

## 二氧六环-水体系的 $^1\text{H}$ 和 $^{17}\text{O}$ NMR 研究

薛毅 杜有如\*

(中国科学院武汉物理研究所, 波谱及原子分子物理开放研究实验室, 武汉)

Fratiello 等<sup>[1]</sup>对二氧六环(DO)-水体系进行了变温实验, 估算出一级平衡常数  $\beta_{11} = 0.15-0.20/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . 之后 Clemett<sup>[2,3]</sup> 在研究环氧类化合物水溶液时, 认为不能用简单的一级平衡来解释这类化合物的水合现象; Mirti 和 Zelano 等<sup>[4,5]</sup>用溶剂破坏水的氢键能力的因子( $f$ )来衡量溶剂的性质, 但未对未配位水与溶剂之间的相互作用作定量描述. 本工作用配位平衡和快交换方法定量描述了 DO-水体系中  $^1\text{H}$  和  $^{17}\text{O}$  化学位移随浓度的变化. 讨论了未配位水的结构破坏程度及其存在形式.

### 实 验

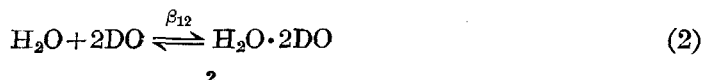
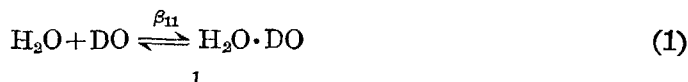
**试剂** 二氧六环为上海试剂三厂分析纯产品.

**样品制备** 量取一定体积的蒸馏水于 10 mL 容量瓶中, 加入 DO 至刻度, 摇匀待用.

**NMR 测量**  $^1\text{H}$  化学位移值在 Varian EM-390 谱仪, 用  $\phi 5\text{ mm}$  样品管在 90 MHz 下测得, 扫场 5 min, 谱宽 10 ppm, DSS 为内标.  $^{17}\text{O}$  化学位移值在 Varian XL-200 谱仪测定, 质子去耦, 共振频率 27.12 MHz, 谱宽 200 ppm, 脉冲宽度 20  $\mu\text{s}$ , 脉冲延迟 0.1 s, 蒸馏水为外标.

### 结 果 与 讨 论

一般认为 DO-水体系中存在以下平衡,



式中  $\beta_{11}$  和  $\beta_{12}$  为平衡常数.

**DO  $^1\text{H}$  NMR** DO-水体系中 DO 的  $^1\text{H}$  化学位移值随水浓度而增大(表 1), 在高水区 DO 与水形成氢键的机会较多, 由于 DO 中的氧具有供电性, 成键后 DO 的电荷密度降低, 环上化学位移移向低场.

因平衡常数较小<sup>[1]</sup>, 在高水区主要生成  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DO}$ . 根据快交换公式(3)和(4)<sup>[6]</sup>粗略地估算  $\beta_{11}$ 、 $\beta_{12}$  以及两个配合物的化学位移值( $^1\text{H}\delta_{11}$  和  $^1\text{H}\delta_{12}$ ).

$$^1\text{H}\delta_{\text{obs}} = ^1\text{H}\delta_{11} + \frac{1}{\beta_{11}} \left( \frac{^1\text{H}\delta_{\text{DO}} - ^1\text{H}\delta_{\text{obs}}}{[\text{H}_2\text{O}]} \right) \quad (3)$$

$$^1\text{H}\delta_{\text{obs}} = ^1\text{H}\delta_{12} + \frac{1}{2\beta_{12}} \left[ \frac{\beta_{11} (^1\text{H}\delta_{11} - ^1\text{H}\delta_{\text{obs}})}{[\text{DO}]} - \frac{^1\text{H}\delta_{\text{obs}} - ^1\text{H}\delta_{\text{DO}}}{[\text{DO}][\text{H}_2\text{O}]} \right] \quad (4)$$

