分子中, 在 A 位没有生成氢键的摩尔分数, 可以通过质量作用方程得到:

$$\rho_i (1 - x_i^A) = \sum_j \sum_B \rho_j x_j^A \rho_j x_j^B \Delta_{A|Bj} \Rightarrow x_i^A = \left[1 + \sum_j \sum_B \rho_j x_j^B \Delta_{A|Bj} \right]^{-1} \quad (3)$$

式中 $\Delta_{A|Bj}$ 表示分子间的缔合强度, 可由(4)式计算得到.

$$\Delta_{A|Bj} = g(d)_{ij}^{\text{seg}} [\exp(\varepsilon_{ij}^{\text{AB}}/kT) - 1] (\sigma_{ij}^3 \kappa_{ij}^{\text{AB}}) \quad (4)$$

式中 $g(d)_{ij}^{\text{seg}}$ 是链节的径向分布函数, 可近似地用硬球的径向分布函数代替:

$$g(d)_{ij}^{\text{seg}} \approx g(d)_{ij}^{\text{hs}} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \cdot \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{d_i^2 d_j^2}{(d_i + d_j)^2} \cdot \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (5)$$

式中 $\xi_n = \frac{\pi}{6} \sum_i m_i \rho_i d_i^n$, ($n=0, 1, 2, 3$) 为混合物的对比密度. n 是 ξ 的下标及 d_i 的指数, m_i 为组份 i 分子的链节数, ρ_i 为组份 i 的分子数密度, d_i 为组份 i 分子的硬球直径, 计算公式如(6)式.

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (6)$$

1.2 关联混合物核磁共振化学位移的模型

混合物体系中核磁共振化学位移的变化通常认为主要由两个因素引起, 即溶剂效应和缔合作用. 根据 Gutowsky 和 Saika^[24] 提出的基本假设, 缔合体系中所观测到的化学位移实际上是该体系中的自由体与各种缔合体的贡献之和. 即将分子中质子的化学位移视为不同缔合情形下的加权平均:

$$\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{n}} x_{\text{n}} + \sum_i \delta_{\text{a}i} x_{\text{a}i} \quad (7)$$

式中 δ_{H} 是质子的化学位移, δ_{n} 与 x_{n} 分别表示没有形成缔合的质子特征化学位移和摩尔分数, $\delta_{\text{a}i}$ 与 $x_{\text{a}i}$ 则分别表示各种类型的缔合质子的特征化学位移和摩尔分数.

在实际体系中, 分子间的缔合情形是十分复杂的. 为使问题便于求解, 本文假设分子中质子的化学位移只和它本身的缔合情况有关, 与同一分子中其他原子上的缔合无关. 对于醇与 DMF 的混合体系, 其醇羟基上的氢既可参与自缔, 又可与 DMF 羰基上的氧形成交叉缔. 于是就存在三种缔合情形: 自缔、交叉缔和不缔, 即

$$\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{a}1} x_{\text{a}1} + \delta_{\text{a}2} x_{\text{a}2} + \delta_{\text{n}} x_{\text{n}} \quad (8)$$

式中 δ_{n} 与 x_{n} 分别表示没有形成缔合的醇羟基氢特征化学位移和摩尔分数; $\delta_{\text{a}1}$ 与 $x_{\text{a}1}$ 表示形成了自缔的醇羟基氢特征化学位移和摩尔分数; $\delta_{\text{a}2}$ 与 $x_{\text{a}2}$ 则表示形成了交叉缔的醇羟基氢特征化学位移和摩尔分数. 容易得到(9)式.

$$\begin{aligned} x_{\text{a}1} &= \rho_1 x_1^A x_1^B \Delta_{\text{A}1\text{B}1} \\ x_{\text{a}2} &= \rho_2 x_1^A x_1^B \Delta_{\text{A}1\text{B}2} \\ x_{\text{n}} &= 1 - x_{\text{a}1} - x_{\text{a}2} \end{aligned} \quad (9)$$

2 结果与讨论

2.1 关联结果

我们关联了甲醇、乙醇与 DMF 二元体系在 298.15 K 下, 及丙醇、丁醇与 DMF 二元体系在不同温度下的核磁共振化学位移数据^[12-15]. 纯物质参数可通过 PC-SAFT 方程关联纯物质的饱和蒸汽压与液相密度数据得到, 参见表 1.

