氢键簇生长的反应动力学和统计力学理论*

王海军** 巴信武 赵 敏
(河北大学化学系, 保定 071002)

摘要 分析氢键的形成机理与缩聚反应在统计意义下的相似性, 以 A_aD_d 型氢键体系为例, 分别应用反应动力学方法和统计力学理论研究了氢键簇的生长过程. 两种方法给出的结果一致, 由此说明, 高分子反应统计力学理论可以用来研究氢键体系. 然后, 给出了 A_aD_d 型氢键体系中质子给体和受体官能团的反应程度与体系 Gibbs 自由能等热力学量之间的解析表达式. 进一步预言一些氢键体系可以发生溶胶-凝胶相转变现象, 并给出可以描述相变过程的广义标度律.

关键词 氢键簇 反应动力学 溶胶-凝胶相变 广义标度律

氢键, 作为静电力和 van der Waals 弱相互作用的共同表现形式, 现已引起人们的普遍关注. 这是因为氢键在生物、化学、物理、分子和晶体工程中都起着非常重要的作用[1]. 如氢键对细胞中的 DNA, RNA 链及蛋白质和酶的动力学过程、生物机体的能量和电子转移等一系列物理化学过程都有着决定性的影响. 其作用在化学中表现的更为广泛. 例如由于氢键的作用, 导致水、氢氟酸和甲醇等物质的熔点、沸点和介电性质等物理化学性质较其同系物都有很大不同. 特别是某些高分子之间由于氢键的作用可以发生相分离、微相分离和体积相变等现象. 此外, 超分子设计以及某些分子的自组装等现象都与氢键密切相关.

目前, 国际上对于氢键的研究日益丰富. 在理论上, 研究人员主要通过分子动力学模拟、Monte Carlo 模拟、从头算、半经验计算、密度泛函等方法对小的氢键簇合物进行研究, 给出相应的几何结构和电子结构, 从而预测其性质. 而从统计理论角度研究氢键液体或氢键溶液性质方面的工作起步较晚, 自 1990 年以来, Panayiotou[2]和 Veytsman[3] 及其合作者所提出的氢键格子流体模型(LFHB). 在实验方面, 研究人员主要通过核磁共振和红外光谱技术、X 射线和中子衍射等实验手段来表征氢键簇的结构, 研究氢键对溶液的流动性、介电性质、沸点和溶点等物理化学性质的影响, 并探索和应用其相关性质.

随着对氢键研究的不断深入, 人们已经意识到氢键在生理过程、材料科学和其他领域中的重要作用. 氢键的各种作用必须通过氢键簇合物或氢键网络来得以实现, 因此研究氢键簇的结构和性能的关系以及在一定条件下氢键体系中氢键数量的多少和氢键簇的大小、考察氢键形成的条件、探索和揭示其在各个领域内的重要作用等已经成为研究氢键体系的重要内容. 本文分析氢键的形成机理与缩聚反应在统计意义下的相似性, 然后应用动力学理论和热可逆

2001-08-27 收稿, 2001-11-12 收修改稿
* 国家自然科学基金(批准号: 20174008)、教育部骨干教师计划、河北省自然科学基金(批准号: 298126, 201072)和河北省博士基金资助项目
** E-mail: whj@mail.hbu.edu.cn

凝胶化理论研究 A_aD_d 型氢键体系中氢键簇的数量分布函数，给出质子给体和受体的反应程度与体系热力学量间的解析表达式. 预言一些氢键体系可以发生溶胶-凝胶相转变现象，进一步给出相变临界点附近的氢键簇的 k 次矩和 k 次回转半径所满足广义标度律.

