

研究报告

# 焓-熵补偿在芳香化合物位置 异构体保留机理研究中的应用\*

谢修银\* 吴采樱\*\*

(武汉大学化学系 武汉 430072)

提 要 系统地研究了二氯苯等 6 种芳香化合物在 PSO-11-18C6 等 9 支冠醚聚硅氧烷和 OV-1701, Carbowax-20M 毛细管色谱柱上分离过程的热力学参数。利用超热力学方法,考察了这些芳香化合物及其异构体在各种色谱柱上分离过程的焓-熵补偿现象。论述了各种冠醚固定液对芳香化合物的保留机理以及取代基在苯环上位置的变化对溶质与冠醚固定液之间的相互作用参数的影响。

关键词 芳香化合物,位置异构体,焓-熵补偿,保留机理

分类号 O658/O642

## 1 前言

焓-熵补偿作为一种超热力学的函数关系已被大量应用于不同过程和反应平衡的作用机理研究<sup>[1]</sup>,可将其归结为实验测定的一系列相关过程的焓( $H$ )和熵( $S$ )之间的线性关系,即当一系列类似的反应(或过程)遵从相同的机理时,

$$\Delta H = \beta \Delta S + \alpha \quad (1)$$

将式(1)代入到热力学基本函数关系式中得到

$$\Delta G = \Delta H (1 - \beta/T) + \alpha T/\beta = \Delta S (\beta - T) + \alpha \quad (2)$$

当  $T$  等于  $\beta$  时,  $\Delta G$  对所有反应(或过程)均相同,即  $\Delta H$  和  $\Delta S$  完全补偿,  $\beta$  称之为补偿温度,由此可以说明存在焓-熵补偿的一系列反应(或过程)由单一机理支配,具有相同补偿温度的所有相关反应(或过程)经由相同的机理进行。应用这一原理在色谱系统对疏水相互作用为主的反相液相色谱过程<sup>[2]</sup>和气相色谱中的同系物分离机理<sup>[3]</sup>(以色散力为主)进行了成功的研究,提出了在溶质与固定相的相互作用中有一种作用参数占主导地位时的单一机理模型,各种系列物质在这些色谱过程中的分离是由起主要作用的参数的大小决定的。

近几年来,已对冠醚聚硅氧烷类固定液进行了系统的研究,发现这类固定液适用于各种类型物质的分离,特别是对异构体具有很强的识别能力,文献

[4~7]的作者结合色谱过程的热力学函数和保留特征,对各种芳香化合物异构体在这些固定液上的保留机理进行了研究,指出冠醚固定液对位置异构体的保留是由多种作用参数(如色散力、偶极定向力、诱导力及氢键等)共同起作用的,同时冠醚环腔内的高电子云密度、环腔大小与溶质分子的匹配程度等因素在色谱保留过程中也起着非常重要的作用。但是,在这些作用参数中有没有一种参数在异构体的分离中起主导作用呢?本文借助超热力学方法对 6 种芳香化合物的位置异构体在 9 种冠醚固定液上的焓-熵补偿关系进行了考察,对溶质与固定液之间的各种作用参数、空间位阻效应等在异构体分离中所起的作用等作了进一步的研究,对以往的研究结果提供了新的辅证。

## 2 实验部分

本文所研究的二氯苯等 6 种芳香化合物及其异构体在各色谱柱上分离的热力学参数( $\Delta H$  和  $\Delta S$ )来源于文献[4~7]。为了排除实验中的偶然误差所产生的焓-熵补偿假象,按 Krug<sup>[8]</sup>所述方法,计算了各化合物在实验调和平均温度下的自由能  $\Delta G_{T_h}$  值。

$$\Delta G = \Delta H - T_h \Delta S \quad (3)$$

$$1/T_h = [\sum (1/T_i)]/n \quad (4)$$

式中  $T_h$  为调和平均温度,  $T_i$  为实验温度,  $n$  为实验次数。计算结果由表 1 给出。

\* 国家自然科学基金资助课题

\*\* 湖北荆州师范专科学校访问学者

\*\*\* 通讯联系人

本文收稿日期:1997-01-10,修回日期:1997-04-07

表 1 调和平均温度下的吉布斯自由能  $\Delta G_{T_h}$  (kJ/mol)Table 1 Gibbs free energy ( $\Delta G_{T_h}$ ) at the harmonic mean temperature (kJ/mol)