表 1 纯物质的模型参数

Materials	m	$10 \sigma / \text{nm}$	$\varepsilon k^{-1} / \text{K}$	$\varepsilon^{\text{AB}} k^{-1} / \text{K}$	κ^{AB}
Methanol	3.190	2.515	173.3	2033	0.2256
Ethanol	2.712	3.021	187.4	2569	0.0471
Propanol	4.978	2.692	192.9	1419	0.1231
Butanol	5.215	2.845	199.1	1428	0.1221
DMF	2.441	3.560	354.1	2215	0.000151

对于异种分子之间的缔合作用模型参数, 本文使用以下混合规则:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12}^{\text{AB}} / k &= (\varepsilon_1^{\text{AB}} \varepsilon_2^{\text{AB}})^{1/2} k^{-1} \\ \kappa_{12}^{\text{AB}} &= \frac{1}{2} (\kappa_1^{\text{AB}} + \kappa_2^{\text{AB}}) \\ \sigma_{12} &= \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \end{aligned} \quad (10)$$

由(4)式得到:

$$\Delta_{A1B2} = \Delta_{A2B1} = g(d) \frac{\sigma_{12}^3}{\sigma_{12}^3} [\exp(\varepsilon_{12}^{AB}/kT) - 1] \kappa_{12}^{AB} \sigma_{12}^3$$

计算的过程为:将纯物质的模型参数代入 SAFT 的计算程序,经过迭代运算得到组分 1、2 的 x^A 、 x^B 值,再将 x^A 、 x^B 值代入(8)式,可求得各体系中醇羟基氢各种缔合类型的摩尔分数 x_{a1} 、 x_{a2} 及 x_n .

定义目标函数 $F = \sum_n (\delta_{\text{Hexp}} - \delta_{\text{Hcal}})^2$,采用最小二乘法回归,得到(8)式中的特征化学位移 δ_{a1} 、 δ_{a2} 及 δ_n . 均方根偏差

$$d\delta/\delta = \left[\sum_n \left(\frac{\delta_{\text{Hexp}} - \delta_{\text{Hcal}}}{\delta_{\text{Hexp}}} \right)^2 / n \right]^{1/2} \times 100\%$$

参见表 2、3.

体系中羟基氢化学位移随醇的摩尔分数的变化曲线可见图 1、2.

2.2 讨论

由表 2、3 可以看到关联的均方根偏差小于 1.01%,这表明本文的模型适用于醇与 DMF 体系.表 2、3 还列出了羟基氢在不同缔合情形下的特征化学位移.可以看出,自缔的羟基氢特征化学位移大于交叉缔的羟基氢特征化学位移.而当温度升高

表 2 298.15 K 时,醇与 DMF 二元体系的关联结果

Table 2 Results of correlation for alcohol + DMF systems at 298.15 K

Systems	δ_{a1}	δ_{a2}	δ_n	$d\delta/\delta(\%)$
Methanol + DMF	4.828	4.078	5.858	1.01
Ethanol + DMF	5.454	4.429	2.669	0.83
Propanol + DMF	5.372	4.318	5.189	0.74
Butanol + DMF	5.568	4.340	4.496	0.74

表 3 不同温度下丙醇、丁醇与 DMF 二元体系的关联结果

Table 3 Results of correlation for propanol + DMF and butanol + DMF systems at different temperatures

T/K	δ_{a1}	δ_{a2}	δ_n	$d\delta/\delta(\%)$
propanol + DMF				
298.15	5.372	4.318	5.189	0.74
303.15	5.337	4.271	5.057	0.77
308.15	5.325	4.233	4.878	0.69
313.15	5.297	4.194	4.723	0.68
butanol + DMF				
298.15	5.568	4.340	4.496	0.74
303.15	5.500	4.295	4.453	0.66
308.15	5.503	4.261	4.255	0.64
313.15	5.476	4.221	4.119	0.64

时,羟基氢的三种特征化学位移均随之减小.

