^1H NMR 研究溶质浓度对三碳多元醇水溶液氢键作用以及玻璃化的影响

叶 斌 高 才* 赵 韩 陈开松 杨 锁 刘向农

(合肥工业大学机械与汽车学院, 合肥 230009)

摘要: 为考察溶质浓度对三碳多元醇水溶液氢键作用以及不同物质玻璃态形成能力的影响, 采用 ^1H NMR 外标法研究不同浓度的 1-丙醇(NPA), 2-丙醇(IPA), 1,2-丙二醇(PG), 1,3-丙二醇(PD)和丙三醇(glycerol)的水溶液在室温常压下质子化学位移. 结果表明: 具有 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ 基团的 PG 烷基质子的化学位移变化趋势与其他几种醇相比有较大差异. 醇羟基质子与水分子的氧形成较强 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键. 相同摩尔分数下, 羟基数的增加导致水质子和羟基质子的化学位移降低, 而且羟基位置不同也会导致水质子和羟基质子化学位移差异. 这几种三碳多元醇碱性强弱的顺序和降低冰的均相成核温度能力的顺序一致, 即 $\text{glycerol} > \text{PG} > \text{PD} > \text{IPA} > \text{NPA}$, ^1H NMR 技术表明 glycerol 和 PG 更适合用作低温保护剂.

关键词: ^1H NMR; 三碳多元醇; 水溶液; 低温保护剂; 质子化学位移; 氢键

中图分类号: O641

^1H NMR Investigation on Effect of Solute Concentration on the Hydrogen Bonding and Glass Transition of Three-Carbon Polyalcohol Aqueous Solutions

YE Bin GAO Cai* ZHAO Han CHEN Kai-Song YANG Suo LIU Xiang-Nong

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China)

Abstract: We investigated the effects of solute concentration on the hydrogen bonding interactions of three-carbon polyalcohol aqueous solutions. In order to inspect the capacity of the solutions to form glass, proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) chemical shifts were determined in binary mixtures of water and 1-propanol (NPA), 2-propanol (IPA), 1,2-propanediol (PG), 1,3-propanediol (PD), and glycerol at room temperature and at atmospheric pressure using the external reference method. We found that the alkyl proton chemical shifts of PG with the $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ group showed biphasic behavior, which was different from other molecules. Water molecules formed relatively strong $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds with the alcohol hydroxyls. The proton chemical shifts of H_2O and the hydroxyl protons decrease with an increase in the number of alcohol hydroxyls at the same mole fraction. Moreover, the proton chemical shifts of H_2O and hydroxyl protons with the same number of alcohol hydroxyls are different because of their different locations. The order of increased basicity agrees with the order of increased ice homogeneous nucleation suppression, that is, $\text{glycerol} > \text{PG} > \text{PD} > \text{IPA} > \text{NPA}$. This explains why glycerol and PG are more suitable as cryoprotective agents (CPAs) among the five polyalcohols.

Key Words: ^1H nuclear magnetic resonance; Three-carbon polyalcohol; Aqueous solution; Cryoprotective agent; Proton chemical shift; Hydrogen bonding

Received: June 2, 2011; Revised: August 9, 2011; Published on Web: August 29, 2011.

* Corresponding author. Email: gao_cai@hotmail.com; Tel: +86-13721029540.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20803016) and Natural Science Foundation of Anhui Province, China (070414163).

国家自然科学基金(20803016)和安徽省自然科学基金(070414163)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

