

醇水缔合光谱行为的研究 *

仝建波,刘淑玲,芦 飞,李美萍,张生万
(山西大学化学化工学院,山西 太原 030006)

摘 要: 对乙醇-水缔合的光谱行为进行了系统的研究,发现了游离态乙醇在 915 nm 处有一最大吸收峰,缔合态乙醇、水在 1015 nm、975 nm 处各有一最大吸收峰,确定了吸收峰是由于 ν_{O-H} 的二级倍频所致,并揭示了醇水间氢键缔合程度与其峰位、吸收强度间的变化规律. 其结果为揭示乙醇、水氢键缔合作用机理、白酒的陈化过程等提供了理论及实验依据,并为乙醇含量测定开辟了一条新途径.

关键词: 氢键缔合; 光谱行为; 乙醇; 水

中图分类号: TS262.2; O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2004)03-0083-02

Study on the Spectrum of Ethanol-Water Association System

TONG Jian-bo, LIU Shu-ling, LU Fei, LI Mei-ping and ZHANG Sheng-wan
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

Abstract: The absorption spectra of associated ethanol-water system was systematically studied in this paper. It was found that the free ethanol had a maximum absorption peak at 915 nm and the absorption peaks of associated ethanol and water are at 1015 nm, 975 nm, respectively. The founding proved the formation of absorption peak is caused by second-harmonic peak of ν_{O-H} , revealed the relation between associated degree of hydrogen bonds and its peak position, absorptive intensity. The result provided the basic theory to explain the association mechanism of hydrogen-bonding in ethanol-water system and liquor aging theoretically and practically. A new method to determine the ethanol content is also built.

Key words: hydrogen-bonding association; action of spectrum; ethanol; water

含醇体系中存在有非常复杂的缔合作用,包括醇的自缔合及醇与其他化合物的交叉缔合.对于这类体系里的缔合现象的研究,在理论研究和实际应用中都具有非常重要的意义,因而氢键缔合作用一直受到国内外科研工作者的普遍关注.乙醇和水都是缔合液体,它们分别具有不同的缔合结构群^[1],混合后可形成新的缔合结构^[2-4],而且各缔合结构模型随乙醇-水间浓度及温度等条件的不同而变化,其缔合程度可用 1H NMR 谱中质子化学位移来量度,质子化学位移越大缔合度越大^[5].王夺元等人^[6]对白酒中氢键缔合作用的模型进行了研究,发现在一定环境条件下(温度、pH 等),氢键缔合作用是一个平衡过程.本工作以紫外-可见光谱为主要手段,对乙醇-水体系缔合作用的光谱行为进行了系统的研究,揭示了乙醇-水间氢键缔合的变化规律,并为建立测定乙醇含量的新方法、揭示含醇体系氢键缔合作用机理及拓宽含醇溶液的应用提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Lambda2 型紫外-可见分光光度计(美国 PE 公司);无水乙醇(北京化工厂生产分析纯),所用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

1.2.1 乙醇溶液制备

将无水乙醇处理为绝对无水乙醇后,用蒸馏水稀释成体积百分浓度分别为 0.00%、10.00%、20.00%、30.00%、40.00%、50.00%

%、60.00%、70.00%、80.00%、90.00%、100.00% 的乙醇溶液。

1.2.2 体积收缩量的测定

准确配制乙醇体积百分浓度不同的溶液 21 份(以配制前乙醇与水体积和为 100 ml 计),并精确测定每份溶液配制后的体积收缩量。

1.2.3 乙醇-水体系的光谱测定

分别吸取一定量的 1.2.1 节配制的乙醇溶液,置于 1 cm 的比色杯中,在紫外-可见分光光度计上,以空气为参比,测定各样品在 880~1070 nm 间的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 体积收缩量

