

一元醇中氢键强度的估算方法

汤宝祥 汪纪三

(化学工程系)

摘要 通过对分子相互作用能的研究,提出了估算醇中氢键强度 E_x 的公式,该公式较一般估算氢键强度方法精确、可靠。

主题词 氢键; 醇

0 引言

不存在氢键的分子间相互作用包括静电、诱导及色散能:

$$E_k = -\frac{2u^4}{3KTR\epsilon} - \frac{4u^3}{R^3} - \frac{3\alpha^2 I}{4R^6}$$

α 为极化率, u 为偶极矩, I 为电离能, R 为分子之间相互距离。在绝大多数情况下,色散能要远远超过前面两项之和^[1],因此上式可简化为

$$E_k = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R^6} \quad (1)$$

(1)式可以较精确地反映烷烃分子之间相互作用情况,因为烷烃分子的偶极矩几乎为零。对于存在氢键的体系,考虑了氢键键能 E_x 后,分子间相互作用能可用下式表示

$$E_k = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R^6} + E_x \quad (2)$$

(2)式对于分子量小的醇存在一定误差,但当分子量增加时,偶极矩几乎不变,而极化率却随分子量增大,所以可以认为分子量趋于无限大时,(2)式也同样准确的反映了醇分子之间的相互作用情况。

1 估算 E_x 的理论原理

对于结构相似、分子量相近的醇和烃,当分子量逐渐增大时,相互之间的各种物性基本趋于一致。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\alpha - \alpha')(I - I')(T - T') = 0 \quad (3)$$

α 、 I 、 R 、 T 、 α'/I' 、 R' 、 T' 意义与上同, α' 、 R' 、 I' 、 T' 代表醇, α 、 I 、 R 、 T 代表烷烃。图1

是 $C_nH_{2n+2}O$ 与 $C_{n+1}H_{2n+4}$ 的沸点之差与 n 的关系, 显然

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (T' - T) = 0$$

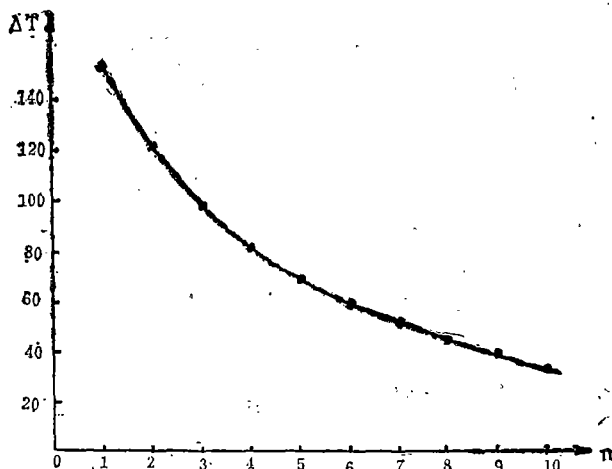


图1 醇 $C_nH_{2n+2}O$ 与烃 $C_{n+1}H_{2n+4}$ 沸点之差

分子的汽化热是液态分子相互作用能与气态分子相互作用能之差。对于烷烃, 汽化热 ΔH 应为:

$$\Delta H = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R_l^6} + \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R_g^6}$$

由于气态醇中不存在氢键^[3], 所以醇的汽化热 $\Delta H'$ 应为

$$\Delta H' = -\frac{3}{4} \frac{\alpha'^2 I'}{R'^6} + E_x + \frac{3}{4} \frac{\alpha'^2 I'}{R'^6}$$

$$\Delta H' - \Delta H = E_x + \frac{3}{4} \left(\frac{\alpha^2 I}{R_l^6} - \frac{\alpha'^2 I'}{R_l'^6} \right) + \frac{3}{4} \left(\frac{\alpha'^2 I'}{R_g'^6} - \frac{\alpha^2 I}{R_g^6} \right) \quad (4)$$

(3)式运用于液态与气态, 将所得结果代入(4)式得到

$$(\Delta H' - \Delta H) \Big|_{n \rightarrow \infty} = E_x \quad (5)$$

将(5)式进行变换即得下式

$$\frac{1}{E_x} = \frac{1}{\Delta H' - \Delta H} \Big|_{\frac{1}{n} \rightarrow 0} \quad (6)$$

以 $1/n$ 对 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 作图, 外推至 $1/n$ 为零, 所得 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 即为 $1/E_x$, 从而求得氢键强度。