小分子线性多元醇是低温生物医学领域常用的低温保护剂(CPAs).^{1,2} 醇类CPAs对冰晶生长的抑制作用源于氢键,一部分水与CPAs之间以氢键形式连接,成为不冻水,体现为溶液相变焓的降低.同时降温过程中受扩散制约的冰晶生长过程的变缓使体系玻璃化趋势增强.实际上,在常规降温速率下要实现醇水溶液完全玻璃化往往需要很高的浓度,溶液的毒性也随之增加,对玻璃化低温保存不利.考察该类体系溶质与水之间的相互作用,进而选择低浓度玻璃化溶液配方,对于减少因CPAs浓度过高所引起的对保存对象的损害具有重要意义.许多实验方法可用于研究醇水溶液的结构和动力学,例如高才等³⁻⁶采用差示扫描量热法(DSC)研究醇水溶液玻璃体系的结晶和松弛动力学;Hisashi等⁷采用小角X射线散射法(SAXS)研究1-丙醇和2-丙醇水溶液的结构;Zelent等⁸采用红外光谱法(IR)研究温度范围在12–295 K的丙三醇溶液玻璃的性质和丙三醇与水的氢键网络.近年来超导核磁共振仪的高分辨率使得NMR技术成为研究分子结构和分子间相互作用的重要手段之一.⁹⁻²⁶ NMR技术可以通过探测不同原子(如¹H、¹³C、¹⁷O、¹⁹F等)的共振信号来了解物质的微观结构.在对水溶液中溶质与水相互作用的研究中,质子核磁共振(¹H NMR)技术的应用则更为广泛.²⁰⁻²⁶

文献调研发现,醇-水相互作用的NMR研究中,选择的研究对象多为二醇,¹⁹⁻²¹对一元醇和三元醇的相关分析并不多见,不仅如此,较多的文献仅限于对水分子的氧和氢的化学位移进行研究.^{19,24}考虑到烷基质子化学位移的研究同样有助于了解醇水溶液中的氢键结构,^{21,26}因此尝试将二者结合起来,将有助于更全面地了解醇水溶液相互作用.本文选择低温生物医学技术中常用的五种三碳线性多元醇为研究对象,目的在于:(1)明确溶液中是否形成C—H···O氢键作用以及氢键的强弱;(2)寻找羟基数量对醇水相互作用的影响;(3)分析O—H···O氢键的形成和醇的酸碱度排序及抗冻效果的差异;(4)验证¹H NMR技术是否能对化合物的低温保护效果作出准确的判断,从而为今后选择低温保护剂提供一种行之有效的方法.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

五种线性多元醇分别是1-丙醇(NPA),纯度99.5%(上海TCI);2-丙醇(IPA),纯度99.9%(北京J&K);1,2-丙二醇(PG),纯度99.0%(北京J&K);1,3-丙二醇(PD),纯度98.0%(上海TCI);丙三醇(glycerol),纯度99.0%(北京J&K).实验中五种醇通过蒸馏的方法进一步纯化,并与蒸馏水按适当比例配成不同浓度的溶液.¹H化学位移的NMR测量采用400 MHz的全数字化核磁共振波谱仪(Bruker-AV400,德国).实验温度控制在300 K.

2.2 实验过程

NMR化学位移的测试方法分为内标法和外标法.²⁷内标法需要在待测样品加入氘代试剂和标准样品.由于内标法无法消除氘代试剂和标准样品之间可能存在的分子间相互作用及二者之间可能存在的化学反应,所以本文采用外标法进行测量:将混合均匀的溶液置于同轴核磁共振管(NORELL,美国)直径2 mm的内管中,内管置于直径5 mm的核磁共振管(NORELL,美国)中.核磁共振管与内管之间加入有机溶剂(氘代氯仿(CDCl₃))以及TMS((CH₃)₄Si,四甲基硅烷),分别用于锁场以及定标.

2.3 数据处理

由于实验采用外标法,²⁷故须对实验测得的化学位移进行磁化率修正.修正采用体积磁化率^{28,29}或者采用Pascal常数^{28,30}和密度²⁹计算得到的磁化率.

溶液的抗磁磁化率(χ_{solution})的计算由Wiedemann加法定律得到:

$$\chi_{\text{solution}} = x_{\text{H}_2\text{O}}\chi_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{solute}}\chi_{\text{solute}} \quad (1)$$

式中, χ 表示抗磁磁化率,通常为负值; x 表示摩尔分数.抗磁磁化率修正化学位移公式如下:³¹

$$\delta_{\text{cor}} = \delta_{\text{expt}} - (4\pi/3)(\chi_{\text{solution}} - \chi_{\text{CDCl}_3}) \quad (2)$$

式中, δ_{cor} 表示化学位移修正值; δ_{expt} 代表化学位移实验值.水和氘代氯仿的摩尔磁化率分别为 $-12.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-68.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,各种溶质的摩尔磁化率见表1.^{28,29}

