



# 缔合溶液热力学性质与谱学性质的关联

许映杰<sup>①②</sup>, 姚加<sup>①</sup>, 朱霄<sup>③</sup>, 李浩然<sup>①\*</sup>

① 浙江大学化学系, 杭州 310027

② 绍兴文理学院化学系, 绍兴 312000

③ 曲阜师范大学化学化工学院, 曲阜 273165

\*通讯作者, E-mail: lihr@zju.edu.cn

收稿日期: 2010-05-07; 接受日期: 2010-05-18

**摘要** 缔合溶液具有与理想溶液显著不同的热力学和谱学性质, 对于热力学和谱学的研究, 有助于我们理解缔合溶液的特殊行为. 谱学技术中核磁共振(NMR)、红外(IR)和拉曼(Raman)光谱是研究分子间相互作用和溶液结构等微观性质的有效方法, 谱学已成为分子热力学研究体系“四面体结构”中的第四个顶点. 本文对缔合溶液中热力学(汽液平衡和焓)和谱学(NMR, IR 和 Raman)联系的最新研究进展进行了综述, 着重介绍相关的模型, 如化学缔合模型、局部组成(LC)、格子流体氢键(LFHB)理论以及统计缔合流体理论(SAFT).

**关键词**

热力学性质  
谱学性质  
缔合溶液  
核磁共振  
红外  
拉曼  
汽液平衡  
焓

## 1 引言

分子缔合是由氢键等相互作用引起的一种现象, 由于分子缔合, 溶液的许多性质有别于理想溶液, 如热力学性质和谱学性质. 对缔合溶液的研究一直以来受到重视, 并且还在发展中.

实验、模拟和理论是传统分子热力学研究体系“三角形结构”中的三个顶点<sup>[1]</sup>. 其中, 实验是溶液热力学研究中直接而方便的方法, 至今已积累了大量的实验数据, 如汽液平衡(VLE)、过量焓和过量体积( $V^E$ ), 这些数据可以帮助我们理解缔合溶液的特殊行为和相互作用. 另一方面, 随着谱学技术的快速发展, 核磁共振(NMR)、红外(IR)和拉曼(Raman)等谱学技术已广泛用于分子水平上研究缔合溶液<sup>[2~7]</sup>和离子液体溶液<sup>[8~14]</sup>的分子间作用和溶液结构.

核磁共振技术开始于 1946 年<sup>[15]</sup>, 该技术不仅可以用于分子结构鉴定, 还用于研究缔合行为. 对于缔合体系, 氢键或弱相互作用会改变电荷密度, 从而影

响化学位移. 从这个角度看, 化学位移能够反映缔合行为的微观信息, 所以被广泛用于溶液结构和相互作用的研究<sup>[16~21]</sup>. 红外光谱是记录样品对不同频率红外线吸收的情况<sup>[22, 23]</sup>, 因为吸收频率和强度受体系中分子间相互作用的影响, 而被认为是研究缔合体系微观性质的非常有效的手段<sup>[24~32]</sup>. 拉曼光谱是通过单色激发光照射样品, 分析其散射光谱, 得到分子振动极化的信息, 与红外光谱比较, 拉曼光谱更适用于水溶液<sup>[33~37]</sup>和生物体系<sup>[38, 39]</sup>. 由于谱学能够提供溶液结构和分子间相互作用的重要信息, 已成为当前分子热力学研究体系“四面体结构”中的第四个顶点<sup>[1]</sup>.

因为谱学手段可以在分子水平上探测缔合体系的微观环境, 所以研究不同谱学性质之间联系引起广泛的关注, 并且已经取得了一定的进展. 这些研究显示, 不同的谱学性质可以共同揭示分子间相互作用. 例如, Del Bene 等<sup>[40]</sup>用 *ab initio* 方法研究了氢键复合体系的振动光谱和核磁共振性质, 认为这些谱

学性质告诉了我们相同的事物. Wulf 等<sup>[12]</sup>综合应用理论和实验方法, 研究了咪唑型离子液体的谱学性质. 他们发现红外和核磁共振都反映了氢键引起的电子扰动, 谱学性质提供了复合物的具体信息. 我们对一些水溶液体系建立了核磁共振与振动光谱的联系<sup>[41]</sup>, 结果显示核磁共振与振动光谱都反映了溶液中的局部环境. 以上分析显示, 谱学是定量研究相互作用强度和溶液微观结构的重要方法.

微观性质决定溶液体系的宏观性质, 宏观性质是微观性质的外在表现. 因此, 溶液体系的宏观性质与微观性质之间会有必然的联系. 谱学是研究溶液微观性质的重要手段, 所以建立谱学性质与宏观性质之间的联系是可行的, 而且其可行性已被一些研究所证实<sup>[20, 21]</sup>. 通常建立联系的步骤如下: 首先, 用一些模型描述谱学性质, 得到有物理意义的参数; 然后, 用这些参数预测热力学性质. 为了更好地关联谱学和热力学性质, 不同的模型被用于描述谱学性质, 例如: 化学缔合模型、局部组成(LC)、格子流体氢键(LFHB)理论以及统计缔合流体理论(SAFT).

本文将围绕不同的溶液模型, 简要综述缔合溶液中热力学(汽液平衡和焓)和谱学(NMR, IR 和 Raman)联系的最新研究进展.