按 1.2.2 节测定方法,以乙醇-水溶液的体积收缩量对乙醇体积浓度作图,结果见图 1。

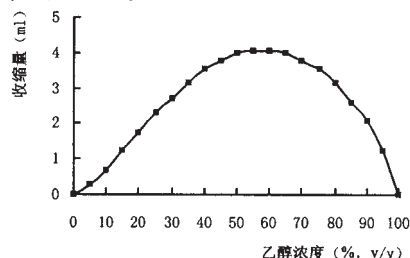


图 1 乙醇-水溶液收缩量与乙醇浓度的关系

基金项目:山西省自然科学基金项目(20001011)、山西省科技攻关课题(021171)。

收稿日期:2003-12-04; 修回日期:2004-01-14

作者简介:仝建波(1975-),男,山西怀仁人,在读硕士研究生,发表论文数篇。

从图1可知,随着乙醇-水溶液中乙醇浓度的增加,溶液的体积收缩量先增大后减小。当乙醇浓度达60% (v/v)时,体积的收缩量最大。这是由于乙醇和水都是极性分子,其极性基团羟基易在溶液中形成特有的氢键,在此氢键的作用下,乙醇和水会形成不同于它们各自缔合结构群^[1]的新的缔合结构^[2-4]。当乙醇浓度在60% (v/v)时,乙醇-水溶液中乙醇与水的摩尔比接近1:2,体积收缩量最大,这可能是由于在较强的氢键作用下形成了一种如图2所示的稳定环状三聚体缔合结构的缘故^[6]。其体积收缩量的测定结果与文献值^[7]完全相符。

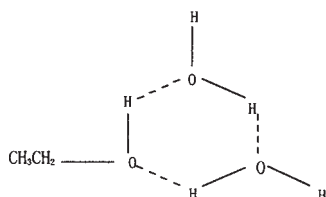


图2 乙醇-水形成的环状三聚体缔合结构

2.2 光谱分析

2.2.1 乙醇-水体系的吸收光谱

按1.2.3测定方法,绘制乙醇-水溶液的吸收光谱如图3所示。由图3可以看出,在915 nm、975 nm和1015 nm处各出现一吸收峰,其解析结果如下:

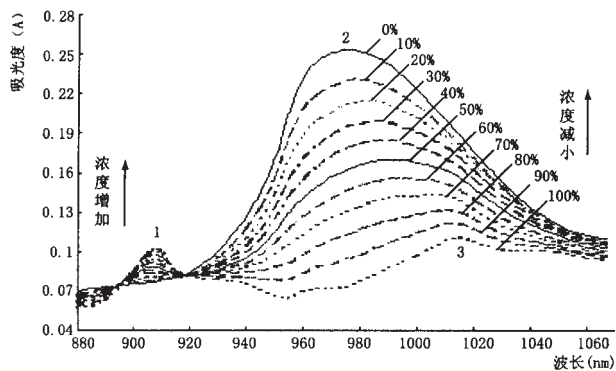


图3 乙醇-水体系吸收光谱图

2.2.1.1 缔合水分子的羟基伸缩振动的基频峰(ν_{O-H})出现在3300~3500/cm,其二级倍频峰应在950~1010 nm间,因此推断975 nm处的吸收峰可能是由于纯水缔合分子 ν_{O-H} 的二级倍频峰引起的。

2.2.1.2 游离态、缔合态乙醇分子的 ν_{O-H} 分别出现在3640/cm,3200~3550/cm,因此915 nm和1015 nm处的吸收峰分别是游离态和缔合态乙醇分子 ν_{O-H} 的二级倍频所致。

2.2.1.3 游离水分子的 ν_{O-H} 在3710/cm, ν_{O-H} 引起的二级倍频峰应出现在900 nm附近,但图3中并未出现,这可能是由于水分子极性较强,在此条件下难以有游离态水分子存在的缘故。

2.2.2 乙醇-水体系吸收光谱中吸收峰强度及位置的变化规律

从图3可以看出,随着乙醇浓度的增加,915 nm的吸收强度逐渐增加,这可能是由于随着乙醇分子浓度的增加,游离态乙醇数目增加所致。975 nm、1015 nm处的吸收峰分别由缔合态水分子和缔合态乙醇分子引起,当乙醇浓度较低时,920~1070 nm间的吸收主要表现为水的吸收,它是由水分子的缔合羟基伸缩振动二级倍频