3 结果与讨论

3.1 实验结果

图1为不同摩尔分数水中PD溶液的¹H NMR谱图.观察发现随水的摩尔分数的增加,谱图较明显的变化是醇羟基质子共振吸收峰(对应的化学位移为醇羟基质子化学位移, δ_{OH})逐渐降低,高场方向出现一逐渐升高的峰(水质子共振吸收峰),对应的化学位移为水质子化学位移($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$).随含水量的增

表1 溶液中水质子的化学位移实验值 δ_{exp} 和修正值 δ_{cor}

Table 1 Experiment chemical shift δ_{exp} and correct chemical shift δ_{cor} of H_2O protons in solutions

Solute	Chemical formula	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$10^6\chi/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})^a$	δ_{expt}	δ_{cor}
1-propanol (NPA)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ $(\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3)$	0.510	-45.2	4.871	5.093
		0.736		4.903	5.022
		0.807		4.879	4.966
		0.862		4.86	4.922
2-propanol (IPA)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$	0.516	-45.7	4.832	5.053
		0.738		4.869	4.989
		0.809		4.857	4.944
		0.864		4.842	4.904
1,2-propanediol (PG)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ $(\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$	0.504	-49.8	4.701	4.750
		0.731		4.752	4.778
		0.803		4.774	4.793
		0.859		4.818	4.832
1,3-propanediol (PD)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ $(\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH}))$	0.501	-50.2	4.890	4.926
		0.729		4.892	4.912
		0.801		4.896	4.910
		0.858		4.897	4.907
glycerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ $(\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}))$	0.730	-57.1	4.789	4.706
		0.802		4.795	4.734
		0.859		4.790	4.746
		0.904		4.781	4.751

$x_{\text{H}_2\text{O}}$: mole fraction of water; χ_{solution} : magnetic susceptibility; δ_{expt} : experiment chemical shifts of H_2O protons in solutions;
 δ_{cor} : correct chemical shifts of H_2O protons in solutions; relative to an external tetramethylsilane (TMS) reference; ^a Refs. 28, 29

图1 不同摩尔分数水中PD溶液的 ^1H NMR谱图

Fig.1 Normal ^1H NMR spectra of PD solution at different mole fractions of water

加,水质子共振吸收峰升高,羟基质子共振吸收峰降低,当水的摩尔分数超过0.80时,谱图上几乎观察不到独立的醇羟基质子峰和水质子峰,此时醇羟基质子与水质子的共振吸收峰重叠,这与其他文献^{20,24}观察到的结果相同.其他几种醇水溶液的 ^1H NMR谱图具有与PD溶液 ^1H NMR谱图相似的特征(谱图未列出),即随含水量的逐渐增加, ^1H NMR谱图中醇羟基质子和水质子的共振吸收峰逐渐重叠在一起,其原因在于随含水量的增加,溶质与水的氢键相互作用随水-水之间氢键相互作用的增强而变得复杂.由于溶质性质不同,故造成各种醇水溶液的醇羟基质子和水质子的共振吸收峰无法区分时对应的浓度不同,如在PD溶液中(图1),当水的摩

尔分数 $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.729$ 时还能清楚地观察到独立的醇羟基质子共振吸收峰和水质子共振吸收峰,当 $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.801$ 时则无法区分;NPA溶液和IPA溶液中,当水的摩尔分数分别为0.862和0.864时还能清晰地分辨醇羟基质子峰和水质子峰;PG溶液中, $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.803$ 时能观察到醇羟基质子峰和水质子峰,但在 $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.859$ 时则无法区分;glycerol溶液在 $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.710$ 时则无法区分醇羟基质子峰和水质子峰.

根据 ^1H NMR谱图并通过磁化率修正公式计算后得到不同浓度的NPA、IPA、PG、PD和glycerol溶液对应的水质子化学位移实验值与修正值如表1所示.观察发现除glycerol溶液外,其它几种醇水溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 修正值比实验值大,原因在于同其他几种醇

相比, glycerol 具有较大的抗磁磁化率以及密度.