## 2 溶液模型

### 2.1 化学缔合模型(chemical association model)

对于缔合溶液, 化学缔合模型是基于假设存在某些缔合体而提出的. 1953 年, Gutowsky 和 Saika<sup>[42]</sup>首先用核磁共振研究了二元缔合体系的热力学性质, 他们提出  $^1\text{H}$  NMR 化学位移的表达式如下:

$$\delta_{i,\text{obs}} = \delta^{\text{free}} x^{\text{free}} + \delta^{\text{complexed}} x^{\text{complexed}} \quad (1)$$

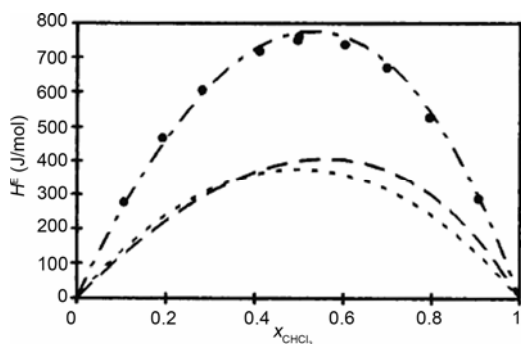
式中  $\delta_{i,\text{obs}}$  是表观化学位移,  $\delta^{\text{free}}$  是自由质子的化学位移,  $\delta^{\text{complexed}}$  是缔合质子的化学位移,  $x^{\text{free}}$  是平衡时自由质子的摩尔分数,  $x^{\text{complexed}}$  是平衡时缔合质子的摩尔分数. 虽然  $x^{\text{free}}$  和  $x^{\text{complexed}}$  不能直接从实验测得, 但引入平衡常数( $K_c$ )可以解决这个问题. 这样, 核磁共振与热力学性质可以通过平衡常数建立桥梁, 缔合平衡的焓和熵可以通过 Van't Hoff 方程计算:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{RT} \quad (2)$$

基于以上假设, 人们提出了许多化学缔合模型来关联随着组成而改变的化学位移, 例如, 连续线性缔合模型(CLAM)<sup>[43]</sup>, 含环状三缔体的线性缔合模型(LACT)<sup>[44]</sup>, 三缔体模型(T)<sup>[45]</sup>, 可变平衡常数的缔合模型(AVEC)<sup>[46]</sup>, 1-2- $\infty$ 模型<sup>[47]</sup>, 1-2模型<sup>[48, 49]</sup>, 理想缔合模型<sup>[50]</sup>, 以及无热缔合模型<sup>[20]</sup>等. 利用  $^1\text{H}$  NMR 化学位移得到的缔合平衡常数, 可以计算热力学性质.

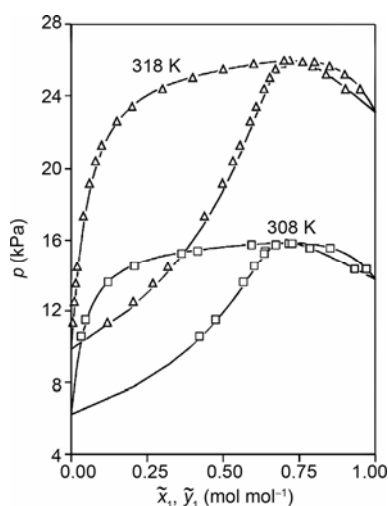
我们<sup>[51, 52]</sup>用核磁共振的化学缔合模型结合量化计算研究了  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)- $\text{H}_2\text{O}$  和  $N$ -甲基乙酰胺(NMA)- $\text{H}_2\text{O}$  体系的热力学性质, 得到了缔合平衡常数以及相应的  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ . 另外, 用密度泛函理论(DFT)计算得到的主要缔合体的  $\Delta H^\circ$  与用化学缔合模型计算得到的结果能够很好地吻合. Karachewski 等<sup>[46]</sup>用 AVEC 模型描述了醇-烃体系的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移, 并成功预测了液液平衡、汽液平衡和过量焓, 该模型的特点是溶液中各物种的形成概率不同, 而只用了一个从 NMR 得到的相互作用参数以及一个从无限稀释活度系数得到的物理相互作用参数. Tkadlecová 等<sup>[21, 50]</sup>用理想缔合模型和无热缔合模型来描述在多种惰性溶剂中, 卤代烷-醚和卤代烷-四氢呋喃等体系的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移, 假设只形成 1:1 氢键复合物, 计算了缔合平衡的平衡常数和标准焓. 结果表明, 对于不同惰性溶剂中的缔合平衡, 理想缔合模型得到的平衡常数差别较大, 用无热缔合模型则明显减小了这种差异. 他们还用  $^1\text{H}$  NMR 和化学缔合模型研究了甲醇-氯仿和卤代烃体系, 发现四缔体模型可以使 NMR 和热力学函数较好地吻合, 而用连续缔合模型则不能做到<sup>[20]</sup>. Choi 等<sup>[53]</sup>使用 1:1 缔合模型关联氯仿-有机溶剂(如正己烷、丙酮等)体系的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移, 关联参数用于预测过量体积和过量焓(图 1).

红外光谱也广泛应用于氢键研究<sup>[1]</sup>. 振动吸收峰型能提供缔合行为的定性信息, 例如, Thiel<sup>[54]</sup>首先研究了低温下的红外光谱, 发现甲醇中存在单体、环状二缔体、环状三缔体和线性高聚体. 另一方面, 化学缔合模型结合红外光谱可以定量计算平衡常数和过量性质. Hong 和 Hu<sup>[55, 56]</sup>用红外光谱研究了伯醇在三种溶剂(苯、正己烷和环己烷)中的缔合行为, 红外

图1 氯仿/环己烷体系过量焓的预测结果<sup>[53]</sup>

频率用 1-2-4 缔合模型关联, 得到了缔合常数和缔合焓, 并计算了汽液平衡. Asprion 和 Hasse 等<sup>[29-31]</sup>发展了描述氢键热力学性质的物理化学模型, 在模型的化学部分, 从红外数据得到参数, 描述缔合行为; 在模型的物理部分, 从无限稀释活度系数得到 UNIQUAC 参数. 他们计算了醇(甲醇、乙醇、正丁醇、正己醇)-四氯化碳、甲苯、正己烷、环己烷等体系的汽液平衡、活度系数和过量焓, 获得了较为理想的预测结果(图 2). 这个方法把溶液的非理想性分离为物理和化学的贡献, 发展了更强预测功能的 UNIQUAC 缔合模型.

