

分子间引力的选择性

金松寿 唐新硕

(杭州大学化学系)

摘 要

应用气液色谱和分子模型相结合的方法,研究了各种化合物之间的分子间引力,发现在某些分子上可含有几个略带正电荷的氢原子所构成的正电集团,或几个带负电的原子所构成的负电集团,或由正负中心所构成的正负集团。当二分子上的集团结构互相适应(电子性质适应和空间结构适应)时,此等集团之间即可呈现出很强的作用力且有很高的选择性,从而导致许多物理性质的反常现象。

一、概 述

物质的许多重要物理性质,如沸点、熔点、吸附、粘度、表面张力及溶解度等等都和分子间引力有关。现在已知较普遍地存在于分子间的范德瓦尔引力有三种:(1)定向力^[1];(2)诱导力^[2,3];(3)色散力^[4]。唐敖庆和他的共同工作者对范德瓦尔引力理论作了全面的数学处理,使三种力都包括在统一处理之中,并从三级处理中认为还存在微弱的“三分子作用力”^[5-7]。

此外,从1920年Latimer和Rodebush^[8]首先指出了氢键存在以后,氢键和物性的关系亦渐被人们研究清楚。自50年代以后,又知电子给予体分子可与电子接受体分子发生作用。现在Mulliken所提出的电子转移络合物理论^[9-11]已为科学界所接受。

虽然从分子间三种力、氢键及电子转移络合物的性质搞清后,对物质的一些物性了解确已比往昔较为清楚,但是在沸点、溶解度、吸附热、表面张力以及色谱上不能解释的事实和反常现象实在众多。这是什么原因?我们认为其主要原因是分子间引力与分子结构适应性密切相关,而它们间的关系未被人注意或虽看到而未引起足够的重视。

几年来我们经过一些研究,已可确定各种分子间的作用相当普遍地存在着分子间结构适应性的现象。在许多分子上常有一些微带电荷的原子,由于空间的合适分布,构成各种形式的局部集团。这一分子的某种集团与另一分子的另一种集团,在符合电子性质适应及几何适应时往往引起特别的加强作用。这种加强的作用力可以说是适应集团间的

作用力。

在考虑整体分子间作用力时,若同时考虑和分子结构适应有关集团的增强作用,便可解释一系列物性的反常现象。我们曾用此观点对六氯环己烷各种异构体在30余种不同溶剂中的溶解度现象进行了较满意的阐明^[12,13]。并且也较满意地解释了溶媒对一些反应的影响^[14]及某些高分子溶液性质^[15]。

为了把各种类型分子上可能存在的各种原子集团及它们间的一些规律性初步搞清,我们采用色谱与分子模型相结合的方法-选用10余种物质作为固定相-测定了近20种含有不同官能团较有代表性的物质的保留时间,作了初步的理论探讨,结果也充分证明这种分子间的集团结构适应性广泛存在,并可使这些较复杂的色谱现象获得较合理的阐明。

在未讨论色谱实验及数据处理之前,有必要提出一些理论原则加以探讨,以便对复杂现象进行分析,并从中找到一些规律性和问题的实质。

二、理论基础

1. 适应集团间的作用能

分子间的作用是和分子的运动互相联系着的。分子间的作用能不过是各时间、各空间距离下作用能的统计平均值。由于运动分子间的距离及作用力经常在改变,显然二分子若接近机会越多、离开机会越少、靠拢停留的时间越长,则作用能越大。例如一个丙酮分子(含 $>C=O$ 基)移向并接近另一分子的双 H^+ 集团时(见图1),初看起来,双 H^+ 集团的作用能与二个分散存在的单 H^+ 作用能相等,但是双 H^+ 集团比单 H^+ 的瞬间作用力增大,即使只增大一倍,也会影响运动,因而可使分子较容易克服一部分热运动,使它停留在附近的时间大大增加,从而更大地增加作用能的统计平均值。更重要的是另一原因:接近分散的单 H^+ 时,其可继续运动而离开的运动自由度(或离开的方向)还有5个;当它接近双 H^+ 集团时,一旦 $>C=O$ 落入双 H^+ 集团势阱之后,其离开的运动方向只有三个(Z、Y及 $-Y$,见图1(a))。对于三 H^+ 集团,则离开的可能方向只有