1 氢键簇的形成和缩聚反应的相似性

氢键是氢原子在 2 个电负性较高的原子间通过静电相互作用和 van der Waals 相互作用所形成的一种弱键. 一些极性液体和气体以及晶体中常常存在氢键二聚体和多聚体，甚至形成链状结构和网络结构，并影响体系本身的物理化学性质. 通常，质子受体 A(acceptor)和质子给体 D(donor)间的氢键可以表示为 D─H⋯A. 如果一个分子中含有多个质子给体，而另一个分子中有很多质子受体，则当两类分子混合时，由于氢键的作用可使得分子能够联接起来进而形成各种尺寸的氢键簇和网络结构. 常见的情况是一个分子中同时含有质子给体和受体. 例如水分子，氟化氢以及醇类分子都属于这类分子.

分析氢键的形成过程和缩聚反应的反应机理，可以发现氢键的形成和缩聚反应过程两者在统计意义下极为相似，具体地表现为:

(ⅰ) 氢键的形成需要质子给体和受体两类官能团，而缩聚反应也需要两类不同的官能团缩和而成，例如氨基和羧基的反应;

(ⅱ) 分子间由于氢键的存在而联接形成具有多分散性的氢键簇，而在缩聚反应体系中，高分子聚合物的尺寸也存在一定的分布，两者的分布都使得反应体系的熵值最大化;

(ⅲ) 对于氢键而言，最重要的特征是其对温度和压力等外部条件的依赖性,这些条件决定了氢键的平衡尺寸分布. 这一点正像缩聚反应体系的高分子的尺寸分布由热力学量控制一样.

这些相似之处表明两者的生长机理在统计意义上讲是相同的. 但与缩聚反应过程中有小分子生成不同，氢键形成时没有小分子形成，这也导致了两者在反应动力学上的差别. 此外，氢键具有方向性，而缩聚反应一般是无规的. 既然氢键簇的生长机理与缩聚反应过程在统计意义下如此相似，因此研究缩聚反应理论方法也同样适用于研究氢键簇的形成. 本文以 A_aD_d 型氢键体系为研究对象，利用动力学和统计力学两种不同的方法对体系进行讨论. 结果显示，两者给出的结果相互一致，由此表明，高分子反应统计理论可以用来描述氢键簇的生长过程. 所谓的 A_aD_d 指的是一个分子中同时含有 a 个质子受体 A 和 d 个质子给体 D. 按此分类，则水分子属于 A_2D_2 体系，而氢氟酸则属于 AD 体系. 为讨论方便，本文令 p_a 和 p_d 表示两类官能团的在某一时刻的平衡反应程度，n 为体系中分子的摩尔数，N_0 是 Avogadro 常数. 下面我们分别利用统计理论和动力学理论对 A_aD_d 型的氢键体系进行研究.

2 氢键簇形成的统计理论

氢键的形成和缩聚反应在统计意义下具有相似性，因此可以利用高分子反应统计理论研究氢键体系的性质. 高分子固化过程的统计力学研究始于 Flory 和 Stockmayer[4,5] 开创性的研究工作. 随后出现了 Gordon[6]的概率产生函数方法，Miller 和 Macosko[7]的全概率方法等[8,9]. 国内的相关研究工作由唐敖庆和江元生开展起来[10]，并不断发展完善成为富有特色的溶胶-凝胶分配理论[11~14]. 这些统计力学模型[4~14]都直接或间接地采用了在有限尺寸的高分子中没有内环化反应发生，同类官能团具有相同的反应活性以及官能团的反应活性与尺寸无关等假设.

对于 A_aD_d 型氢键体系, 应用高分子反应统计理论, 可以通过很多方法[10,14]来得到反应体系的数量分布函数. 本文直接给出体系中 *m*-聚体的数目 p_m, 即氢键簇的数量分布函数为

$$P_m = anN_0C_m(a,d)p_d^{m-1}(1-p_a)^{am-m+1}(1-p_d)^{dm-m+1}, \tag{1}$$

式中 $C_m(a, d)$是一个与 *m*, *a* 和 *d* 有关的组合因子, 它包含了体系中所有 *m*-聚体的构型统计问题, 为简单起见, 本文我们略去其一般表达式. 由此出发, 像研究缩聚反应过程一样, 可以得到氢键簇的数均、重均和 *Z*-均分子量分布和回转半径等物理量.