3.2 讨论

图2和图3分别给出NPA和PG溶液中的醇烷基质子化学位移与溶质摩尔分数的关系. 观察发现, NPA溶液中醇烷基质子化学位移随着醇含量的增加呈单调递增之势, IPA和PD的变化趋势相同(文中未列出). 而PG溶液的烷基质子化学位移的变化趋势则与前三者呈现出很大的不同(图3), 表现为随PG摩尔分数增加, 烷基CH₃的质子化学位移(δ_{CH_3})单调递增, 而烷基CH₂和CH的质子共振吸收峰先向高场移动, 接着向低场移动, 其化学位移(δ_{CH_2} 和 δ_{CH})呈现先减小后增大的变化趋势.

Klein等¹⁹通过水分子的¹⁷O NMR谱考察了二元醇-水溶液体系, 指出具有CH₃CH(OH)-基团的二元醇能够与水形成弱C-H...O氢键, 水¹⁷O的化学位移和醇的摩尔分数的关系呈现两段不同的变化趋势, 即当二元醇摩尔分数低于某临界摩尔分数(x_c)时, 水¹⁷O的化学位移随着醇浓度的增加移向高场, 达到 x_c 时, 化学位移值最低, 浓度高于 x_c 时, 化学

位移随摩尔分数呈线性移向低场. 本文的5种三碳多元醇中, PG具有CH₃CH(OH)-基团, 图3显示其化学位移变化规律与Klein等¹⁹的观察结果相同. 此外, PG烷基质子化学位移变化趋势(图3)与Zhou等²¹的分析结果吻合. 综合Klein和Zhou的研究结果可知, 醇的浓度较低时化学位移随浓度的变化与温度的关系密切. 本文选择的实验温度为300 K, 同Zhou的296 K相比, 曲线的差异就比较明显. 观察图3发现PG溶液烷基质子的 x_c 约为0.20, 这与过剩焓的分析结果³²吻合, 而Zhou等²¹得到的约为0.30.

图4给出NPA, IPA, PG, PD和glycerol溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 与水的摩尔分数的关系. 可以看出, 五种醇水溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 随水含量的增加都呈单调变化趋势. 当含水量<0.800时, 相同浓度的溶液 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 排序为: $\delta_{\text{NPA}} > \delta_{\text{IPA}} > \delta_{\text{PD}} > \delta_{\text{PG}} > \delta_{\text{glycerol}}$, 但当含水量>0.800时排序会发生改变. 随水摩尔分数的改变, PD溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 基本呈线性变化, 变化趋势并不如其他醇水溶液明显. 除PG溶液外, 其他几种醇水溶液随含水量的增加, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 都逐渐向纯水的化学位移4.800处靠近; NPA、IPA和

图2 1-丙醇(CH₂¹(OH)CH₂²CH₃)溶液醇烷基质子化学位移(δ)与醇摩尔分数的关系
Fig.2 Mole fraction dependence of ¹H chemical shifts (δ) for alkyl in NPA-water mixtures

图3 1,2-丙二醇(CH₂(OH)CH(OH)CH₃)溶液醇烷基质子化学位移(δ)与醇摩尔分数的关系
Fig.3 Mole fraction dependence of ¹H chemical shifts (δ) for alkyl in PG-water mixtures

图4 5种醇的水溶液水质子化学位移($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$)与水的摩尔分数的关系

Fig.4 Proton chemical shift ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) of H_2O protons in five alcohol-water mixtures relative with $x_{\text{H}_2\text{O}}$

An external tetramethylsilane (TMS) as reference. The symbol $\uparrow$ represents the direction of increasing downfield chemical shift. The chemical shift of pure water is 4.8 after a susceptibility correction.