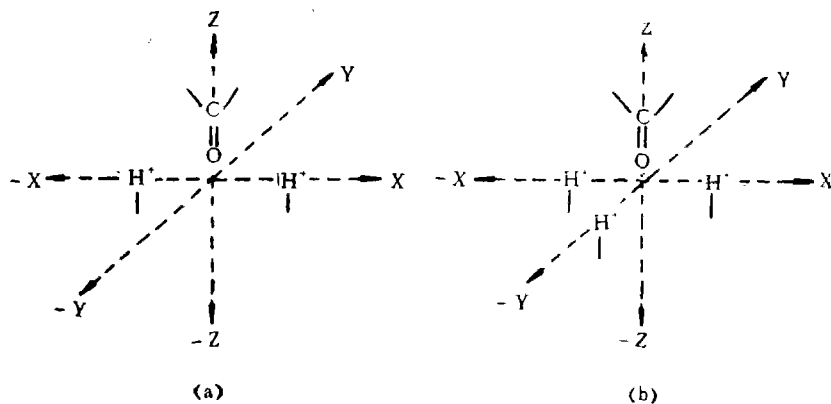


图 1

二个 (Y 及 Z) 或一个 (Z, 当 H^+ 与 H^+ 之间距离很小时)。故集团的存在大大减少离开的运动方向或概率, 从而增加接触时间或作用能的统计平均值。因此这种集团间的作用有它自己的特点:

(1) 不论是那一种力 (电荷作用、诱导、色散力等等), 集团的作用能不是单个元素作用能的总和。例如以电荷作用为例, 双 H^+ 集团的作用能大大超过二个单 H^+ 作用能的和。且其作用能的大小随集团电荷强度的增加而迅速增大。

(2) 集团间的作用往往有高度的选择性, 二个集团的电荷性质互相适应 (如正电集团与负电集团适应), 空间结构又互相适应时就可表现出较大的吸引能。其作用的大小决定于彼此间的适应程度。如不适应, 虽有集团亦无作用。因此这是有选择性的作用, 对空间结构非常敏感。例如 RCOR 的羰基 $>C=O$ 上的氧原子, 表现为一个向外凸出的负电荷, 很易靠拢并落入另一分子的三 H^+ 集团或双 H^+ 集团的势阱之中, 故有很好的空间及电荷适应, 因而呈现很大的作用能^[12, 13]。但若以 ROR 代替 RCOR, 由于醚中氧原子没有酮中那样凸出, 空间适应性就差了一些, 作用能就降低许多。

显然凡有利于分子间初步接近的因素, 均有利于后阶段集团发挥作用。反之即可减弱其作用。若同一分子上有二个相反的电荷集团处在近邻而朝向相同时 (如邻硝基甲苯

中的带正电的 $-CH_3$ 集团和带负电的 $-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ 集团, 对外来分子的吸引减弱, 无论对

另一分子的正电集团或负电集团), 就减少了二分子的初步接近机会, 从而降低了正集团与负集团间的作用。

2. 分子上集团的种类

集团的种类和分布一般可从分子模型中看出。不过形成电荷集团的条件有二: 一是原子上需带相当的电荷量; 二是需有相当集中的空间位置与合适的朝向。一个分子中正负电荷的产生是一个一分为二的过程。因此在分子上同时存在着带负电荷的原子和带正电荷的原子。由前者可构成负电集团, 后者构成正电集团或由二者共同构成正负集团。

(1) 正电集团

在有机化合物中正电集团一般由数个氢原子构成。有机分子中产生的正电荷往往分散在许多个氢原子上, 而每个氢原子所带正电荷较少, 其作用一直均被忽视。但应注意它们一旦形成集团后即可呈现很大的作用。从分子模型上可以看出 H^+ 集团可有如下多种:

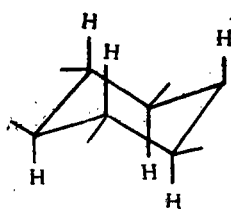
(a) 三 H^+ 集团

$\beta-C_6H_5Cl_3$ 及 $(CH_3CHO)_3$

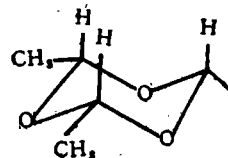
分子均含有三 H^+ 集团 (图 2)。

它们可与另一分子的 $>C=O$,

$-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ 等基团强烈作用,




$\beta-C_6H_5Cl_3$



$(CH_3CHO)_3$

(b) 甲基三H⁺集团

CH₃OH, CH₃NO₂, CH₃SOCH₃, CH₃--NO₂等分子均含甲基三H⁺集团。它可与含有凸出的负氧原子的 >C=O , $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ 及 $\text{P}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ 等负电集团发生较大作用。其作用力的大小与—CH₃上所带正电荷多少密切相关。CH₃COCH₃上一CH₃所带正电甚微,集团作用已经不大。

(c) 双H⁺集团

在不同分子中可有不同间距与朝向的双H⁺集团,例如1,4-二氧六环中的双H⁺集团(a),联吡啶中的双H⁺集团(b),偶氮苯中的双H⁺集团(c)(图3)。

(d) 次甲基多H⁺集团

聚乙二醇(PEG)和聚丙烯二醇(PPG)则含有如下的次甲基多H⁺集团(如图4)。

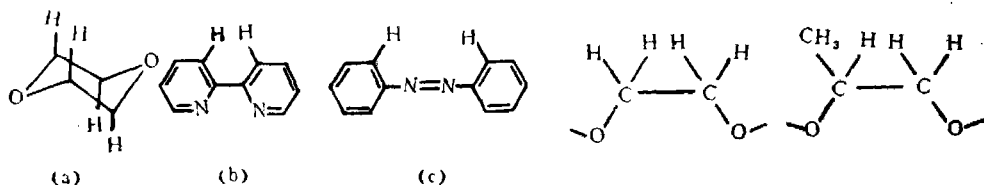
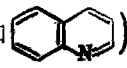



图 3

图 4

这些多H⁺集团与含有凸出负原子的多负集团如 $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ 及 $\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ 等较易适应,有较大的作用。

(2) 负电集团

有机分子中一些熟知的官能团如 >C=O , /O\ , /O\H , >N (如 ) 等都是负电集团,不过实际上负电只存在于氧、氮等原子上,所以这些可说都是单负集团。显然 $\text{-N}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$, $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ 和 $\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ 是双负集团,不过要注意分子中的二个带负电

的原子处在合适空间位置时,亦可联合一起,发挥集团作用,这也是双负集团。例如PEG中的双氧集团(图4),联吡啶中的双氮集团 。

(3) 正负集团

带正电的H原子和带负电的原子分布在合适的空间位置,可联合发挥其作用时,则呈现正负集团,如图5所示。它可与另一分子的正负集团适应和作用。但要达到几何适应的要求,带电原子的朝向与间距甚至分子骨架的变形都特别重要。并且欲有利于二个集团的靠拢与作用,正负集团常以双正(或多正)集团或双负(或多负)集团为基础衍生出来的(++, -)或(-, +)等集团为最有效(图5中后四个)。

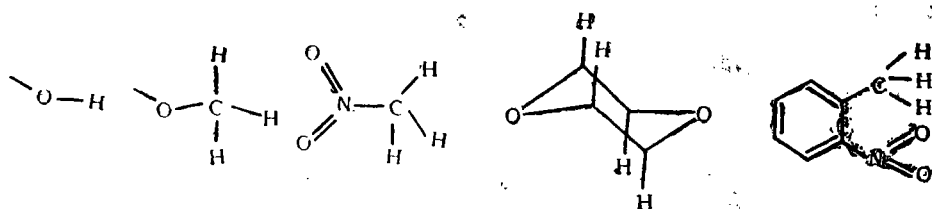
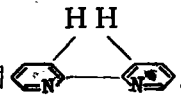


图 5

3. 集团的形成与变化

由于不同条件下分子内各部分的相对运动,原来存在的集团可以消失,亦可以产生原来不存在的新集团.例如联吡啶在较低温度时,尤其在其它物质的正电集团(或负电

集团)的影响下,可以呈现双 H^+ 集团和双氮集团 .但在较高温度时,由于热运动增加,分子偏离平面结构的概率增大,所示二个氢原子朝向变为一上一下,就不能成为双 H^+ 集团.由于氮原子暴露范围较大,集团作用虽尚可保留一部分,但亦丧失了大部分.又如聚乙二醇(PEG)在低温时以较稳定的反式构型(图 6 (a))为主;可是在较高温度时,顺式构型(图 6 (b))的比重就增大了.这样就形成了双氧集团和次甲基多 H^+ 集团.由此且可看出在易变动的软骨架分子上,集团及其适应性、选择性均易发生变动.