因为氢键的形成受外部的物理条件影响很大, 因此讨论氢键体系的反应程度和热力学量之间的关系有着重要意义. 一旦获得这些关系, 就可以通过控制氢键体系的外部条件来控制氢键簇的尺寸分布和数量多少, 进而达到控制氢键体系其他性质的目的. 对于温度为 *T*、压强为 *P* 的反应体系而言, 氢键簇形成过程的 Gibbs 自由能的变化ΔG 为

$$\Delta G(T,P) = \Delta H(P) - k_{\mathrm{B}}T\Delta S(P), \tag{2}$$

其中ΔH 和ΔS 分别表示聚合反应的焓变和熵变, k_{B} 为 Boltzman 常数. 在 A_aD_d 型氢键体系中, 氢键的形成过程可以用下面方程所表示:

$$m\text{-mer} + l\text{-mer} \rightleftharpoons (m+l)\text{-mer}, \tag{3}$$

该方程描述了一个 *m*-聚体和一个 *l*-聚体缩聚生成一个(*m* + *l*)-聚体的过程. 若令 *K* 为反应平衡常数, 则当反应达到平衡后, 根据反应动力学理论可得

$$\frac{P_a}{n(1-p_a)(1-p_d)d} = \frac{p_d}{n(1-p_a)(1-p_d)a} = \exp\left[-\frac{\Delta G}{k_{\mathrm{B}}T}\right] = K, \tag{4}$$

上式由关系式 $\dfrac{anp_a}{an(1-p_a)dn(1-p_d)} = \dfrac{bnp_d}{an(1-p_a)dn(1-p_d)} = K$ 导出, 其中分母项表示反应体系某一时刻未发生反应的 A 官能团和 D 官能团的浓度的乘积, 而分子项表示氢键的浓度. 方程(4)实际上给出了质子给体和受体间形成氢键的概率. 利用配比关系式 $ap_a = dp_d$, 进一步由(4)式可以给出平衡时反应程度与反应体系的热力学量之间的解析表达式, 即

$$p_d = \frac{ap_a}{d} = \frac{1}{2d}\left[(a+d) + \frac{1}{Kn} - \sqrt{\left[(d-a)+\frac{1}{Kn}\right]^2 + \frac{4a}{Kn}}\right], \tag{5}$$

该方程表示质子给体和受体的反应程度与反应体系的 Gibbs 自由能, 焓变和熵变等热力学量的关系, 其可使物理量的表示更为简洁. 现以 A_aD_d 型氢键体系中氢键簇的二次回转半径 $\left\langle R^2\right\rangle_2$ 为例, 简略讨论其与热力学量的关系. 该体系的氢键簇的二次回转半径 $\left\langle R^2\right\rangle_2$ 的表达式为[14]

$$\left\langle R^2\right\rangle_2 = \frac{b_0^2p_d(N_0n)^2}{a(1-p_a)(1-p_d)B^2}[(a-1)(1-p_ap_d)+B][(d-1)(1-p_ap_d)+B], \tag{6}$$

其中 b_0 表示平均键长, *B* 的形式为

$$B = (1-ap_a)(1-dp_d) - (a-1)(d-1)p_ap_d, \tag{7}$$

经过运算后, 可将其利用平衡常数重新表示为

$$\left\langle R^2\right\rangle_2 = \frac{nb_0^2N_0^2p_ap_d}{KB^2}. \tag{8}$$

显然, 其形式更为简洁.