图 1、2 则显示了 298.15 K 下甲醇、乙醇与 DMF 体系的羟基氢化学位移随醇的摩尔分数的变化及不同温度下丙醇、丁醇与 DMF 体系的羟基氢化学位移随丙醇摩尔分数的变化.这种变化的趋势和醇与惰性体系的变化趋势是明显不同的.为了更好地说明这个问题,本文引用了 Martinez^[25]所测的甲醇与正己烷体系的核磁共振化学位移数据,放在图 1 和甲醇与 DMF 体系的核磁共振化学位移数据进行比较,并用本文的模型计算了两个体系中各种缔合情况的醇羟基氢的摩尔分数,以解释核磁共振化学位移随醇的摩尔分数变化趋势的不同,参见图 3.

比较甲醇与正己烷体系和甲醇与 DMF 体系的核磁共振化学位移随甲醇浓度变化的曲线,我们可以看出,二者的变化趋势明显不同.前者在低浓度区增长很快,而在高浓度区比较平坦;后者的变化趋势则正好相反,在低浓度区增长较慢,而在高浓度区增长较快(图 1).

核磁共振化学位移随甲醇浓度的变化实质上反映了不同浓度下甲醇缔合分数的变化.在甲醇与正己烷体系中,甲醇的羟基氢只有自缔和不缔两种形式,其中自缔的羟基氢特征化学位移比较大,因而核磁共振化学位移的变化曲线与甲醇缔合分数的增长

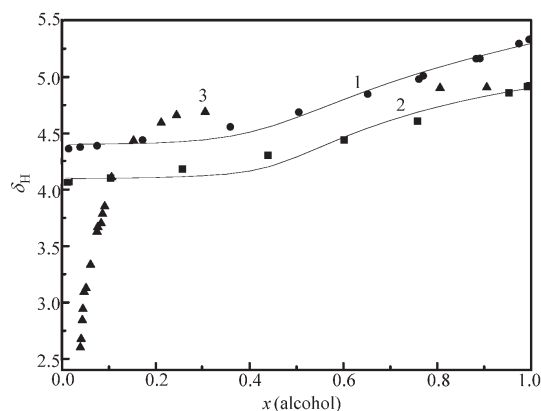


图 1 298.15 K 时,醇与 DMF 体系的羟基氢化学位移和甲醇与正己烷体系^[25]的羟基氢化学位移随醇摩尔分数的变化

Fig. 1 ^1H chemical shift of OH for alcohol + DMF systems and the experimental data of ^1H chemical shift of OH for methanol + hexane system^[25] vs molar fraction of alcohol at 298.15 K

The symbols are experimental points; the lines are calculated results. 1) Ethanol + DMF, 2) Methanol + DMF, 3) Methanol + hexane^[25]

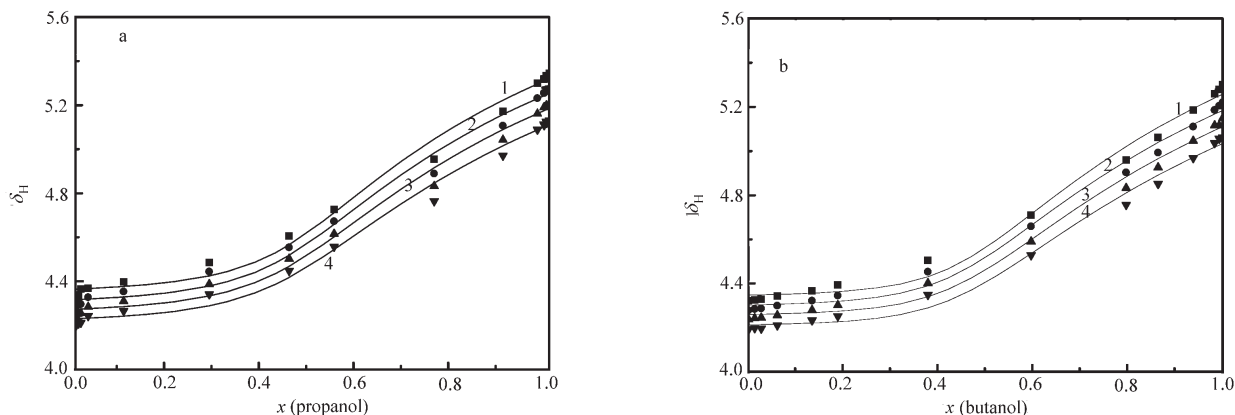


图 2 不同温度下丙醇(a)、丁醇(b)与 DMF 体系的羟基氢化学位移随醇的摩尔分数的变化

Fig. 2 ^1H chemical shift of OH vs molar fraction of alcohol for propanol + DMF system (a) and butanol + DMF system (b) at different temperatures