引起的,而乙醇浓度较高时,乙醇的缔合羟基伸缩振动二级倍频吸收较强,因此主要是乙醇的吸收。将图3中920~1070 nm间的吸收扣除相应量乙醇的缔合羟基伸缩振动吸收后,得到乙醇-水体系中水的缔合羟基伸缩振动的吸收光谱,结果如图4。

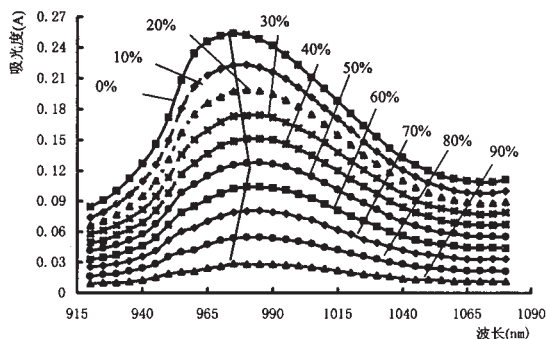


图4 乙醇-水体系中水的吸收光谱图

从图4可以看出,随着乙醇浓度的增加,吸收峰的强度下降,并且最大吸收峰位置先向长波长、后向短波长方向移动,转折点出现在乙醇浓度为60% (v/v)左右,与体积收缩量测定结果完全相符。这是因为乙醇分子与水分子间存在着一定的缔合能力,随着醇-水间缔合程度加大,氢键缔合作用加强,O-H键拉长, ν_{O-H} 所需能量减少,故最大吸收峰(λ_{max})位置向长波方向移动。乙醇的浓度在60% (v/v)左右时,体系中乙醇和水的比例最适合形成一种较稳定的环状三聚体缔合结构^[6],此时氢键缔合作用力最强,O-H键间的作用力最弱,乙醇-水体系的体积也表现出最大的收缩量。随着乙醇浓度的继续增加,醇-水间缔合形态改变,氢键缔合作用力减弱,O-H键间的作用力增加,最大吸收峰(λ_{max})又向短波方向移动。

王夺元等人利用¹H NMR谱研究乙醇-水体系^[6]时曾指出:在乙醇-水体系中,随着乙醇浓度的增加,乙醇分子中羟基质子的化学位移向低场移动,而水分子中羟基质子的化学位移先向低场后向高场移动,转折点在63% (v/v)左右。这与本文研究的紫外-可见光谱现象基本相符。

2.3 乙醇-水体系光谱行为的应用

我们利用乙醇-水体系的光谱行为进行乙醇含量及白酒酒度的测定,取得了令人满意的结果,其详细情况另文报道。

参考文献:

- [1] F.Franks and O.J.G.Ives. Structural Properties of Alcohol -Water Mixtures[J]. Quart.Rev. 1966, 20,(1):1-44.
- [2] L.Weirberg and J.R.Zimmormann. Concentration Dependence of Chemical Exchange and NMR Multiplet Structure in Water-Ethanol Mixtures[J]. J.Chem.Phys. 1955, (23):748.
- [3] A.Coccia, P.L.Indovina, F.Podo et al.PMR Studies on the Structures of Water-Ethyl Alcohol Mixtures[J]. Chem.Phys.. 1975, (7):30-40.
- [4] J.A.Pople,W.G.Scheider and H.J.Bernstein,High Resolution Nuclear Magnetic Resonance[M]. N.Y.:McGraw- Hill,. 1959, 400-421.
- [5] 李才广.略论白酒陈酿与其质量的关系[J].食品与发酵工业, 1989, (4): 75-78.
- [6] 王夺元,何惠珠,张麟华,等. 白酒中氢键缔合作用的模型研究[J].化学通报, 1985, (4):21-23.

欢迎订阅《酿酒科技》