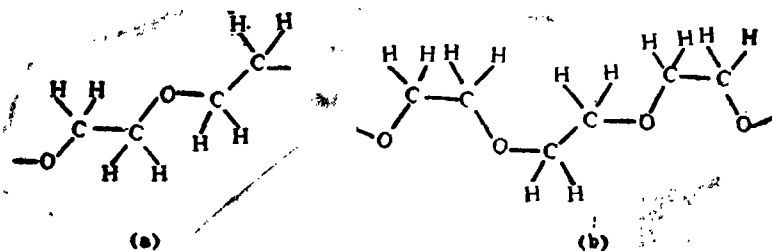


图 6

三、实验和结果

采用经过水洗,然后在 160°C 以上烘干、过筛的 60—80 目 6201 担体,分别载以 5% 的磷酸三苯酯、磷酸三丁酯、联吡啶、喹啉、偶氮苯、邻硝基甲苯、对硝基甲苯及 1.5% 的聚乙二醇(分子量为 6000)、4% 的 $\beta\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、6.7% 的三聚乙醛及 30% 的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作为固定相.用柳本 3DH 型色谱仪及热导检知器,以氢气为载气,测定各种纯化合物在不同固定相上的保留时间.对每种固定相,测定不同物质时采用相同的操作条件.为消除固定相浓度及操作条件的影响,色谱研究者均采用相对保留时间 T_r ,亦即将测得物质的保留时间,除以某参考物质在同样条件、同一柱上所测得的保留时间.为便于研究集团间的作用,今采用非极性的 CCl_4 为参考物质,并将所求得的相对保留时间列于表 1.表中所列物质,除了能形成氢键的醇类独立作为

一类外,其余均按它们的偶极矩大小次序排列。

根据色谱理论,相对保留时间的大小大致可以表示各物质和固定相分子间作用力的相对大小。观察及比较表中同一横行和直行数据,立即可以发现一系列反常的数据或问题,它们均不能用偶极矩或键偶极(决定定向力的因素),及分子量、极化度(决定诱导力及色散力因素)的大小来解释。今将这些反常数据用黑体字加横线标出,并用号码 a, b, c... 加以标志。下节中将按照 a, b, c... 次序一一加以讨论。它将表明这些反常现象正是集团之间作用的结果。

此外,为消除大部分色散力及诱导力因素,分别用溶质的克分子折射度除它们的相对保留时间,将结果列于表 2。可以看出反映在表 1 中的反常情况同样反映在表 2 中。所以对表 1 的讨论同样适用于后者。

四、问题讨论

1. 为什么非极性的固定相 $\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ 和极性中等的固定相 $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ 对于醇、醛、酮、酯、1,4-二氧六环的 T_r 值远远比其它固定相(亦有极性很大的)大得多?尤其是对醛酮的 T_r 大得惊人,有时且比醇类(可以形成氢键)还要大。在所列表物质中,为什么三聚乙醛在各种固定相上的 T_r 远远超过其它各物质,而在固定相对硝基甲苯、偶氮苯及 77°C PEG 上却不大?

这些问题都不能用偶极矩、极化度差别、氢键及电子转移作用所能解答。而从集团间的作用来看,则很显然。 $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ 和 $\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ 均含三 H^+ 集团。它可与各种强负集团强烈作用,尤其对于带有强负电荷而凸出的 $>\text{C}=\text{O}$ 有很大的结构适应性,故对醛、酮的 T_r 非常大。

对硝基甲苯的 $-\text{NO}_2$ 负电荷很弱,而偶氮苯中的氮原子躲在分子之中,所以二者均不能和三 H^+ 集团作用,它们和三聚乙醛间只是平常分子间的一般作用, T_r 值均小。 77°C 的 PEG 虽含有强的双氧集团,但由于它的朝向及位置和三聚乙醛结构不相适应,妨碍了负端落入三 H^+ 集团势阱(见图 7(a)及(b)),从而降低了 T_r 值。