综上, 利用化学缔合模型, 可以建立体系热力学与谱学性质之间的联系. 但是该模型具有一定的不足之处, 就是模型的普适性不好<sup>[57]</sup>, 不同的缔合体系要用不同的模型; 另外, 由于模型的简化中用了许多假设, 所以很难精确描述实际状态.

图2 乙醇/甲苯体系汽液平衡的预测结果<sup>[30]</sup>

## 2.2 局部组成模型(local composition model)

局部组成模型最早由 Wilson<sup>[58]</sup>提出, 之后许多著名的热力学方程: 如 Wilson 方程<sup>[58]</sup>, NRTL 方程<sup>[59]</sup>和 UNIQUAC 方程<sup>[60]</sup>建立起来, 并成功地用于关联和预测热力学性质. 基于 Wilson 的局部组成理论, 我们提出了一个简单的半经验物理局部组成模型, 把溶液中所有的非理想性归结于非特异的物理相互作用, 并用于研究混合物的 <sup>1</sup>H NMR 化学位移<sup>[61]</sup>, 模型表示如下:

$$\delta_{i,cal} = \delta_i^0 \Phi_{ii} + \delta_i^\infty \Phi_{ij} \quad (3)$$

式中  $\Phi_{ii}$  和  $\Phi_{ij}$  分别是在分子  $i$  周围的分子  $i$  和  $j$  的局部体积分数.  $\delta_i^0$  和  $\delta_i^\infty$  分别是分子  $i$  的纯物质和无限稀释状态下的化学位移, 他们的定义如下: 对于二元体系中分子  $i$  ( $i=1$  或  $2$ ), 当其周围全部是相同的分子, 则化学位移就与纯物质一致, 表示为  $\delta_i^0$ ; 当其周围全部是另一种分子, 则化学位移就与无限稀释状态一致, 表示为  $\delta_i^\infty$ , 通常由化学位移数据外推到浓度为 0 处得到. 由二元溶液的局部组成概念<sup>[58]</sup>, 我们定义:

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp[-(g_{ij} - g_{ii})/RT] \quad (4)$$

则局部体积分数可以表达为:

$$\Phi_{ii} = \frac{x_i}{x_i + A_{ij}x_j} \quad (5)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{A_{ij}x_j}{x_i + A_{ij}x_j} \quad (6)$$

由方程(3)~(6), 就建立了 <sup>1</sup>H NMR 化学位移与浓度的关系. 这个模型进行了以下两个工作的检验: (1)关联体系 <sup>1</sup>H NMR 化学位移随浓度的变化关系; (2)预测温度对体系 <sup>1</sup>H NMR 化学位移的影响. 检验结果令人满意, 同时得到了具有明确物理意义的模型参数 ( $g_{ij} - g_{ii}$ ). 另外, 对 <sup>1</sup>H NMR 化学位移和黏度数据同时关联也取得了比较好的结果<sup>[62]</sup>.

Wilson 局部组成模型主要应用于关联二元和多元体系的汽液平衡数据, 基于 <sup>1</sup>H NMR 化学位移的局部组成模型是否也可以关联汽液平衡数据? 人们提出过许多方法用于预测汽液平衡, 其中用无限稀释

活度系数是一个传统方法, 需要二元混合物的两个无限稀释活度系数来预测. 但是, 对一些特殊体系, 不容易同时获得两个无限稀释活度系数, 所以从关联  $^1\text{H}$  NMR 化学位移得到的  $(g_{ij} - g_{ii})$  参数引起了我们的注意. 我们课题组<sup>[63]</sup>用  $^1\text{H}$  NMR 化学位移数据结合无限稀释活度系数预测了醇-烃体系的汽液平衡, 其中  $(g_{ij} - g_{ii})$  参数从关联化学位移得到, 用来计算  $A_{ij}$ , 而  $A_{ji}$  可以由下式得到:

$$\ln \gamma_i^\infty = -\ln A_{ji} + 1 - A_{ij} \quad (7)$$

混合物的活度系数可以通过  $A_{ij}$  和  $A_{ji}$  计算得到:

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + A_{ji}x_j) + \beta x_j \quad (8)$$

$$\beta = \frac{A_{ji}}{x_i + A_{ji}x_j} - \frac{A_{ij}}{x_j + A_{ij}x_i} \quad (9)$$

最后由下式计算蒸汽压:

$$p = x_i \gamma_i p_i^S + x_j \gamma_j p_j^S \quad (10)$$

结果显示这个方法可以有效地预测醇-烃体系的汽液平衡(图 3). 这个方法对于不容易同时获得两个无限稀释活度系数的体系, 提供了一种得到汽液平衡数据的新途径. 我们还用同样的思路对醇-正己烷、醇-环己烷和醇-苯体系的黏度进行了成功的预测<sup>[64]</sup>.