PD溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 高于纯水的化学位移, glycerol溶液中 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 皆小于4.800, 而PG溶液中 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 在含水量低的区域低于纯水质子的化学位移, 随水摩尔分数的增加, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 值逐渐增大, 当水含量达到0.800时达到纯水的化学位移。

5种醇水溶液中 δ_{OH} 与水的摩尔分数的关系如图5所示。观察发现 δ_{OH} 同样与溶质有关, 且所有醇水溶液中 δ_{OH} 随水含量的变化也均呈单调变化之势。随着水摩尔分数的增加, glycerol溶液和PG溶液的 δ_{OH} 单调递增, 其余则单调递减, 且5种醇水溶液的 δ_{OH} 都比纯水质子化学位移4.800大。

Wowk等³³提出含有羟基基团的低温保护剂会在相邻的溶质分子间形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键, “消耗”了本应与水形成氢键的部分羟基, 从而导致 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 随羟基数量的增加而降低。由于多羟基类CPAs的抗冻效应与羟基有关, 故有必要比较含有不同羟基的醇水溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 。相同摩尔分数下, 比较丙醇(一个羟基)溶液、丙二醇(两个羟基)溶液和丙三醇(三个羟基)溶液, 发现随羟基数目的增加, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 逐渐降低(图4), 可见醇自身分子间确实存在 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键, 导致同一摩尔分数下水质子的化学位移随羟基数目的增加而降低。

比较羟基在相邻碳原子(PG)和不在相邻碳原子(PD)上的两种醇水溶液, 发现二者的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 不仅差异显著, 且随含水量的变化呈现截然相反的变化趋势,

图5 5种醇水溶液醇羟基($-\text{OH}$) δ_{OH} 与水的摩尔分数的关系

Fig.5 Proton chemical shift of hydroxyl (OH) protons in five alcohol-water mixtures relative to $x_{\text{H}_2\text{O}}$

An external tetramethylsilane (TMS) reference. The symbol $\uparrow$ represents the direction of increasing downfield chemical shift. The chemical shift of pure water is 4.8 after a susceptibility correction.

PD溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 随含水量增加而单调递减, 而PG溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 则单调递增(图4)。Deshmukh等³⁴认为羟基在相邻碳原子上的二元醇更有利于水-水 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键网络的形成, 而羟基不在相邻碳原子上的二元醇相反。观察图4还发现, 随含水量的增加, PD溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 降低, 表明水分子之间的强氢键网络遭到破坏, 使水质子外的电子云密度增加, 导致屏蔽作用增强, 从而使得水质子共振吸收峰移向高场, 而PG溶液的水质子共振吸收峰移向低场。同时两种醇水溶液的 δ_{OH} 也呈现差异(图5)。此外, 由图4可知一元醇水溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 与醇羟基所处的位置也有关系, 作为同分异构体的NPA和IPA溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 有差异, 尽管这种差异与PG和PD的差异相比并不明显。观察还发现当含水量 >0.800 时, NPA和IPA溶液的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 几乎相同, 但是两种醇的 δ_{OH} 差异则较大(图5)。

由图4知, PD溶液水质子极限化学位移(即由图4的曲线外推至含水量为100%时的化学位移)为4.900, 与纯水质子的化学位移4.800相比, 高出0.100。随含水量的降低, 差值逐渐增大, 表明随含水量的升高, 质子屏蔽度也在增加, 化学位移逐渐减小。PD溶液的 δ_{OH} 随含水量的增加而逐渐降低的现象, 表明随含水量的增加, 醇羟基质子核外电子云密度增加, 质子共振吸收峰移向高场, 化学位移减小。外推PG溶液含水量极低时 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 为4.750, 比纯水的化学位移低0.050, 且随含水量的增加, PG溶液的

$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 上扬趋势明显,其极限化学位移为 5.040,比纯水的化学位移高出约 0.240,与文献^{9,10}结果吻合.表明随含水量的增加,水自身的氢键网络得以加强,³⁵其 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 增大.当水的摩尔分数约为 0.800 时,PG 溶液的醇羟基的 δ_{OH} 达到最大值 5.320.已有研究³⁶表明甲基的存在将使 PG 的碱性比 PD 强,而碱性越强的物质提供电子的能力越强,增加了与其结合的质子周围的电子云密度,电子云密度的增加造成质子化学位移的降低,这也是 PD 溶液的 δ_{OH} 和 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 都比 PG 溶液大的原因.