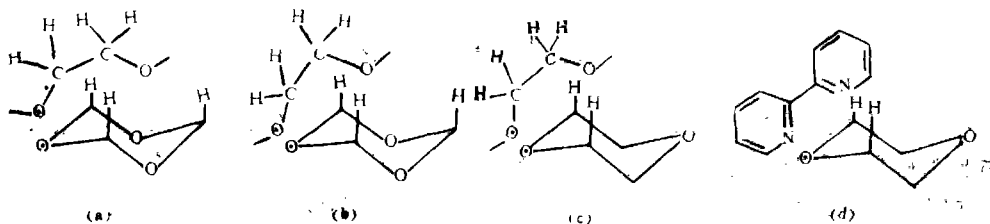

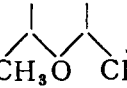


图 7 (二个 \ominus 原子间的排斥降低了结构适应性)

2. 为什么分子量与乙酸乙酯相同,而偶极矩接近零的 1,4-二氧六环在表 1 各种固定相(43°C 联吡啶, 77°C PEG 除外)上的 T_r 几乎仅次于三聚乙醛而比其它物质都大得多?为什么它在色谱上的表现亦与三聚乙醛非常类似(如在 77°C PEG 上的 T_r 特别低),而只在固定相偶氮苯、硝基甲苯、 $\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ 上不同?

这显然由于 1,4-二氧六环含有二组双 H⁺ 集团 (见图 3), 其部分结构  且与三聚乙醛类似所致。双 H⁺ 集团的作用是使它在多数固定相上 T_r 值特大而仅次于三聚乙醛的主要原因。同三聚乙醛一样, 77°C PEG 的双氧集团和 43°C 联吡啶上的双氮集团也妨碍了它们与 1,4-二氧六环中双 H⁺ 集团的作用 (见图 7 (c) 及 (d))。

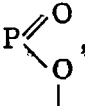
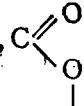
1,4-二氧六环与三聚乙醛的最大差别之一是它含有凸出的负氧原子, 可与偶氮苯的双 H⁺ 集团 (图 3), β -C₆H₅Cl₃ 的三 H⁺ 集团, 硝基甲苯上的 -CH₃ 三 H⁺ 集团作用而有较大的 T_r; 而三聚乙醛中的每个氧原子却躲在旁边二个甲基之中 (如图 2



所示 ) , 不能与这些物质的双 H⁺ 集团或三 H⁺ 集团发生作用。故 T_r 反而较小。

3. 偶氮苯分子含有二组双 H⁺ 集团, 较低温度 (如 43°C) 时联吡啶也含有双 H⁺ 集团。它们与强负集团 (尤其含有凸出的负电荷) 的作用清楚地回答了为什么醇、酮、醛、酯在这二个固定相上的 T_r 特大, 且比其它极性很大的固定相 (如 PEG, 磷酸三苯酯, 邻硝基甲苯等) 上的 T_r 还要大得多。

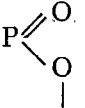
联吡啶上的双 H⁺ 集团及其作用, 随着温度升高而消失。这也是为什么当温度从 43°C 升高到 61°C 时, 醇、酮、醛、酯对它的 T_r 急骤下降到原先一半的原因; 而其它只含弱负电集团的硝基甲烷、三氯甲烷的 T_r 只稍稍降低。这因为它们对联吡啶的双 H⁺ 集团本来就无多大作用。

三聚乙醛在 61°C 联吡啶上的 T_r 反而超过 43°C 的 T_r, 是另一个反常现象。这由于温度升高, 联吡啶上的双氮集团 (与三聚乙醛上的三 H⁺ 集团不适应, 见图 7) 亦随之破坏, 而变成与三聚乙醛结构适应的单负集团, 故使 T_r 增大。