The symbols are experimental points; The lines are calculated results. 1)298. 15 K, 2)303. 15 K, 3)308. 15 K, 4)313. 15 K

曲线是一致的。甲醇的缔合分数与空余的甲醇缔合位分数(即 x^A 、 x^B 值)直接相关, 由于甲醇与惰性分子不缔合, 所以在低浓度区, 甲醇的存在形式以单体分子为主, 因此其缔合分数随浓度的增加而快速增长; 而在高浓度区, 甲醇分子间普遍形成氢键

而缔合, 空余的缔合位较少, 故而缔合分数也增长缓慢。

但是对于甲醇与 DMF 体系, 情况又有所不同。因为甲醇与 DMF 能形成交叉缔合分子, 而且其缔合强度甚至比甲醇自缔时还大。因此, 在低浓度区甲醇的主要存在形式为甲醇-DMF 交叉缔合分子, 空余的甲醇羟基缔合位很少, 而甲醇的自缔分数是与它的平方成正比的, 所以增长十分缓慢。到了高浓度区, 甲醇-DMF 交叉缔合分子逐渐为甲醇自缔分子所取代。虽然不缔的羟基氢分数变化不大, 但是由于甲醇的浓度增加, 所以空余的羟基缔合位总数也相应增加, 并带动甲醇自缔分数及表现的羟基氢化学位移值快速增加。

综上所述, 可以认为, 醇与 DMF 形成比醇的自缔更强的交叉缔合是造成醇与 DMF 体系和醇与惰性体系核磁共振化学位移随醇的浓度变化趋势不同的主要原因。

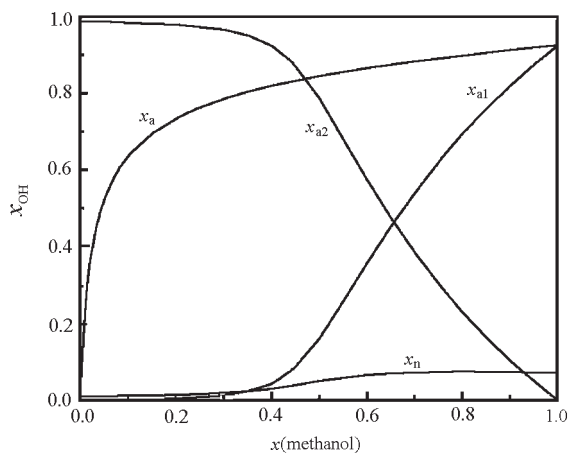


图 3 298. 15 K 时, 甲醇与 DMF 体系不同缔合情形的羟基氢分数及甲醇与正己烷体系缔合的羟基氢分数随甲醇摩尔分数的变化

Fig. 3 Mole fraction of OH with different associating situations for methanol + DMF system and molar fraction of associated OH for methanol + hexane system vs mole fraction of methanol at 298. 15 K

x_{a1} : molar fraction of self-associated OH for methanol + DMF system; x_{a2} : molar fraction of crossing-associated OH for methanol + DMF system; x_n : molar fraction of non-associated OH for methanol + DMF system; x_a : molar fraction of associated OH for methanol + hexane system.

3 结论

(1) 将 SAFT 理论缔合部分中的缔合位思想引入到醇与 DMF 组成的混合体系之中, 提出了一个关联混合物核磁共振化学位移的模型。借用 SAFT 理论的模型参数计算了醇与 DMF 体系中各种氢键的摩尔分数, 并且关联了醇羟基上的质子化学位移, 关联的均方根偏差小于 1.01%, 证明了本文的模型对于这类体系的适用性。

(2) 用最小二乘法回归了醇和 DMF 体系中羟基氢在不同缔合情形下的特征化学位移。结果表

明, 自缔的羟基氢特征化学位移大于交叉缔的羟基氢特征化学位移. 而当温度升高时, 羟基氢的三种特征化学位移均随之减小.