表 1 DO-水体系中  $^1\text{H}$  和  $^{17}\text{O}$  的化学位移值

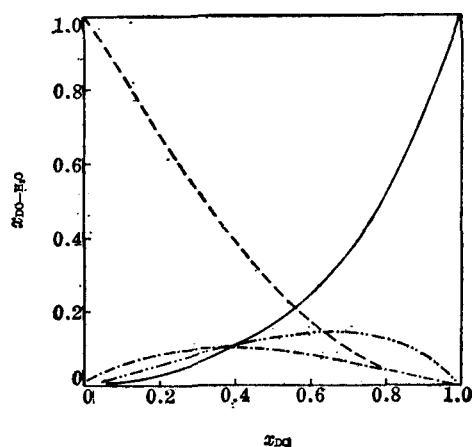
$[\text{H}_2\text{O}]_0$ ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	$[\text{DO}]_0$ ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	$^1\text{H}\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (ppm)		$^{17}\text{O}\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (ppm)		$^1\text{H}\delta_{\text{DO}}$ (ppm)	
		观察值	计算值	观察值	计算值	观察值	计算值
2.78	11.16	3.13	3.32	-12.6	-11.2	3.58	3.58
4.44	10.81	3.41	3.46	-10.7	-10.3	3.59	3.59
5.56	10.51	3.55	3.53	-9.41	-9.55	3.60	3.60
7.78	10.11	3.75	3.70	-8.30	-8.37	3.62	3.62
10.00	9.64	3.87	3.85	-7.40	-7.33		
11.11	9.40	3.94	3.91	-6.80	-6.87		
12.78	9.05	4.02	3.99	-6.20	-6.24	3.64	3.64
15.00	8.58	4.11	4.08	-5.50	-5.52		
16.67	8.23	4.15	4.14	-5.10	-5.05		
18.33	7.87	4.18	4.20	-4.60	-4.63	3.66	3.66
20.56	7.40	4.21	4.26	-4.10	-4.11		
22.22	7.05	4.32	4.31	-3.80	-3.78		
25.00	6.46	4.39	4.37	-3.30	-3.26	3.68	3.68
27.78	5.88	4.45	4.43	-2.90	-2.81	3.69	3.69
33.33	4.70	4.57	4.53	-2.10	-2.04	3.70	3.70
38.89	3.53	4.63	4.61	-1.50	-1.40	3.72	3.73
44.44	2.35	4.70	4.67	-0.90	-0.88	3.73	3.75

\*  $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 、 $[\text{DO}]_0$  分别为  $\text{H}_2\text{O}$  和 DO 的初始浓度。

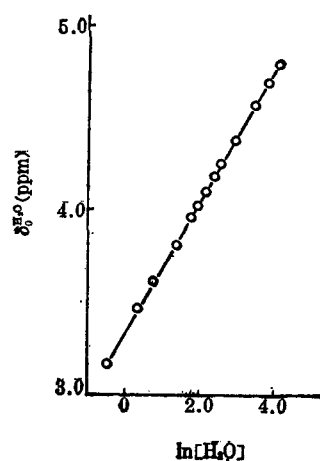
式中,  $^1\text{H}\delta_{\text{obs}}$  为观察值,  $^1\text{H}\delta_{\text{DO}}$  为纯 DO 的  $^1\text{H}$  化学位移值,  $[\text{DO}]$  和  $[\text{H}_2\text{O}]$  为平衡浓度。

从上面估算的四个常数, 经最小二乘法拟合化学位移-浓度曲线, 得到较准确的  $\beta_{11}$ 、 $\beta_{12}$ 、 $^1\text{H}\delta_{11}$  和  $^1\text{H}\delta_{12}$  (表 2)。拟合得到的化学位移值与观察值相符合 (表 1)。用平衡常数算出体系中各组分的摩尔分数 (图 1)。

水  $^1\text{H}$  NMR 在体系中  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{DO}$  与未配位水进行着快交换运动, 其权重平均的化学位移值为:

图 1 DO-水体系中各组分的摩尔分数 ( $x_{\text{DO}-\text{H}_2\text{O}}$ ) 与 DO 的摩尔分数 ( $x_{\text{DO}}$ ) 的关系

$[\text{H}_2\text{O}]$ : ---;  $[\text{DO}]$ : —;  $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DO}]$ : - · - · -;  
 $[\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{DO}]$ : - · · - · -

图 2 DO-水体系中未配位水的  $^1\text{H}$  化学位移与其浓度的关系

$$\delta_{\text{obs}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}]_0} \delta_0^{\text{H}_2\text{O}} + \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DO}]}{[\text{H}_2\text{O}]_0} \delta_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} + \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DO}]}{[\text{H}_2\text{O}]_0} \delta_{\text{H}_2}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

式中,  $[\text{H}_2\text{O}]_0$  为初始浓度,  $\delta_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}}$  和  $\delta_{\text{H}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  为配合物中水的化学位移值,  $\delta_0^{\text{H}_2\text{O}}$  为未配位水的化学位移值。

当用纯水的  $^1\text{H}$  化学位移值代入  $\delta_0^{\text{H}_2\text{O}}$  时, 不能较好地拟合化学位移变化曲线。这是由于在不同浓度下, 未配位水的结构被 DO 破坏的程度不等的原因。式(5)经最小二乘法程序, 改变  $\delta_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}}$  和  $\delta_{\text{H}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  拟合水的  $^1\text{H}$  化学位移值, 当  $\delta_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} = 4.70 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{H}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = 3.00 \text{ ppm}$  时, 未配位水的  $^1\text{H}$  化学位移值与水浓度的对数呈直线关系(图 2)。经过对数直线回归得到:

$$^1\text{H}\delta_0^{\text{H}_2\text{O}} = 3.33 + 0.36 \ln[\text{H}_2\text{O}] \quad (6)$$

回归自由度  $N$  为 11, 相关系数  $r$  为 0.9975。用此式算出的水的  $^1\text{H}$  化学位移值与观察值相符(表 1)。

表 2 DO-水体系中配合物的平衡常数和化学位移值

配 合 物	$\beta_{11}$ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) $^{-1}$	$\beta_{12}$ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) $^{-2}$	$^1\text{H}\delta_{\text{DO}}$ (ppm)	$^1\text{H}\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (ppm)	$^{17}\text{O}\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (ppm)
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DO}$	0.10		3.85	4.70	-14.0
$\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DO}$		0.050	3.60	3.00	-3.00

**水  $^{17}\text{O}$  NMR** 在 DO-水体系中, 随着 DO 浓度的增大, 水的  $^{17}\text{O}$  化学位移移向高场。在低水区, 水的结构破坏程度较大, 单分子水增多。由于单分子水的氧原子电子云密度较大<sup>[7]</sup>, 故水的  $^{17}\text{O}$  化学位移移向高场。用类似处理水的  $^1\text{H}$  化学位移值的方法处理水的  $^{17}\text{O}$  化学位移值, 发现未配位水的  $^{17}\text{O}$  化学位移与其浓度的对数呈直线关系:

$$^{17}\text{O}\delta_0^{\text{H}_2\text{O}} = -10.9 + 2.72 \ln[\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

回归自由度  $N$  为 11, 相关系数为 0.9943。式用(7)拟合水的  $^{17}\text{O}$  化学位移值, 计算值与观察值相符(表 1)。

**未配位水的性质、结构** Frank-Wen<sup>[8]</sup> 的“flickering cluster”模型认为, 水中存在着自身缔合的正常水和单分子水, 它们处在快速交换之中。由于纯水中单分子水含量较小, 可以把纯水看成是正常水( $^1\text{H}\delta_{\text{N}}^{\text{H}_2\text{O}} = 4.78 \text{ ppm}$ ), 而把无限稀释的水看成是单分子水( $^1\text{H}\delta_{\text{F}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1.07 \text{ ppm}$ )<sup>[9]</sup>。水的快交换公式为:

$$^1\text{H}\delta_0^{\text{H}_2\text{O}} = (1 - x_{\text{N}}) ^1\text{H}\delta_{\text{F}}^{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{N}} ^1\text{H}\delta_{\text{N}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