2 E_x 的估算

分子量相近的醇及烷烃的汽化热数据列于表1^[4]。

表1 醇 $C_nH_{2n+2}O$ 与烃 $C_{n+1}H_{2n+4}$ 的汽化热

碳原子数 n	$C_nH_{2n+2}O$	$\Delta H'$ ($J \cdot mol^{-1}$)	$C_{n+1}H_{2n+4}$	$\Delta H'$ ($J \cdot mol^{-1}$)
1	甲 醇	37567.3	乙 烷	15646.1
2	乙 醇	40475.6	丙 烷	20132.6
3	正 丙 醇	43601.9	正 丁 烷	24272.2
3	异 丙 醇	42105.7	甲 基 丙 烷	22661.4
4	正 丁 醇	45900.6	正 戊 烷	27593.9
4	仲 丁 醇	44820.3	2-甲 基 丁 烷	27073.8
4	叔 丁 醇	43568.8	季 戊 烷	23633.7
5	异 戊 醇	52291.2	2-甲 基 戊 烷	32118.9
6	正 己 醇	53172.4	正 庚 烷	35185.8
7	正 庚 醇	58245.1	正 辛 烷	38580.7

表2列出了 n 、 $1/n$ 、 $(\Delta H' - \Delta H)$ 、 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ ，对 n 为3、4时，表中列出 $\Delta H' - \Delta H$ 及 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 为平均值。图2以 $1/n$ 对 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 作图，外推至 $1/n$ 为零，得出 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 为 5.37×10^{-5} ，用最小二乘法对 $1/n$ 与 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 进行拟合，得到如下方程

$$1/(\Delta H' - \Delta H) = 7.72 \times 10^{-6} 1/n + 5.37 \times 10^{-5}$$

线性相关系数 r 为0.769，在95%的置信水平上是可靠的。

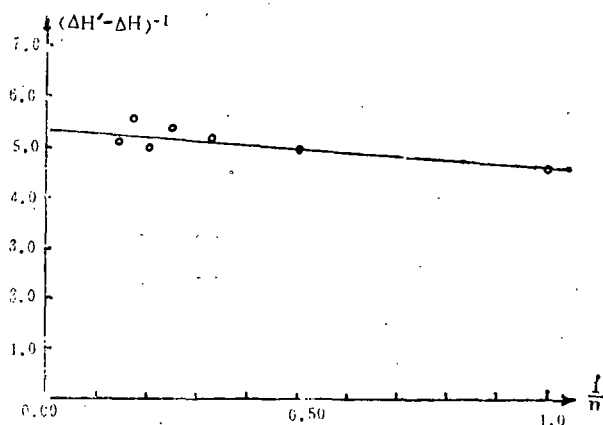
表2 $1/n$ 与 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 的数值

n	$(\Delta H' - \Delta H)$ ($J \cdot mol^{-1}$)	$1/n$	$1/(\Delta H' - \Delta H)$ ($J \cdot mol^{-1}$)
1	21921.2	1	4.56×10^{-5}
2	20343.0	0.5	4.91×10^{-5}
3	19387.0	0.33	5.16×10^{-5}
4	18662.8	0.25	5.36×10^{-5}
5	20172.3	0.20	4.96×10^{-5}
6	17986.6	0.17	5.56×10^{-5}
7	19664.4	0.14	5.09×10^{-5}

这样即可求出氢键键能 E_x 为 $1.87 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$ ，据报道水中氢键能量为 $21.0 kJ \cdot mol^{-1}$ [5]，由此看出，求得的结果基本合理。

3 讨论

用这种方法处理胺，可同样求出 $R-\overset{\overset{R}{|}}{N} \cdots H-\overset{\overset{R'}{|}}{N}-R$ 中氢键的能量，表3列出了 $C_nH_{2n+3}N$ 与 $C_{n+1}H_{2n+4}$ 的汽化热。

图2 $1/n$ 对 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 外推图表3 胺与烃的汽化热^[4]