化合物 Compound		色谱柱 Column*										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
二氯苯 Dichloro- benzene	<i>m</i> -	16.89	15.99	16.28	17.82	16.85	18.65	20.80	19.40	18.74	17.76	19.40
	<i>p</i> -	17.17	16.24	16.95	18.11	17.20	18.97	19.90	18.47	17.82	17.96	19.87
	<i>o</i> -	17.72	16.94	16.10	18.66	17.94	19.80	20.08	19.04	18.07	18.58	20.59
甲酚 Cresol	<i>o</i> -	15.67	16.05	15.68	16.57	16.27	17.80	17.08	18.87	a	a	23.58
	<i>p</i> -	16.52	17.03	16.73	17.35	17.33	18.67	17.88	18.90	a	16.22	23.43
	<i>m</i> -	16.63	17.14	16.60	17.44	17.47	18.86	17.75	19.85	a	15.66	22.48
硝基氯苯 Nitrochloro- benzene	<i>m</i> -	20.15	19.13	19.04	21.21	21.17	23.45	23.14	21.73	21.27	20.73	24.14
	<i>p</i> -	20.45	19.43	19.31	21.52	22.15	23.89	23.52	22.17	21.64	20.94	24.68
	<i>o</i> -	20.83	20.03	19.78	21.79	21.65	24.42	23.79	22.74	22.13	21.45	25.59
二硝基苯 Dinitro- benzene	<i>o</i> -	21.68	21.20	19.42	22.71	23.97	26.20	25.42	23.93	22.88	22.16	27.47
	<i>m</i> -	22.00	21.60	20.29	23.05	24.27	26.52	25.68	24.16	23.22	22.62	27.67
	<i>p</i> -	22.90	22.93	21.17	23.83	25.39	27.42	26.32	25.47	24.33	23.60	29.99
硝基甲苯 Nitrotoluene	<i>o</i> -	18.08	16.89	16.49	19.31	19.04	24.31	23.96	22.90	22.13	19.19	22.32
	<i>m</i> -	19.02	17.78	17.57	20.15	20.06	23.34	23.34	21.88	21.22	19.90	22.98
	<i>p</i> -	19.48	18.30	18.08	20.56	20.62	23.81	23.68	22.33	21.00	20.38	23.52
二硝基甲苯 Dinitrotoluene	2, 6-	22.12	20.93	20.21	22.95	24.44	26.02	25.65	23.61	23.30	22.95	a
	2, 5-	22.93	21.64	21.03	23.82	25.00	27.15	26.63	24.49	24.09	23.66	a
	2, 4-	23.61	22.50	21.86	24.67	25.82	28.18	27.66	24.54	24.78	24.45	a
	3, 5-	23.91	22.71	22.16	25.00	26.11	28.44	27.87	24.68	24.96	24.81	a
	3, 4-	25.15	24.37	24.80	25.98	27.64	19.11	19.36	17.23	17.36	26.11	a
	2, 3-	a	a	a	a	a	20.39	20.51	18.32	18.26	a	a

\* 柱 (Column): 1. PSO-11-18C6, 2. PUAC-11-18C6, 3. PUAC-11-15C5, 4. PUTC-11-15C5, 5. PSOB-3-18C6,

6. PSO-DB-3-15C5, 7. PSO-DTB-3-15C5, 8. PDATEG, 9. PDADEG, 10. OV-1701, 11. Carbowax-20M.

a: 缺数据 (No data).

### 3 结果和讨论

将各种芳香化合物及其异构体在各固定液上分离时的  $\Delta H$  和  $\Delta G_{T_h}$  回归分析, 我们发现:

(1) 在所有固定液上的所有化合物之间、同一固定液上所有化合物之间、不同固定液上的同一化合物之间以及各化合物相同位置异构体在同一固定液上分离时都没有焓-熵补偿。这一现象说明了这些固定液对不同取代基的芳香化合物及其异构体的分离是由多种作用参数决定的。在同一种固定液上, 芳香化合物取代基的种类、性质、大小、位置及其数目等不同时, 各种参数在其色谱保留过程中所起的作用各不一样; 而对于同一种化合物, 不同固定液结构的差异, 特别是冠醚分子的结构, 如杂原子的种类、冠环大小等不同时, 各种作用参数所起的作用也不一样。因此, 冠醚固定液对芳香化合物及其异构体的分离具有多重保留机理, 此结论与文献 [4~7] 得出的结论完全一致。

(2) 在同一支色谱柱上, 同一化合物的异构体之

间的焓-熵补偿现象, 有些可以明显的观察到, 有些却不能。表 2 列出了各色谱柱上 6 组芳香化合物异构体间的补偿情况和按  $K_{rug}$  的 ANOVA 法<sup>[8]</sup> 所求得的补偿温度  $\beta$ 。由于二元取代芳烃的数目较少, 我们认为仅在  $\Delta H - \Delta G_{T_h}$  的线性相关系数  $r$  大于 0.99 时才有补偿。