局部组成模型还扩展到其他谱学性质(如红外和拉曼光谱)的研究, 对于 C-H 振动频率可以用局部组成表示为<sup>[65, 66]</sup>:

$$\nu_{i,\text{cal}} = \nu_i^0 \Phi_{ii} + \nu_i^\infty \Phi_{ij} \quad (11)$$

其中  $\nu_i^0, \nu_i^\infty, \nu_{i,\text{cal}}$  是 C-H 振动的波数, 分别代表纯物质、

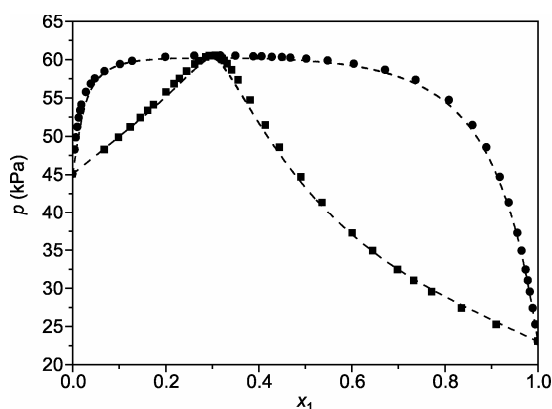


图 3 乙醇/正己烷体系汽液平衡的预测结果<sup>[63]</sup>

无限稀释状态和体系的计算值,  $\Phi_{ii}$  和  $\Phi_{ij}$  的定义如公式(3)~(6). 同样, 通过谱学数据可以得到能量参数  $(g_{ij} - g_{ii})$ , 再按照公式(7)~(10)计算汽液平衡. 我们用红外和拉曼光谱数据, 对一些水溶液体系的汽液平衡进行了成功的预测(图 4), 这也表明振动谱学与热力学性质也有相关性<sup>[65, 66]</sup>.

基于局部组成和双流体概念, 我们还提出了另一种半经验模型, 能够关联包含自缔合和交叉缔合的溶液  $^1\text{H}$  NMR 化学位移<sup>[67]</sup>, 同时模型可以很好预测温度对混合物化学位移的影响.

总之, 利用局部组成模型, 可以建立谱学与热力学性质的联系, 我们的工作正说明了这一点.

## 2.3 格子流体氢键理论(lattice fluid hydrogen bonding theory)

格子流体氢键(LFHB)理论通过处理氢键的分布情况<sup>[68-70]</sup>, 计算缔合流体的热力学性质, 如  $H^E$  和  $V^E$ . 该理论需要一些氢键参数, 例如, 从红外光谱获得氢键能, 可以用于计算 LFHB 模型中氢键度, 以及蒸汽压、密度等宏观性质<sup>[71, 72]</sup>. Veytsman<sup>[73]</sup>和 Sear<sup>[74]</sup>改进了 LFHB 理论, 用于处理氢键协同体系.

基于 LFHB 理论, 我们<sup>[75]</sup>计算了氢键程度  $x_{\text{hb}}$  来关联混合物的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移, 其中假设化学位移的观测值来源于氢键质子( $\delta_{\text{hb}}$ )与非氢键质子( $\delta_{\text{f}}$ )的化学位移, 表达式如下:

$$\delta_{\text{obs}} = x_{\text{f}} \delta_{\text{f}} + x_{\text{hb}} \delta_{\text{hb}} \quad (12)$$

这里  $x_{\text{f}}$  和  $x_{\text{hb}}$  分别代表氢键质子与非氢键质子的摩尔

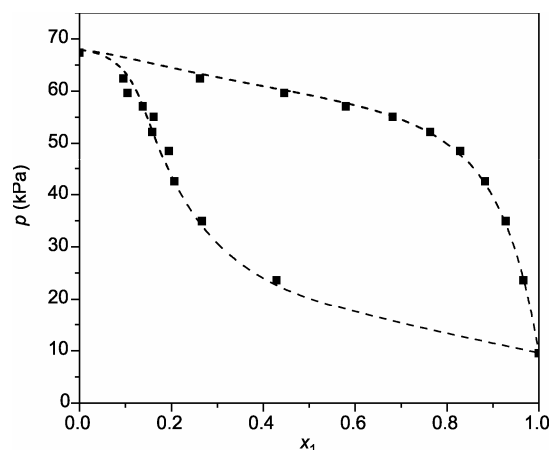


图 4 水/丙酮体系汽液平衡的预测结果<sup>[66]</sup>

分数. 我们用 LFHB 理论关联了许多缔合体系的化学位移, 还研究了氢键协同效应的影响, 对于甲醇或乙醇-惰性溶剂体系, 考虑氢键协同效应可以得到更好的结果<sup>[76]</sup>.

Gupta<sup>[77]</sup> 用含氢键协同的格子流体状态方程描述了醇类体系的红外光谱, 得到的协同参数与 *ab initio* 计算很好地吻合, 二级氢键的平衡常数是一级氢键的 10 倍. 考虑氢键协同, 大大改进了对于醇类体系的汽液平衡的预测(图 5).

## 2.4 统计缔合流体理论(statistical associating fluid theory)

统计缔合流体理论(SAFT)是由 Chaman<sup>[78]</sup>和 Huang<sup>[79]</sup> 等发展起来的状态方程, 它不仅用于缔合和非缔合体系, 还能用于大分子体系的热力学研究. 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( $\sigma_i$ )的球形链节组成的链状分子, 链节间的色散作用参数为  $\varepsilon_i/k$ .  $\varepsilon_i$  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:  $\varepsilon_i^{AB}/k$ 、 $k_i^{AB}$ , 即组份  $i$  分子的缔合相互作用能和缔合相互作用体积. 这种理论一般可以通过分子模拟来检验, 或者按照需要来改进<sup>[80]</sup>.