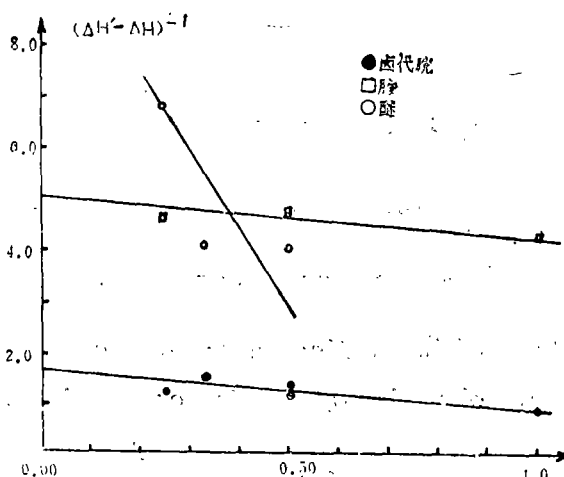
n	$C_nH_{2n+3}N$	$\Delta H'$	$C_{n+1}H_{2n+4}$	ΔH	$1/(\Delta H' - \Delta H)$	$1/n$
1	甲 胺	27068.4	乙 烷	15646.1	0.875×10^{-4}	1
2	乙 胺	28639.9	丙 烷	20132.6	1.18×10^{-4}	0.5
2	二甲胺	27865.4			1.29×10^{-4}	
3	丙 胺	30995.1	丁 烷	24272.2	1.49×10^{-4}	0.33
4	异丁胺	35473.2	2-甲基丁烷	27073.8	1.20×10^{-4}	0.25

图3中得出外推值 $E_x = 6.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氮的电负性3.0比氧的电负性3.5小, 胺中氢键自然要比醇中氢键弱。

在卤代烷、醚中没有活性氢, 因而不存在氢键, 如用本文的方法处理卤代烷、醚, 则会得出上述结论。表4列出卤代烷及醚的汽化热, 图3是 $1/n$ 对 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 外推图。

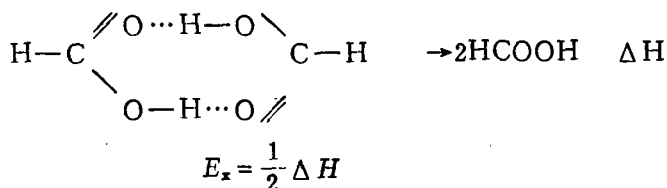
表4 卤代烷、醚的汽化热^[4]

n	$C_nH_{2n+1}X$ (C_nH_{2n+2})	$\Delta H'(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{n+1}H_{2n+4}$	$\Delta H(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$1/(\Delta H' - \Delta H)$	$1/n$
1	氯 甲 烷	22490.3	丙 烷	20132.6	4.24×10^{-4}	1
2	氯 乙 烷	26403.6	丁 烷	24272.2	4.69×10^{-4}	0.5
3	氯 丙 烷	31320.2	戊 烷	27593.9	2.68×10^{-4}	0.33
4	氯 丁 烷	34077.8	己 烷	31912.2	4.62×10^{-4}	0.25
2	二甲醚	22634.6	丙 烷	20132.6	4.00×10^{-4}	0.5
3	甲 乙 醚	26728.7	丁 烷	24272.2	4.07×10^{-4}	0.33
4	乙 醚	29062.9	戊 烷	27593.9	6.81×10^{-4}	0.25

图3 胺、醚、卤代烷 $1/n$ 对 $1/(\Delta H' - \Delta H)$ 外推图

求出卤代烷与醚 E_x 分别为 $1.92\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $1.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 氢键的范围一般为 $4\sim 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6]所以卤代烷、醚中不存在氢键。

本文整个理论推导过程有一个假设,即氢键强度不随碳链增长而变化,该假设从化学理论来看是可靠的,例如测定甲酸中的氢键强度是通过测定下列反应的热效应而确定的[8]:



事实上 ΔH 应包括下列两种能量变化:(1)打破两个氢键需要的能量;(2)二聚甲酸分子之间相互作用与甲酸分子之间相互作用能之差。通过该法测出的氢键能量误差是很大的。

本文提出的估算氢键强度方法要比一般方法精确,但美中不足的是需测量很多汽化热数据,才能得出精确结果。

参 考 文 献

- 1 Well A F. Structural Inorganic Chemistry. 3rd ed, Oxford University Press, 1962
- 2 Jones J R. aort Rev, 1971, 25, 365
- 3 Hadzi D. Hydrogen Bonding. Pergamon Press, 1959
- 4 印永嘉.大学化学手册.山东科技出版社, 1985
- 5 Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic. Chemistry, 1972
- 6 Bellom Bellamy L J. Adances in Infrared Group Frequenies
- 7 Will Angw G. Chem Internat. 1969; 8 356
- 8 徐正.结构化学讲义.南京大学出版社, 1981

The New Method for Estimating Strength of Hydrogen Bond in Alcohols

Tang Baoxiang Wang Jishan

Abstract: With the study of interaction energy of molecules, equation to estimate hydrogen bond in alcohols is stated, it is more precise and more reliable than the usual.

Subjectwords: Hydrogen Bond; Alcohols.