3 氢键簇生长的反应动力学理论

本节讨论氢键形成的动力学理论. 设方程(3)所表示的反应过程的正反应和逆反应的速度常数分别为 k_+和 k_-, 注意到, 当平衡时若质子受体的反应程度为 p_a时, 氢键体系中的氢键的浓度为 anp_a. 因为反应速度 R 可用 A 官能团或 D 官能团的消耗来表示, 因此有

$$R=-an\left[\frac{d(1-p_a)}{dt}\right]=k_+adn^2(1-p_a)(1-p_d)-ank_-p_a, \tag{9}$$

利用反应体系的平衡常数 K 和正逆反应速度常数的关系, 即 $K = k_+/k_-$, 然后将(9)式变形并进行积分可得

$$p_a=\frac{2Knd}{Kn(a+d)+1+\Delta\mathrm{cth}(wt)}, \tag{10}$$

式中函数 cth(x)为双曲函数, 定义为 $\mathrm{cth}(x)=\dfrac{\exp(x)+\exp(-x)}{\exp(x)-\exp(-x)}$, 且

$$w=\frac{k_+\Delta}{2K},\ \Delta=\sqrt{[Kn(d-a)+1]^2+4nKa}, \tag{11}$$

(10)式给出了反应程度与反应平衡常数、浓度、官能团数和时间等量的解析表达式. 从中可以看出, 当 t 为 0 时, 反应程度 p_a 为 0, 而 t 当很大时(此种情况对应的是反应达到完全平衡时的状态), 反应程度为 $p_a=\dfrac{2Knd}{Kn(a+d)+1+\Delta}$, 直接计算可以发现该结果与前面统计力学所给出的(5)式完全一致. 此外, 若将(9)式改写为如下形式:

$$\frac{1}{k_+}\frac{dp}{dt}=\left[n(1-p_a)(1-p_d)d-\frac{p_a}{K}\right], \tag{12}$$

并注意到当反应达到平衡时, 反应程度不再随时间的变化而变化, 则从上式出发, 可以再次得到前面由统计理论所给出的方程(4).

另外, 可由统计理论给出的数量分布函数 P_m来确定氢键体系的平衡常数和反应程度的关系. 因为反应动力学理论中不考虑生成物的构型统计问题, 因此当略去数量分布函数中的组合因子, 由方程(3)可得

$$K=\frac{[P_{m+l}]}{[P_m][P_l]}=\frac{p_d}{an(1-p_d)(1-p_d)}, \tag{13}$$

此处[P_m]表示氢键体系中 m-聚体的摩尔浓度. 上式与动力学理论给出的结果一致. 由此说明, 高分子反应统计力学理论可用来研究对氢键体系的相关性质.

4 氢键体系中的几何相变和广义标度律

在一些氢键液体或溶液中, 通常会形成三维氢键网络. 因此预言可以形成网络结构的氢键体系, 并指出在何种外部条件下氢键网络会形成, 自然成为一个有趣的问题. 实际上, 这些问题可通过统计理论和动力学理论给出很好的预言. 从本质上讲, 氢键体系中分子通过氢键联接成网络结构与高分子固化反应中的溶胶-凝胶相转变统属渗流相变, 是一种几何相变. 这也是两个体系的又一个相似之处. 几何相变与通常的气-液-固相变完全不同, 后者是标准的

热力学相变, 涉及物态的变化, 伴随有相变潜热, 而几何相变并不如此. 众所周知, 广义标度律是描述相变的强有力的工具[15], 因此欲证明氢键体系中存在相转变, 则应给出可描述这种相变的物理量的标度指数以及它们所满足的广义标度律.

对本文所讨论的 A_aD_d 型的氢键体系, 与固化反应中的溶胶–凝胶相转变类比, 可将氢键体系中网络结构的形成叫做“凝胶化现象”. 当相变发生时, 体系中形成了宏观的网络结构, 相应的重均分子量也变得很大. 利用高分子统计理论计算氢键簇的重均分子量, 当重均分子量发散时可以得到质子受体和给体的临界反应程度 $(p_a)_c$ 和 $(p_d)_c$ 如下:

$$(p_a)_c = r(p_d)_c = \sqrt{r}\left[\sqrt{ad} + \sqrt{(a-1)(d-1)}\right]^{-1}, \tag{14}$$

其中 $r = d/a$, 是两种官能团的配比. 进一步以该式为出发点计算可知, 对于 $a = 1$ 或 $d = 1$ 的氢键体系, 这种几何相变不能发生. 这样的氢键体系中只能形成链状分子, 单环分子或者支化的氢键簇, 而不能形成网络结构. 只有当体系同时满足 $a \geqslant 2$ 和 $d \geqslant 2$ 的条件时, 这种几何相变才可能发生. 值得注意的是, 因为温度、压力、浓度、焓变和熵变等热力学量决定着氢键形成的平衡常数的大小, 这使得一些体系的反应程度在一定条件下并不能达到上面给出的临界值, 此时这类相变也同样不能发生.