使用 SAFT 理论的理想模型参数, 我们<sup>[81, 82]</sup>提出了描述  $^1\text{H}$  NMR 化学位移的新模型, 关联醇-酰胺(DMF、NMA)体系和水-酰胺(DMF、NMA)体系, 计算氢键的摩尔分数以及不同环境下的羟基质子的化

学位移. 在醇-酰胺(DMF、NMA)体系和水-酰胺(DMF、NMA)体系中, 我们认为醇羟基上的氢既可参与自缔, 又可与组分 2 上的缔合位形成交叉缔, 于是就存在三种缔合状态: 自缔, 交叉缔和不缔, 那么其化学位移可以描述如下:

$$\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{a1}}x_{\text{a1}} + \delta_{\text{a2}}x_{\text{a2}} + \delta_{\text{free}}x_{\text{free}} \quad (13)$$

式中  $\delta_{\text{free}}$  与  $x_{\text{free}}$  分别表示没有形成缔合的羟基氢特征化学位移和摩尔分数;  $\delta_{\text{a1}}$  与  $x_{\text{a1}}$  表示形成了自缔的羟基氢特征化学位移和摩尔分数;  $\delta_{\text{a2}}$  与  $x_{\text{a2}}$  则表示形成了交叉缔的羟基氢特征化学位移和摩尔分数. 其中,  $x_{\text{a1}}$ ,  $x_{\text{a2}}$  和  $x_{\text{free}}$  可以通过 SAFT 纯物质参数获得, 并将它们的值代入方程(13)中, 即可得到缔合溶液中羟基氢化学位移的计算值  $\delta_{\text{H(cal)}}$ . 而羟基氢化学位移的实验值为  $\delta_{\text{H(exp)}}$ , 定义目标函数  $F = \sum_n (\delta_{\text{H(exp)}} - \delta_{\text{H(cal)}})^2$ , 采用最小二乘法回归, 即可得到羟基氢在不同缔合状态下的特征化学位移  $\delta_{\text{a1}}$ ,  $\delta_{\text{a2}}$  和  $\delta_{\text{free}}$ .

虽然该模型能够较好地描述醇-酰胺和水-酰胺等缔合体系, 但是模型本身还有一些缺点: 如为了处理缔合体系的化学位移, 必须假设化学位移仅与质子的缔合状态有关, 而与分子中的其他原子无关, 这样对于一些复杂的体系, 会引入很多人为假设的缔合状态, 不利于数据处理. 同时引入过多的假设也使得该模型很难用于同时描述体系的谱学性质和热力学性质.

## 3 结论

缔合溶液中的分子间相互作用引起许多缔合形式, 又因为宏观性质反映微观状态, 所以, 在宏观上表现出一些特殊行为. 也就是说, 我们能够通过宏观现象探测微观信息. 谱学作为一种方便、精确和直接的方法, 应用于很多领域. 本文对缔合溶液中热力学(汽液平衡和焓)和谱学(NMR, IR 和 Raman)联系的最新研究进展进行了综述, 从文献中看到缔合溶液的一些热力学性质可以通过谱学性质结合模型来预测. 建立谱学与热力学性质之间的联系, 不仅可以帮助我们理解分子间相互作用和溶液结构, 还提供了一种新的获得热力学数据的方法.

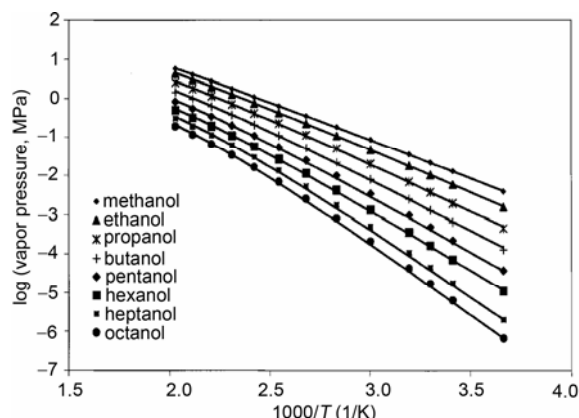


图 5 醇蒸汽压的预测结果<sup>[77]</sup>

虽然在谱学与热力学性质之间的关联已取得了一些进展, 还有一些问题需要改进和解决. 例如: 如何建立谱学和热力学的直接相互预测; 如何把 2D-IR

等更先进的技术应用于热力学性质的预测. 如果谱学与热力学性质能更有效地关联, 将带给我们更多的方便.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金 (20773109 和 20873121) 和浙江省自然科学基金 (Y4090453)资助资助, 特此致谢.