式中  $x_{\text{N}}$  为未配位水中正常水的摩尔分数。用计算的  $x_{\text{N}}$  对未配位水在体系中所占的摩尔分数  $x_{\text{HE}}$  作图(图 3)。发现当  $x_{\text{HE}}$  很小(0.045)时,  $x_{\text{N}}$  仍然很大(0.56)。这表明在低水区未配位水不仅以单分子形式, 而且还以簇的形式存在于体系中。DO 中含有亲水的环氧基和增水的亚甲基, 它不能象金属离子那样钻进水簇中, 而是由环氧插入水簇中破坏水的氢键或与水成键, 环的其它部分仍在簇的外面, 使簇与簇之间形成了许多空隙。从微观上看, 水簇孤立地存在于体系中。

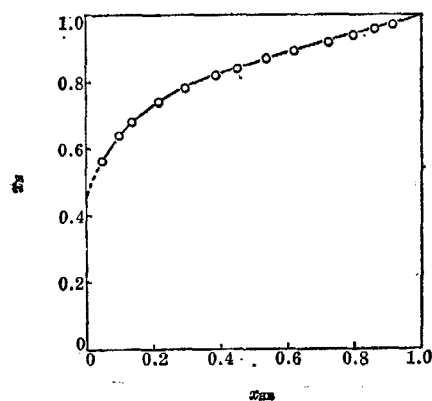


图 3 DO-水体系中  $x_{\text{N}}$  与  $x_{\text{HE}}$  的关系

### 参 考 文 献

- [1] Fratiello, A.; Douglass, D. C., *J. Mol. Spectrosc.*, **1963**, *11*, 465.
- [2] Clemett, C. J., *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 455.
- [3] Clemett, C. J., *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 458.
- [4] Mirti, P.; Zelano, V., *Nouv. J. Chim.*, **1983**, *7*, 381.
- [5] Zelano, V.; Mirti, P., *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **1983**, *138*, 31.
- [6] Давиденко, Н. К.; Бидзия, В. А.; Головова, Л. П., *Кооп. хим.*, **1980**, *6*, 1531.
- [7] Forin, A. E.; Mohammed, Alei, *J. Chem. Phys.*, **1967**, *47*, 4268.
- [8] Frank, H. S.; Wen-yang Wen, *Discuss. Faraday Soc.*, **1957**, *24*, 133.
- [9] 俞 斌, 陈 智, 滕 藤, 沈其丰, 化学学报, **1984**, *42*, 893.

## <sup>1</sup>H and <sup>17</sup>O NMR Study of the Dioxane-Water System

Xue Yi Du You-Ru\*

(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Laboratory  
of Magnetic Resonance and Atomic Physics, Wuhan)

### Abstract

<sup>1</sup>H and <sup>17</sup>O NMR of the dioxane (DO)-water system have been studied. The complex equilibrium constants [ $\beta_{11}=0.10/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\beta_{12}=0.050/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^2$ ] in this system were obtained from the <sup>1</sup>H chemical shift variation of DO with its concentration. With these equilibrium constants, we calculated the equilibrium concentrations of each species in all the samples. The variations of <sup>1</sup>H and <sup>17</sup>O chemical shifts of water were analyzed with the fast exchange method. It is found that <sup>1</sup>H and <sup>17</sup>O chemical shifts of free water in this system is linearly related to the natural logarithm of its concentrations by the following formula:  $^1\text{H}\delta_{\text{H}_2\text{O}}=3.33+0.36\ln[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $^{17}\text{O}\delta_{\text{H}_2\text{O}}=-10.9+2.72\ln[\text{H}_2\text{O}]$ . The degree of structural break of water by DO was evaluated by these formulas.