醇水溶液 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 与醇的碱性强弱存在一定联系,若醇的碱性越大,则其 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 在水含量近似为 0 时的极限值越小.²⁰由此可推知 5 种醇的碱性由强至弱依次为 glycerol、PG、PD、IPA、NPA. Holmes 等¹³发现若有机溶剂与水的混合物中有机溶剂的碱性越大,则氢键会更多地表现出共价键的特性,化学位移减小.因此,相对于纯水而言,这些溶液中水质子的化学位移都较低.换言之,由于烷基替代物的存在,羟基氧的电子云密度增加,使水质子与氧之间产生强的共价键作用力,从而引起水的质子核外电子云密度的增加,屏蔽效应增强,相对于纯水而言,产生较小的化学位移.玻璃态的形成能力与抑制冰核形成的能力息息相关,若冰的均相成核温度(T_h)越低,则玻璃态的形成能力越强.¹图 6 给出 PG 和 PD 溶液的 T_h 和熔点(T_l)随溶质摩尔分数变化的关系曲线.³⁷可以

看出,浓度相同时,PG 的 T_h 低于 PD 的相应值,表明前者对冰晶形成和生长的抑制作用更明显,抗冻效果越好.观察图 4 发现,含水量较小的区域相同浓度下 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 有 $\delta_{\text{PG}} < \delta_{\text{PD}}$,结合文献^{20,37}的研究结果可以推断,在相同浓度下,降低冰的均相成核温度的能力有如下顺序: glycerol>PG>PD>IPA>NPA,这也与溶质的碱性强弱顺序一致.据此可推断就低温保护剂而言, glycerol 溶液能在浓度较低的情况下抑制冰晶的形成,促使其形成玻璃态, glycerol 的低温保护效果较 PG 更强,这与文献³⁸得出的结论吻合. PG 与 PD 相比,其抑制冰晶成核和增长的能力更强,与高才等³⁹从甲基效应分析得到的结果一致.

4 结 论

采用 ¹H NMR 技术探讨三碳线性多元醇水溶液由浓度变化导致的氢键作用差异,考察抑制冰核和促使溶液玻璃态的形成能力的影响因素.结果表明, NPA、IPA 和 PD 溶液的醇烷基质子化学位移随醇浓度的增加呈单调递增之势; PG 的烷基质子化学位移呈分段变化,小于临界浓度按指数规律减小,大于临界浓度时线性增加.醇的烷基质子与水之间形成弱 C—H···O 氢键作用.醇羟基质子和水形成较强 O—H···O 氢键作用.相同摩尔分数下,醇分子羟基数的增加导致 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 δ_{OH} 降低,即使羟基数量相同,位置的不同同样会引起 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 δ_{OH} 的差异.碱性强弱的顺序和降低冰的均相成核温度能力的顺序一致,即 glycerol>PG>PD>IPA>NPA,从而解释了为何 glycerol 和 PG 最适合作为低温保护剂,也表明 ¹H NMR 是鉴别化合物低温保护效果的一种行之有效的方法.

References

- (1) Hua, Z. Z.; Ren, H. S. *Cryobiomedical Techniques*; Science Press: Beijing, 1994; p 12. [华泽钊, 任禾盛. 北京: 低温生物医学技术. 科学出版社, 1994: 12.]
- (2) Hua, Z. Z.; Liu, B. L.; Zuo, J. G. *Freeze-Drying of Pharmaceutical and Food Products*; Science Press: Beijing, 2006; p 123. [华泽钊, 刘宝林, 左建国. 药品和食品的冷冻干燥. 北京: 科学出版社, 2006: 123.]
- (3) Gao, C.; Wang, T. J.; Liu, X. N.; Zhou, G. Y.; Hua, T. C. *Chin. J. Chem. Phys.* **2007**, *20*, 258.
- (4) Gao, C.; Zhou, G. Y.; Xu, Y.; Hua, T. C. *Thermochim. Acta* **2005**, *435*, 38.
- (5) Gao, C.; Wang, T. J.; Liu, X. N.; Zhou, G. Y.; Hua, T. C. *Thermochim. Acta* **2007**, *456*, 19.