(3) 用计算所得的混合体系中各种氢键的摩尔分数解释了醇与 DMF 体系和醇与正己烷体系核磁共振化学位移随醇的浓度变化趋势的不同, 认为醇与 DMF 形成比醇的自缔更强的交叉缔合是造成这种变化趋势不同的主要原因.

References

- 1 Tkadlecová, M.; Havlíček, J.; Dohnal, V. *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*: 1406
- 2 Choi, K.; Tedder, D. W. *Spectrochimica Acta*, **1995**, *A51*: 2301
- 3 Eblinger, F.; Schneider, H. J. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 5533
- 4 Choi, K.; Tedder, D. W. *AIChE J.*, **1997**, *43*: 196
- 5 Tkadlecová, M.; Dohnal, V.; Coasts, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*: 1479
- 6 Sanders, M.; Hyne, J. B. *J. Chem. Phys.*, **1958**, *29*: 1319
- 7 Goldman, M. A.; Emerson, M. T. *J. Phys. Chem.*, **1973**, *77*: 2295
- 8 Nakao, Y.; Sugeta, H.; Kyogoku, Y. *Spectrochimica Acta*, **1986**, *A42*: 251
- 9 Eckert, C. A.; Mcniel, M. M.; Scott, B. A.; Halas, L. A. *AIChE J.*, **1986**, *32*: 820
- 10 Eckert, C. A.; Mcniel, M. M.; Karachewski, A. M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, *28*: 315
- 11 Eckert, C. A.; Howell, W. J.; Karachewski, A. M. *AIChE J.*, **1991**, *37*: 65
- 12 Wang, C. M.; Li, H. R.; Zhu, L. H.; Han, S. J. *J. Solution Chem.*, **2002**, *31*: 109
- 13 Wang, C. M. Ph. D. Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2000 [王从敏. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2000]
- 14 Deng, D. S.; Li, H. R.; Liu, D. X.; Han, S. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, *18*(7): 657 [邓东顺, 李浩然, 刘迪霞, 韩世钧. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, *18*(7): 657]
- 15 Deng, D. S. Ph. D. Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2002 [邓东顺. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2002]
- 16 Lei, Y.; Li, H. R.; Zhu, L. H.; Han, S. J. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, *60*: 1747 [雷毅, 李浩然, 朱龙华, 韩世钧. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2002**, *60*: 1747]
- 17 Lei, Y.; Li, H. R.; Pan, H. H.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*: 1574
- 18 Zhu, L. H.; Wang, L. Z.; Li, H. R.; Lei, Y.; Pan, H. H.; Han, S. J. *Acta Chim. Sin.*, **2003**, *61*: 526 [朱龙华, 王兰州, 李浩然, 雷毅, 潘海华, 韩世钧. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2003**, *61*: 526]
- 19 Wertheim, M. S. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*: 7323
- 20 Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. *Fluid Phase Equilib.*, **1989**, *52*: 31
- 21 Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, *29*: 1709
- 22 Huang, S. H.; Radosz, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, *29*: 2284
- 23 Huang, S. H.; Radosz, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, *30*: 1994
- 24 Gutowsky, H. S.; Saika, A. *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*: 1688
- 25 Martinez, S. *Spectrochimica Acta*, **1986**, *A42*: 1047

Correlation of ^1H NMR for Alcohol + DMF Systems Based on SAFT*

Xu Bo Li Hao-Ran Wang Cong-Min Han Shi-Jun

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Various chemical association models have been developed to fit the NMR chemical shift data of mixtures. However, pure chemical models retain the primary disadvantage of multiple adjustable parameters which must be obtained especially for systems with a large number of different aggregates formed. A novel associated model based on statistic associating fluid theory (SAFT), which has less parameters, is proposed for correlating NMR chemical shift data for mixtures. The root mean square deviations (RMSD) of correlation for alcohol + *N*, *N*-dimethylformamide (DMF) systems are less than 1.01%. Furthermore, the difference of $\delta_{\text{H}} - x$ curve trend between methanol + DMF system and methanol + hexane system is discussed. The crossing-association between alcohol and DMF which is stronger than self-association of alcohols is regarded as the main reason of such difference.

Keywords: Statistic associating fluid theory (SAFT), Associated model, NMR, Chemical shift, Alcohol, *N*, *N*-dimethylformamide (DMF)