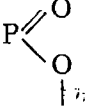
4. 硝基甲烷分子上的甲基三 H⁺ 集团及它和其它分子的强负集团 (如 , ,

,  等) 的强烈作用致使它在如下一组固定相上的 T_r 均大大超过酮、醛, 甚至可超过乙醇 (虽然硝基甲烷的分子量小而偶极矩和酮类接近)。

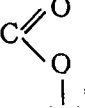
53°C 磷酸三苯酯

(含 ) (不含强正电集团)

25°C 磷酸三丁酯

(含 ) (不含强正电集团)

57°C 邻苯二甲酸二辛酯

(含 ) (不含强正电集团)

27°C 聚乙二醇 (含 $\diagup \text{O} \diagdown$) (不含强正电集团)

61°C 喹啉 (含 N) (不含强正电集团)

61°C 联吡啶 (含 N) (不含强正电集团)

这些强正电集团与强负电集团间的作用也是为什么在下列一组固定相上, 硝基甲烷的 T_r 却近于或少于酮、醛的原因。

55°C 及 84°C 对硝基甲苯 (含甲基三 H^+ 集团及弱负集团)

19°C 三聚乙醛 (含三 H^+ 集团, 负中心躲在分子中)

43°C 联吡啶 (含双 H^+ 集团及双氮集团)

77°C 聚乙二醇 (含次甲基多 H^+ 集团及双氧集团)

这些固定相上的 H^+ 集团可与酮、醛的 $>\text{C}=\text{O}$ 基发生强烈作用。

此外, 表 1 中所示对硝基甲苯的表现颇与硝基甲烷类似, 这亦由于它们都含有甲基三 H^+ 集团所致。

5. 温度升高, 分子热运动加剧, 偶极之间的定向力变小, 氢键可被破坏。这些都使 T_r 一般随温度升高而变小, 例如在固定相磷酸三丁酯, 联吡啶上都是这样的。但奇怪的是为什么在聚乙二醇上, 醛、酮、酯的 T_r 值均随温度升高而增大, 其它物质 (包括硝基甲烷) 却符合一般趋势。前面有几处的讨论已表明聚乙二醇随着温度的升高, 可以出现次甲基多 H^+ 集团 (见图 6, 7)。显然, 醛、酮、酯 T_r 值的反常增大是由于它们的

$>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 负集团和次甲基多 H^+ 集团强烈作用所引起。

6. 醛、酮的偶极矩远远超过酯, 为什么在一些固定相上 (如 77°C PEG, 偶氮苯和对硝基甲苯, 联吡啶等) 酯的 T_r 可以大于醛、酮的? 这些固定相都含有双 H^+ 集团、

三 H^+ 集团或多 H^+ 集团。这表明酯的双负集团 $-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 与它们的结构适应性及相互作用

用超过单负集团 $>\text{C}=\text{O}$ 。例如乙酸甲酯多数 T_r 远低于丙酮, 但在这些含正 H^+ 集团的固定相上 T_r 却大于丙酮。同样乙酸乙酯 ($\mu = 1.8\text{D}$, 分子量为 88) 在多数固定相上的 T_r 虽小于丁酮 ($\mu = 2.8$, $M = 72$) 和丁醛 ($\mu = 2.7$, $M = 72$), 但在 43°C 联吡啶 (含双 H^+ 集团) 及对硝基甲苯 (含 $-\text{CH}_3$, 三 H^+ 集团) 上, 乙酸乙酯的 T_r 仍

大于或等于丁酮和丁醛。虽然乙酸乙酯的双负集团 $-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 被 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 的屏蔽, 要比

乙酸甲酯 $-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 被 $-\text{CH}_3$ 的屏蔽严重得多, 但仍能在一定程度上表现出双负集团和

多 H^+ 集团的结构适应性。

7. 为什么酮、醛、酯、醇在固定相对硝基甲苯 ($\mu = 4.45\text{D}$) 上的 T_r 大大超过

邻硝基甲苯 ($\mu=3.7D$) 上的 T_r ，而硝基甲烷、三聚乙醛、1,4 二氧六环在邻硝基甲苯上的 T_r 却大于在对硝基甲苯上的 T_r ，

其根本原因在于：邻硝基甲苯上有相邻的正电集团 $-CH_3$ 和负电集团 $-NO_2$ 。前面曾述及凡有朝向相同的相反电荷集团集中在一块，势必减弱它们与另一分子（如醛、酮）上正电集团或负电集团（如 $>C=O$ ）的单独作用。所以醛、酮、酯在此固定相上 T_r 较低决非单由偶极矩较小所引起。因为极性分子三氯甲烷对上面二种固定相上的 T_r 值几乎相等。