图 6 PD 和 PG 溶液均相成核温度 T_h 和熔融温度 T_l 与溶质摩尔分数的关系曲线³⁷

Fig.6 Augmented phase diagrams for aqueous solution of PD and PG indicating homogeneous nucleation temperatures (T_h), and melting temperatures (T_l), as a function of mole fraction of solute³⁷

- (6) Gao, C.; Wang, T. J.; Zhou, G. Y.; Hua, Z. Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2007**, 28, 1139. [高 才, 王铁军, 周国燕, 华泽钊. 高等学校化学学报, **2007**, 28, 1139.]
- (7) Hisashi, H.; Keiko, N.; Takao, I. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8334.
- (8) Zelent, B.; Nucci, N. V.; Vanderkooi, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11141.
- (9) Oakes, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 1464.
- (10) Wen, W. Y.; Hertz, H. G. *J. Sol. Chem.* **1972**, 1, 17.
- (11) Sare, E. J.; Moynihan, C. T.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1869.
- (12) Hinton, J. F.; Ladner, K. H. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy* **1972**, 28, 1731.
- (13) Holmes, J. R.; Kivelson, D.; Drinkard, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4677.
- (14) Li, R. H.; Jiang, Z. P.; Yang, H. W.; Guan, Y. T. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2004**, 20, 98. [李睿华, 蒋展鹏, 杨宏伟, 管运涛. 物理化学学报, **2004**, 20, 98.]
- (15) Fratiello, A.; Luongo, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3072.
- (16) Barone, G.; Castronuovo, G.; Della, V. C.; Elia, V. *J. Sol. Chem.* **1977**, 6, 117.
- (17) Anderson, R. G.; Symons, M. C. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 2550.
- (18) Fratiello, A.; Douglass, D. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, 11, 465.
- (19) Klein, R. A.; Pacheco, V. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9298.
- (20) Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6889.
- (21) Zhou, Y.; Hu, K.; Shen, J. F.; Wu, X. J.; Cheng, G. Z. *J. Mol. Struct.* **2009**, 921, 150.
- (22) Hills, B. P.; Pardoe, K. *J. Mol. Liq.* **1995**, 63, 229.
- (23) Bhanumathi, R.; Vijayalakshamma, S. K. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4666.
- (24) Mizuno, K.; Miyashita, Y.; Shindo, Y.; Ogawa, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3225.
- (25) Xiang, S. J.; Yu, G. Q.; Liang, Y. M.; Wu, L. M. *J. Mol. Struct.* **2006**, 789, 43.
- (26) Yadav, M. K.; Kumar, A. *J. Molecular Liquids* **2005**, 121, 94.
- (27) Mizuno, K.; Kimura, Y.; Morichika, H.; Nishimura, Y.; Shimada, S.; Maeda, S.; Imafuji, S.; Ochi, T. *J. Mol. Liq.* **2000**, 85, 139.
- (28) Selwood, P. W. *Magnetochemistry*; Interscience: New York, 1943.
- (29) *The Handbook of Chemistry and Physics*; CRC: Cleveland, OH, 1974.
- (30) Pople, J. A.; Schneider, W. G.; Barnstein, H. *J. High Resolution NMR*; McGraw-Hill: New York, 1967.
- (31) Becker, E. D. *High Resolution NMR; Theory and Chemical Applications*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1980.
- (32) Larman, M. G.; Katz-Jaffe, M. G.; Sheehan, C. B.; Gardner, D. K. *Hum. Reprod.* **2007**, 22, 250.
- (33) Wowk, B.; Darwin, M.; Harris, S. B.; Russell, S. R.; Rasch, C. M. *J. Cryobiology* **1999**, 39, 215.
- (34) Deshmukh, M. M.; Sastry, N. V.; Gadre, S. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 12402.
- (35) Ziedler, M. D. *Water: A Comprehensive Treatise*; Franks, F. Ed.; Plenum: New York, 1973, Vol. 2.
- (36) Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. *Introduction to Organic Chemistry*, 2nd ed.; MacMillan: New York, 1981.
- (37) MarFarlane, D. R.; Forsyth, M. *J. Cryobiology* **1990**, 27, 345.
- (38) Emiliani, S.; Bergh, M. V.; den Vannin, A. S.; Biramane, J.; Englert, Y. *Hum. Reprod.* **2000**, 15, 905.
- (39) Gao, C. Thermal Phenomena Study of Linear Polyalcohols Aqueous Solutions at Low Temperature. Ph. D. Dissertation, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 2004. [高 才. 线性多元醇水溶液低温下的热现象研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2004.]