## 参考文献

---

- 1 Johnston KP, Meredith JC, Harrison KL. Spectroscopy: The fourth vertex on the molecular thermodynamics tetrahedron. *Fluid Phase Equilib*, 1996, 116: 385—394
- 2 Mizuno K, Miyashita Y, Shindo Y, Ogawa H. NMR and FT-IR studies of hydrogen bonds in ethanol-water mixtures. *J Phys Chem*, 1995, 99: 3225—3228
- 3 Mizuno K, Imafuji S, Ochi T, Ohta T, Maeda S. Hydration of the CH groups in dimethyl sulfoxide probed by NMR and IR. *J Phys Chem*, 2000, 104: 11001—11005
- 4 Mizuno K, Kimura Y, Morichika H, Nishimura Y, Shimada S, Maeda S, Imafuji S, Ochi T. Hydrophobic hydration of tert-butyl alcohol probed by NMR and IR. *J Mol Liq*, 2000, 85: 139—152
- 5 Scheiner S, Kar T. Spectroscopic and structural signature of the CH—O hydrogen bond. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 11854—11860
- 6 Naoki M, Seki T. Hydrogen-bond configuration in hydrogen-bond solutions. 1. Alcohol/alcohol solutions. *Fluid Phase Equilib*, 2009, 281: 172—185
- 7 Maiwald M, Fischer HH, Ott M, Peschla R, Kuhnert C, Kreiter CG., Maurer G., Hasse H. Quantitative NMR Spectroscopy of complex liquid mixtures: Methods and results for chemical equilibria in formaldehyde-water-methanol at temperatures up to 383 K. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 259—266
- 8 Zhu X, Wang Y, Li H. The structural organization in aqueous solutions of ionic liquids. *AIChE J*, 2009, 55: 198—205
- 9 Zhang L, Xu Z, Wang Y, Li H. Prediction of the solvation and structural properties of ionic liquids in water by two-dimensional correlation spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6411—6419
- 10 Zhang L, Wang Y, Xu Z, Li H. Comparison of the blue-shifted C-D stretching vibrations for DMSO-d<sub>6</sub> in imidazolium-based room temperature ionic liquids and in water. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5978—5984
- 11 Gao Y, Zhang L, Wang Y, Li H. Probing electron density of H-bonding between cation-anion of imidazolium-based ionic liquids with different anions by vibrational spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2828—2833
- 12 Wulf A, Fumino K, Michalik D, Ludwig R. IR and NMR properties of ionic liquids: Do they tell us the same thing? *Chemphyschem*, 2007, 8: 2265—2269
- 13 Bardow A, Kriesten E, Voda MA, Casanova F, Blumich B, Marquardt W. Prediction of multicomponent mutual diffusion in liquids: Model discrimination using NMR data. *Fluid Phase Equilib*, 2009, 278: 27—35
- 14 Xu Y, Yan G, Zhang L, Jia Y, Wang C, Li H. Microscopic structures of the ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water probed by the relative chemical shift. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1—5
- 15 Purcell EM, Torrey HC, Pound RV. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys Rev*, 1946, 69: 37—38
- 16 Zhang R, Li H, Lei Y, Han S. Different weak C—H···O contacts in *N*-methylacetamide-water system: Molecular dynamics simulations and NMR experimental study. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 12596—12601
- 17 Zhang R, Li H, Lei Y, Han S. All-atom molecular dynamic simulations and relative NMR spectra study of weak C—H···O contacts in amide—water systems. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 7482—7487
- 18 Liang W, Li H, Lei Y, Han S. Transport properties of acetone aqueous solutions: molecular dynamics simulation and NMR studies. *J Mol Struct-Theochem*, 2004, 686:109—113
- 19 Deng D, Li H, Liu D, Han S. Cation- $\pi$  interaction between the aromatic organic counterion and DTAB micelle in mixed solvents. *Chin J Chem*, 2004, 22: 1123—1127
- 20 Tkadlecová M, Dohnal V, Costas M. <sup>1</sup>H NMR and thermodynamic study of self-association and complex formation equilibria by hydrogen bonding. Methanol with chloroform or halothane. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 1479—1486
- 21 Dohnal V, Tkadlecová M. A simple relation between <sup>1</sup>H NMR data and mixing enthalpy for systems with complex formation by hydrogen