另一方面，相邻正电集团 $-CH_3$ 和负电集团 $-N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ 却可形成正负集团。它可与另一分子上合适的正负集团强烈作用（见图 8）。这就使邻硝基甲苯上，硝基甲烷、三聚乙醛等物质 T_r 超过对硝基甲苯上的 T_r 。

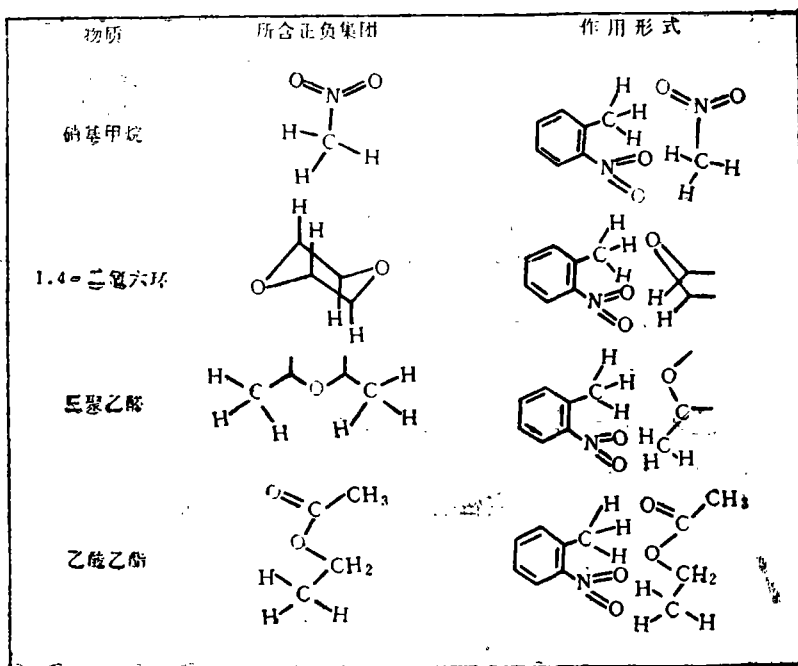


图 8

8. 二个作用集团间的适应性大小还可以解释表 1 中一些反常数值。例如，三聚乙醛中的三 H^+ 集团虽和 $\beta-C_6H_5Cl$ 中的非常类似，但对于三聚乙醛、乙醇的 T_r (10.90) 大大超过甲醇 (4.26)，可是对于 $\beta-C_6H_5Cl$ 及邻硝基甲苯，乙醇的 T_r 却小于分子量较低的甲醇。三聚乙醛和 $\beta-C_6H_5Cl$ 的差异之一是它们所包含的正负集团 $\left[\begin{smallmatrix} H^+ \\ H^+ \end{smallmatrix} O^{-\delta} \right]$ ， $\left[\begin{smallmatrix} H^+ \\ H^+ \end{smallmatrix} Cl^{-\delta} \right]$ 中氧原子和氯原子的朝向不同，因而对于乙醇、甲醇显示出不同的结构适应性，这可从图 9 中 (a) 及 (d) 看出。

把图 9 中的 (b) 及 (c) 和 (a) 比较一下，立即可以理解在固定相三聚乙醛上，丁酮、丙酮的 T_r 是表 1 中最大数值的原因。除了 $>=O$ 可与三 H^+ 集团作用外，还有正负

集团在起作用。后者的结构适应性且与乙醇类似。乙酸乙酯及乙酸甲酯的 $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ 端虽与丙酮相同,但另一部分却和三聚乙醛分子甚不适应(图9(c)),故 T_r 小得多。