从表 2 中可以看到: 由于各种化合物的异构体之间取代基结构不同, 因而在各色谱柱上的补偿情况也不同, 其中硝基甲苯和二氯苯在所有柱上均没有补偿 (二氯苯在 PSO-11-18C6 柱上例外), 说明各色谱柱对这两种化合物的异构体的分离不是由单一机理控制的, 对硝基甲苯而言, 这可能是由于两个取代基的定位效应不同且体积都较大, 构型的变化不仅改变了溶质分子的极性, 同时取代基的位阻效应也发生了变化, 使其色谱保留过程中作用参数的变化极为复杂; 而二氯苯取代基的半径小, 价电子云密度大, 在其色谱保留过程中, 取代基的电子云与冠醚分子的电子云发生排斥, 各色谱柱对二氯苯异构体的分离是由这种排斥力和偶极定向力共同起作用

表 2 ANOVA 法对 6 组芳香化合物异构体在单支色谱柱上的焓-熵补偿考察结果(补偿温度  $\beta$ )<sup>\*</sup>Table 2 ANOVA results for detection of compensation effect (compensation temperature  $\beta$ )<sup>\*</sup>

for six groups of aromatic isomers on single chromatographic column

色谱柱	二氯苯	甲酚	硝基氯苯	二硝基苯	硝基甲苯	二硝基甲苯
Column	Dichlorobenzene	Cresol	Nitrochlorobenzene	Dinitrobenzene	Nitrotoluene	Dinitrotoluene
PSO-11-18C6	1237	1325	998	806	N	1493
PUAC-11-18C6	N	1575	N	1435	N	1231
PUAC-11-15C5	N	N	N	993	N	N
PUTC-11-15C5	N	772	N	N	N	2055
PSOB-3-18C6	N	N	1567	N	N	N
PSO-DB-3-15C5	N	N	886	N	N	816
PSO-DTB-3-15C5	N	660	N	N	N	831
PDATEG	N	N	N	N	N	N
PDADEG	N	—	N	N	N	743
OV-1701	N	—	N	1253	N	1298
Carbow ax-20M	N	N	999	870	N	—

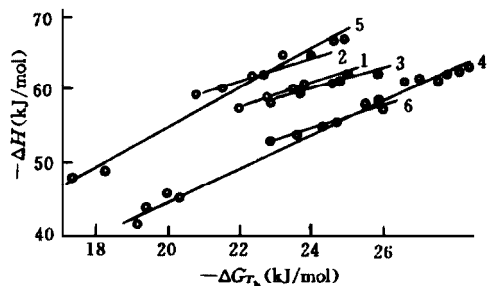
\*  $r > 0.99$  时有补偿(compensation is declared real only when the correlation coefficient of  $\Delta H$  vs  $\Delta G_{T_h}$   $r > 0.99$ ).

N: 无补偿(no compensation), —: 缺数据(no data).

的, 溶质构型的变化对这两种作用参数都有影响。二硝基苯、硝基氯苯和甲酚的异构体在有些色谱柱上有补偿, 在有些色谱柱上的补偿却不明显。对于二硝基苯, 由于分子中含有两个强吸电子取代基, 在极性固定液上的色谱保留主要由偶极定向力起作用, 因此在各种麦氏常数中表征偶极定向作用力大小的复合常数  $U'$  最大的几支冠醚柱(如 PSO-11-18C6, PUAC-11-18C6, PUAC-11-15C5 以及 OV-1701 和 Carbow ax-20M) 上其异构体之间存在焓-熵补偿。但由于取代基体积较大, 因此在冠环较小的苯并冠醚和开链冠醚柱上, 二硝基苯的异构体之间没有补偿。与二硝基苯不同, 硝基氯苯两个取代基的体积相差较大, 且 C1 原子有形成氢键的能力, 各种固定液对硝基氯苯保留的机理更加复杂, 因此在大多数色谱柱上其异构体之间没有补偿。甲酚与各种固定液之间主要靠氢键起作用, 在几支冠醚环较大、电子云密度集中的冠醚固定液上其异构体之间有补偿, 而在 Carbow ax-20M 和几支开链冠醚柱上, 异构体间  $\Delta H$  与  $\Delta G_{T_h}$  的线性相关系数也大于 0.98, 说明在氢键力起主要作用时这些固定液对甲酚异构体的分离是由单一机理支配的。二硝基甲苯(DNT) 取代基数目多, 分子体积大, 溶质分子与固定液作用时的位阻效应更加明显。冠醚固定液对 DNT 异构体的分离一般是在溶质分子与冠醚分子相适应的前提下, 即焓控条件下的偶极定向力起作用, 所以在大多数色谱柱上可以看到其异构体之间的补偿现象。而在 OV-1701 固定液中, 具有亲电子效应的氟丙基位于聚硅