- bonding. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 12307—12310
- 22 Akiyama M, Torii H. Cooperative effect in hydrogen bonding of *N*-methylacetamide in carbon tetrachloride solution confirmed by NMR and IR spectroscopies. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, 56: 137—144
- 23 Wartewig S, Neubert RHH. Pharmaceutical applications of Mid-IR and Raman spectroscopy. *Adv Drug Deliv Rev*, 2005, 57: 1144—1170
- 24 Zhang R, Li H, Lei Y, Han S. Structures and interactions in *N*-methylacetamide-water mixtures studied by IR spectra and density functional theory. *J Mol Struct*, 2004, 693: 17—25
- 25 Xu Z, Li H, Wang C, Wu T, Han S. Is the blue shift of CH group in *N,N*-dimethylformamide-water mixture mainly caused by C-H $\cdots$ O interaction? *Chem Phys Lett*, 2004, 394: 405—409
- 26 Xu Z, Li H, Wang C, Pan H, Han S. The methyl C-H blue shift in DMF-water mixtures probed by two-dimensional FT-IR spectroscopy. *J Chem Phys*, 2006, 124: 244502
- 27 Xu Z, Li H, Wang C. Can the blue shift of C-H stretching modes of unactivated C group be the indicator of weak C-H $\cdots$ O hydrogen bond? *ChemPhysChem*, 2006, 7: 2460—2463
- 28 Xu J, Sun X, Lu W, Shao H. Study of hydrogen bond association of alcohol molecules in alkanes by IR quantitative analysis. *Acta Phys Chim Sin*, 1992, 8: 58—63
- 29 Aspiron N, Hasse H, Maurer G. Application of IR-spectroscopy in thermodynamic investigations of associating solutions. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 205: 195—214
- 30 Aspiron N, Hasse H, Maurer G. Thermodynamic and IR spectroscopic studies of solutions with simultaneous association and salvation. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 208: 23—51
- 31 Aspiron N, Hasse H, Maurer G. FT-IR spectroscopic investigations of hydrogen bonding in alcohol-hydrocarbon solutions. *Fluid Phase Equilib*, 2001, 186: 1—25
- 32 Sakota K, Shimazaki Y, Sekiya H. Formation of a dual hydrogen bond in the N-H $\cdots$ C=O moiety in the indole-(*N*-methylacetamid)<sub>1</sub> cluster revealed by IR-dip spectroscopy with natural bond orbital analysis. *J Chem Phys*, 2009, 130: 231105
- 33 Shiratori Y, Taniguchi Y. Raman study on conformational equilibria of fluoroacetone in aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A*, 2000, 56: 1693—1701
- 34 Tassaing T. A vibrational spectroscopic study of water confined in benzene from ambient conditions up to high temperature and pressure. *Vib Spectrosc*, 2000, 24: 15—28
- 35 Kamogawa K, Kitagawa T. Raman difference spectroscopy of the carbon-hydrogen stretching vibrations: frequency shifts and excess quantities for acetone/water and acetonitrile/water solutions. *J Phys Chem*, 1986, 90: 1077—1081
- 36 Kamogawa K, Kitagawa T. Solute/solvent and solvent/solvent interactions in methanol solutions: quantitative separation by Raman difference spectroscopy. *J Phys Chem*, 1985, 89: 1531—1537
- 37 Kamogawa K, Kitagawa T. Evidence for direct intermolecular interaction as an origin of the hydration shifts of the C-H stretching vibrations: 1,4-dioxane/water system. *Chem Phys Lett*, 1991, 179: 271—276
- 38 Tinti A, Tugnoli V, Tosi M R, Casarini D. Spectroscopic characterization of cyclic GMP in dimethylsulfoxide and water solutions. *J Mol Struct*, 2001, 565-566: 247—252
- 39 Branca C, Magazu S, Maisano G, Migliardo P, Tettamanti E. Anomalous translational diffusive processes in hydrogen-bonded systems investigated by ultrasonic technique, Raman scattering and NMR. *Physica B*, 2000, 291: 180—189
- 40 Del Bene JE, Jordan MJT. Vibrational spectroscopic and NMR properties of hydrogen-bonded complexes: Do they tell us the same thing? *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 4794—4797
- 41 Zhu X, Yao J, Li H, Han S. Prediction among different spectroscopic properties for aqueous systems. *J Chem Phys*, 2009, 124: 244501-1-5
- 42 Gutowsky HS, Saika A. Dissociation, chemical exchange, and the proton magnetic resonance in some aqueous electrolytes. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1688—1694
- 43 Kretschmer CB, Wiebe R. Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures. *J Chem Phys*, 1954, 22: 1697—1701
- 44 Saunders M, Hyne JB. Study of hydrogen bonding in systems of hydroxylic compounds in carbon tetrachloride through the use of NMR. *J Chem Phys*, 1958, 29: 1319—1323
- 45 Tucker EE, Becker ED. Alcohol association Studies. II. Vapor pressure, 220-MHz proton magnetic resonance, and infrared investigation of tert-butyl alcohol association in hexadecane. *J Chem Phys*, 1973, 77: 1783—1795
- 46 Karachewski AM, Howell WJ, Eckert CA. Development of the AVEC model for associating mixtures using NMR spectroscopy. *AIChE J*, 1991, 37: 65—73
- 47 Purcell JM, Susi H, Cavanaugh JR. A nuclear magnetic resonance study of hydrogen bonding of  $\delta$ -valerolactam. *Can J Chem*, 1969, 47:

- 3655—3660
- 48 Chen JS, Shiao JC. Graphic method for the determination of the complex NMR shift and equilibrium constant for a hetero-association accompanying a self-association. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1994, 90: 429—433
- 49 Chen JS. NMR Study of  $\epsilon$ -caprolactam in various solvents: graphical determination of monomer shift, dimer shift and dimerization constant from the dilution shift data. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1994, 90: 717—720
- 50 Tkadlecová M, Havlíček J, Dohnal V. Association between halothane and oxygenated solvents by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *Can J Chem*, 1995, 73: 1406—1411
- 51 Zhang R, Li H, Lei Y, Han S.  $^1\text{H}$  NMR studies on complex NMA- $\text{H}_2\text{O}$  association system. *Acta Chim Sin*, 2004, 62: 667—673
- 52 Lei Y, Li H, Zhu L, Han S.  $^1\text{H}$  NMR studies of DMF- $\text{H}_2\text{O}$  association system. *Acta Chim Sin*, 2002, 60: 1747—1753
- 53 Choi K, Tedder DW. Molecular interactions in chloroform-diluent mixtures. *AIChE J*, 1997, 43: 196—211
- 54 Thiel MV, Becker ED, Pimentel GC. Infrared studies of hydrogen bonding of methanol by the matrix isolation technique. *J Chem Phys*, 1957, 27: 95—99
- 55 Hong J, Han C, Hu Y. Molecular thermodynamics for alcohol-hydrocarbon systems ( I ) association constants of alcohols from infrared spectra. *J Chem Ind Eng*, 1993, 44: 1—9
- 56 Hong J, Han C, Hu Y. Molecular thermodynamics for alcohol-hydrocarbon systems ( II ) application of 1-2-4 model for VLE studying. *J Chem Ind Eng*, 1993, 44: 10—18
- 57 Eckert CA, Mcniel MM, Scott BA, Halas LA. NMR measurements of chemical theory equilibrium-constants for hydrogen-bonded solutions. *AIChE J*, 1986, 32: 820—828
- 58 Wilson GM. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 127—130
- 59 Renon H, Prausnitz JM. Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures. *AIChE J*, 1968, 14: 135—144
- 60 Abrams DS, Prausnitz JM. Statistical thermodynamica of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J*, 1975, 21: 116—128
- 61 Deng D, Li H, Yao J, Han S. Simple local composition model for  $^1\text{H}$  NMR chemical shift of mixtures. *Chem Phys Lett*, 2003, 376: 125—129
- 62 Deng D, Li H, Liu D, Han S. Simultaneous correlation of viscosity and  $^1\text{H}$  NMR chemical shift data. *Acta Phys-Chim Sin*, 2002, 18: 657—660
- 63 Xu Y, Li H, Wang C, Ma L, Han S. Prediction of vapor-liquid equilibria of alcohol-hydrocarbon systems by  $^1\text{H}$  NMR and activity coefficient at infinite dilution. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 408—415
- 64 Xu Y, Li H, Wang C, Han S. Prediction of viscosity of alcohol + hydrocarbon systems by  $^1\text{H}$  NMR and activity coefficients at infinite dilution. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 3621—3627
- 65 Zhu X, Yao J, Li H, Han S. Prediction of vapor-liquid equilibrium data from C-H band shift of IR spectra in some binary systems. *Chin J Chem Eng*, 2007, 15: 97—101
- 66 Ma L, Li H, Wang C, Xu Y, Han S. Prediction of vapor-liquid equilibria data from c-h band shift of Raman spectra and activity coefficients at infinite dilution in some aqueous systems. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 6883—6887
- 67 Xu Y, Wang C, Li H, Han S. Correlation of  $^1\text{H}$  NMR chemical shift for associated systems by local composition model and two-liquid theory. *J Chem Ind Eng*, 2006, 57: 2021—2026
- 68 Panayiotou C, Sanchez I C. Hydrogen bonding in fluids: An equation-of-state approach. *J Phys Chem*, 1991, 95: 10090—10097
- 69 Veytsman BA. Are lattice models valid for fluids with hydrogen-bonds. *J Phys Chem*, 1990, 94: 8499—8500
- 70 Sanchez IC, Lacombe RH. Elementary molecular theory of classical fluids-pure fluids. *J Phys Chem*, 1976, 80: 2352—2362
- 71 Gupta RB, Johnston KP. Lattice fluid hydrogen-bonding model with a local segment density. *Fluid Phase Equilib*, 1994, 99: 135—151
- 72 Gupta RB, Panayiotou CG, Sanchez IC, Johnston KP. Theory of hydrogen-bonding in supercritical fluids. *AIChE J*, 1992, 38: 1243—1253
- 73 Veytsman BA. Thermodynamics of hydrogen-bonded fluids: Effects of bond cooperativity. *J Phys Chem*, 1993, 97: 7144—7146
- 74 Sear RP, Jackson G. Thermodynamic perturbation theory for association with bond cooperativity. *J Chem Phys*, 1996, 105: 1113—1120
- 75 Lan R, Li H, Han S. Correlation of  $^1\text{H}$  NMR chemical shift for alcohol /inert solvent mixtures by LFHB model. *Acta Phys Chim Sin*, 2005, 21: 1295—1298
- 76 Lan R, Li H, Han S. DFT and thermodynamic studies on hydrogen bond cooperativity and its effects on the  $^1\text{H}$  NMR correlation. *Acta Chim Sin*, 2005, 63: 1288—1292
- 77 Muthukumaran P, Brinkley RL, Gupta RB. Lattice-fluid equation of state with hydrogen-bond cooperativity. *AIChE J*, 2002, 48: 386—392
- 78 Chapman WG, Gibbons KE, Jackson G, Radosz M. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilib*,

1989, 52: 31—38

- 79 Huang S, Radosz M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind Eng Chem Res*, 1990, 29: 2284—2294
- 80 Muller EA, Gubbins KE. Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 2193—2211
- 81 Xu B, Li H, Wang C, Han S. Correlation of  $^1\text{H}$  NMR for alcohol/DMF systems based on SAFT. *Acta Phys -Chim Sin*, 2003, 19: 1059—1063
- 82 Xu B, Li H, Wang C, Xu Y, Han S. Correlation of  $^1\text{H}$  NMR chemical shift for aqueous solutions by statistical associating fluid theory association model. *Chin J Chem Eng*, 2005, 13: 280—284

## Relationships between the spectroscopic properties and thermodynamic properties of associated solution

XU YingJie<sup>1,2</sup>, YAO Jia<sup>1</sup>, ZHU Xiao<sup>3</sup> & LI HaoRan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China

<sup>3</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China

**Abstract:** The macroscopic properties of associated solution systems reveal particularity in comparison with the ideal solution, such as thermodynamic properties and spectroscopic properties. The study on thermodynamic properties and spectroscopic properties can help us to understand special behavior of associated solutions. Spectroscopic technology including NMR, IR and Raman is an effective method to investigate the microscopic properties such as intermolecular interactions and solution structure which has become the fourth vertex on the molecular thermodynamics tetrahedron. As a result, spectroscopy can be regarded as a tool to study thermodynamics of solution system, and there may be some relationships between the spectroscopic properties and thermodynamic properties. In this paper, the recent progress in the studies of the spectroscopic properties of associated solution, as well as the relationships between the spectroscopic properties (NMR, IR and Raman) and thermodynamic properties (vapor-liquid equilibria and enthalpy) are introduced and reviewed. The various models which are present to describe the spectroscopic properties and relate to the thermodynamic properties, such as chemical association model, local composition (LC) model, the lattice fluid hydrogen bonding (LFHB) theory and the statistical associating fluid theory (SAFT) are also discussed.

**Keywords:** thermodynamic properties, spectroscopic properties, associated solution,  $^1\text{H}$  NMR, IR, Raman, VLE, enthalpy