对于可发生几何相变的氢键体系, 为给出描述相变过程的广义标度律, 需定义氢键簇的 k 次矩 M_k 和 k 次回转半径 $\left\langle R^2 \right\rangle_k$ 如下[12~14]:

$$M_k = \sum_{m=1} m^k P_m, \qquad (k = 0,1,2,\cdots), \tag{15}$$

$$\left\langle R^2 \right\rangle_k = \sum_{m=1} \left\langle R_m^2 \right\rangle m^k P_m, \qquad (k = 0,1,2,\cdots), \tag{16}$$

在(16)式中 $\left\langle R_m^2 \right\rangle$ 是一个由氢键联接形成的 m-聚体的均方回转半径. 然后利用凝胶点附近分布函数的渐近表示式, 采取与高分子固化反应中研究溶胶–凝胶相转变相同的方法[12,13,16], 可得氢键簇的 k 次矩和 k 次回转半径所满足的广义标度律如下:

$$k+1-\tau = \sigma\gamma_k, \quad \tau - 2 = \beta; \qquad (k = 2,3,\cdots), \tag{17}$$

$$k+1+\rho-\tau = \sigma\delta_k, \qquad (k = 2,3,\cdots), \tag{18}$$

其中 $\tau = \frac{5}{2}$, $\sigma = \frac{1}{2}$, $\beta = 1$, $\gamma_k = 2k-3$, $\delta_k = 2k-2$, $\rho = \frac{1}{2}$, 分别是氢键簇的渐近分布、广义典型尺度、凝胶分数、k 次矩、k 次回转半径和均方回转半径的临界指数. 由于篇幅所限, 本文不再给出具体计算过程.

5　水: 一个 A_2D_2 氢键系统的实例

水分子间可以通过 O─H···O 氢键联接形成链状和网状分子, 因此使得水的物理化学性质有很大的改变. 目前, 水也是被研究的最为广泛的氢键体系. 按照本文符号, 水应属于 A_2D_2 体系, 在此体系中质子给体和受体的平衡反应程度相等. 在确定的外部条件下, 体系的平衡常数为定值, 所以质子给体和受体的平衡反应程度可以表示为

$$p = \left(1+\frac{1}{4nK}\right) - \sqrt{\left(1+\frac{1}{4nK}\right)^2 - 1}, \tag{19}$$

对该体系而言，反应体系的相变点，即官能团的临界反应程度由(14)式计算为 $p_c = \frac{1}{3}$. 所以水中欲发生溶胶-凝胶相转变，则要求 $p \geqslant p_c$，由此可以导出 $K \geqslant \frac{3}{8n}$. 由此说明只有当由温度、压力、焓变和熵变等外部条件所决定的平衡常数满足此条件时，水中将会发生这类几何相变. 近年来分子动力学模拟方法确实证实了在水中这种相变可能发生[17].

表征氢键体系中的这类相变有很多方法，例如可以通过核磁共振方法测量由于氢键所造成的羟基的化学位移来验证. 实验上所测量的 OH 官能团的化学位移由下式决定

$$\sigma = (1-p)\sigma_0 + p\sigma_{\mathrm{HB}}, \tag{20}$$

其中 p 反应程度，σ_0 是自由 OH 官能团的化学位移，而 σ_{HB} 是参与形成氢键的 OH 官能团的化学位移. σ_{HB} 应是所有氢键 m-聚体的化学位移 σ_m (m = 1,2,3…) 的重均平均值，可表示为

$$\sigma_{\mathrm{HB}} = \left(\sum_{m=1} m\sigma_m P_m\right) \Big/ \left(\sum_{m=1} mP_m\right), \tag{21}$$