氧烷侧链上, 对 DNT 位置异构体也存在分子间的适应性, 因此在 OV-1701 上, DNT 异构体间也有补偿。图 1 给出了 DNT 异构体在各种色谱柱上的补偿图。

图 1 中各直线的斜率不尽相同, 说明不同固定液对 DNT 异构体的保留也不完全相同, 这些差异主要是由于不同的冠醚固定液的冠环大小、杂原子以及环内电子云的对称性等不同时, 它们对 DNT 构型的适应性有较大的差别。在冠醚结构和形状完全相同的两支双苯并冠醚柱上, 可以看到 DNT 异构体的焓-熵补偿现象, 线性相关系数  $r = 0.9965$ , 它们对 DNT 异构体具有相同的保留机理(补偿温度  $\beta$  接近, 见表 2)。

图 1 DNT 异构体在各种固定相上的  $\Delta H$ - $\Delta G_{T_h}$  关系图Fig. 1 The plot of  $\Delta H$  vs  $\Delta G_{T_h}$  for the isomers of DNT on different stationary phases

1. PSO-11-18C6, 2. PUAC-11-18C6, 3. PUTC-11-15C5, 4. PSO-DB-3-15C5, PSO-DTB-3-15C5, 5. PDATEG, 6. OV-1701.

冠醚固定液对芳香化合物位置异构体的保留规律不仅决定于各种作用参数的种类及大小(能量因素),更主要决定于溶质与冠醚相互作用时分子间的匹配程度(空间效应)。芳香化合物取代基位置的变化对其在冠醚固定液上的保留机理的影响归纳起来有:

① 溶质与冠醚分子间的相互作用中没有一种参数是主要的,有两种或多种作用参数在异构体的分离中同时起作用,它们随芳香化合物的结构和性质以及冠醚分子的结构的不同都有较大的变化。冠醚固定液对这类芳香化合物位置异构体的分离具有多重保留机理。

② 芳香化合物与冠醚分子间的相互作用参数中只有一种是主要的,取代基位置的变化只是影响这种作用参数的大小。构型不同时其它作用参数不发生变化或变化很小,对异构体的分离不起主导作用。可以认为冠醚固定液对这类芳香化合物异构体的分

离由单一机理支配,存在焓-熵补偿现象。

## 参 考 文 献

- 1 Boots H M J, Bokx P K. *J Phys Chem*, 1989; 93: 8240, 8243
- 2 Melander W, Campbell D E, Horvath C. *J Chromatogr*, 1978; 158: 215
- 3 Li J J, Carr P W. *J Chromatogr*, 1994; 670: 105
- 4 Wu C Y, Cheng J S, Zeng Z R. *Chromatographia*, 1993; 35: 33
- 5 Li L, Wu C Y, Cai L S *et al.* *J Chromatogr*, 1993; 653: 354
- 6 Cai L S, Wu C Y, Han H M *et al.* *J Microcol Sep*, 1995; 7: 137
- 7 吴采樱,胡振波,程劲松等. *高等学校化学学报*, 1994; 15: 211
- 8 Krug R R, Hunter W G, Grieger R A. *J Phys Chem*, 1976; 80: 2335, 2341

# The Use of Enthalpy-Entropy Compensation in the Study of Retention Mechanism of Aromatic Positional Isomers

Xie Xiuyin and Wu Caiying

(Chemistry Department of Wuhan University, Wuhan, 430072)

**Abstract** In this paper, the thermodynamic parameters of the separation process of six groups of aromatic positional isomers on nine crown ether polysiloxane, OV-1701 and Carbowax-20M capillary chromatographic columns have been investigated systematically. The Gibbs free energies for every compound at harmonic mean temperature, calculated were given. The enthalpy-entropy compensation effect of these chromatographic process was examined by using of Krug's ANOVA method. In the light of the axiom of extrathermodynamic relationship, the retention mechanisms of these aromatic compounds on each crown ether stationary phase have been expounded. We come to conclusion that, as a whole, the separation of various aromatic isomers on crown ether stationary phase is governed by multiple retention mechanisms, but the separation of some groups of aromatic isomer on the same crown ether phase can be led to single interaction mechanism since the phenomena of enthalpy-entropy compensation is observed. It may be that a kind of interaction parameter, which varies with the configuration of solutes, plays the main role in retention process of these isomers.

**Key words** aromatic compound, positional isomer, enthalpy-entropy compensation, retention mechanism