假设 σ_m ($m \geqslant 2$) 可被表示为 $m\bar{\sigma}$，通过计算可得

$$\sigma_{\mathrm{HB}} = (\sigma_0 - \bar{\sigma})(1-p)^4 + B^{-1}\bar{\sigma}(1-p^2), \tag{22}$$

因为当溶胶-凝胶相转变发生时，$B \to 0$，这导致整个的化学位移 σ 会发生很大的移动. 所以通过核磁共振方法可以来证明氢键体系中的几何相变.

本文旨在证明高分子反应统计理论可用来研究氢键体系的统计特征，指出研究缩聚反应的方法同样适用于氢键体系，所以文中并未列出一些运算的详细过程，而是应用动力学理论和高分子反应统计理论扼要地讨论了 A_aD_d 型氢键体系的一些性质. 预言了氢键体系发生几何相变的条件，给出质子给体和受体的平衡反应程度以及描述相变过程的广义标度律等. 实际上，对很多氢键体系而言，其化学物理性质与氢键的网络结构密切相关，有关氢键网络结构表征和结构参数的计算可以由研究高分子网络的方法[18]来进行讨论，相关工作将另文报道.

参 考 文 献

1 Jeffrey G A. An Introduction to Hydrogen Bonding. New York: Oxford University Press, 1997. 185~202

2 Panayiotou C, Sanchez I C. Hydrogen bonding in fluids: An equation-of-state approach. J Phys Chem, 1991, 95:10090~10097

3 Veytsman B A. Are lattice models valid for fluids with hydrogen bonds? J Phys Chem, 1990, 94: 8499~8500

4 Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. J Am Chem Soc, 1941, 63: 3083~3096

5 Stockmayer W H. Theory of molecular size distribution and gel fraction in branched-chain polymers. J Chem Phys, 1943, 11: 45~55

6 Gordon M. Good's theory of cascade process applied to the statistics of polymer distribution Proc Roy Lond Ser A, 1962, 268: 240~256

7 Macosko C W, Miller D R. A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. Macromolecules, 1976, 9: 199~205

8 Durand D, Bruneau C M. Statistics of random macromolecular networks. Makromol Chem, 1982, 183: 1007~1035

9 Williams R J J, Statistics of free-radical polymerizations revisited using a fragment approach. Macromolecules, 1988, 21: 2568~2578

10 唐敖庆，江元生. 三向缩聚反应中的凝胶化问题. 科学记录, 1958, 2(3): 100~105

11 唐敖庆. 高分子反应统计理论. 北京：科学出版社, 1981. 85~101

12 Tang A C, Li Z S, Sun C C, et al. On the curing theory and the scaling study of the polycondensation reaction of $A_{a1}\cdots A_{a1}B_{b1,}\cdots B_b$ type. Macromolecules, 1988, 21: 797~804

13 Li Z S, Ba X W, Sun C C, et al. A_a-B_b type Stockmayer distribution and scaling study. Macromolecules, 1991, 24: 3696~3699

14 Li Z S, Ba X W, Sun C C, et al. The kth radius of gyration for a polycondensation reaction with identical structural units A_aB_b. Mackro Chem Theo Simul. 1992, 1: 91~97

15 Stauffer D, Coniglio A, Adam M. Gelation and critical phenomena. Adv Polym Sci, 1982, 44: 103~158

16 Wang H J, Ba X W, Zhao M, et al. The scaling study for the hydrogen bonding networks. Chem Phys Lett, 2001, 342, 347~352

17 Blumberg R L, Stanley H E. Connectivity of hydrogen bonds in liquid water. J Chem Phys, 1984, 80: 5230~5241

18 王海军, 吕中元, 黄旭日, 等. A_f-A_g 型自由基加聚反应的固化理论. Ⅱ. 网络结构参数的表征. 中国科学, B 辑, 1999, 29(1): 23~28