三聚乙醛和丁醛、邻硝基甲苯和甲醇分子正负集团间的结构适应性亦可从分子模型看出,今亦示意在图9(e)及(f)。

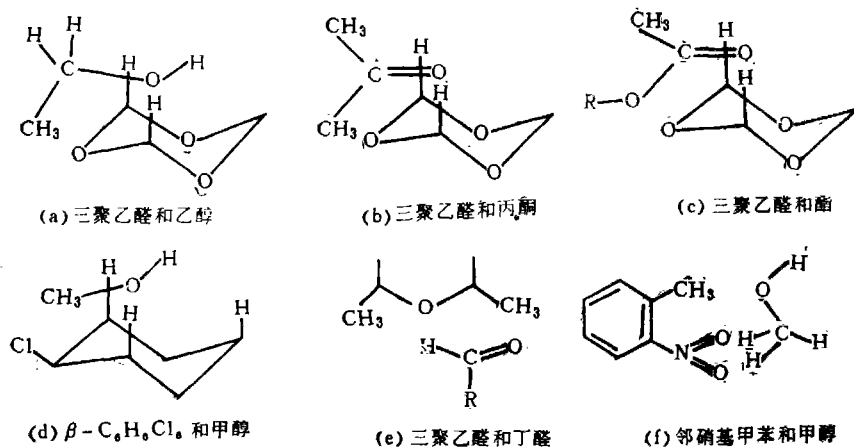


图 9

对硝基甲苯在较低温度时,不存在正负集团。但当温度升高,硝基偏离苯环平面,几乎与苯环垂直时,亦会形成以 $-\text{N}=\text{O}$ 为基础,辅以苯环上一个 H^+ 原子的正负集团

(可写成 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{O}$)。它亦可与其它分子(如丁醛,1,4-二氧六环)中很强的正负集团作用,这里不加讨论。

以上仅是对分子结构适应性的定性描述,目前尚不能定量地或半定量地加以处理,尚待以后进一步研究。

五、结 论

从上面一些问题的提出和讨论可以看出表中实验数据很多均非偶极矩、极化度、分子量大小、氢键等作用所能阐释,但若同时考虑了集团间的作用力,就能获得满意的解释。并可得到如下几点结论及规律性:

1. 各种分子中存在着运动的各种形式的集团。初步可分为正电集团、负电集团和正负电集团。

2. 各种分子间相当普遍地存在着集团与集团间的作用力。二集团间若符合电子性质(包括电荷种类及强度)适应和空间结构适应(有合适的位置与朝向)时,集团间作用才表现出来。

3. 集团间作用似有二个特点:一是它的高度选择性;二是它的作用能比构成集团之元素单独所表现的总和要大得多,所以是一种以分子结构适应性为基础的增强作用。

4. 多 H^+ 集团与负电集团有很大作用力。多负集团与多 H^+ 集团有更大的适应性与作用力。
5. 重要的正负集团常以多 H^+ 集团或多负集团为基础衍生而成。单正单负构成的集团(除非电荷很强)似不甚重要。
6. 正负集团与正集团或负集团的作用不及正集团和负集团之间的作用。

参 考 文 献

- [1] Keesom, W. H., *Proc. K. Akad. Wetens. Amsterdam*, 15, 256, 417, 643 (1912); 23, 939-943 (1921); *Physik. Z.*, 22, 129, 643 (1921); 23, 225 (1922).
- [2] Debye, P., *Physik. Z.*, 21, 178 (1920); 22, 302 (1921).
- [3] Falkenhagen, H., *Physik. Z.*, 23, 87 (1922).
- [4] London, F., *Z. Phys.*, 63, 245 (1930); *Z. Physik. Chem.*, 11 B, 222 (1930); 33 B, 8 (1936).
- [5] 唐敖庆, 江元生, 东北人民大学自然科学学报(1), 280 (1955).
- [6] 唐敖庆, 孙家钟, 科学记录, (1), 219(1957); (2), 135 (1958).
- [7] 唐敖庆, 曾成, 化学学报, 21, 213(1955).
- [8] Latimer, W. M., and Rodebush, W. H., *J. A. C. S.*, 42, 1419 (1920).
- [9] Mulliken, R. S., *J. A. C. S.*, 72, 600 (1950).
- [10] Mulliken, R. S., *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952).
- [11] Mulliken, R. S., *J. A. C. S.*, 74, 811 (1952).
- [12] 金松寿, 郑小明等, 杭州大学学报(自然科学版), 1(4), 111-120 (1964).
- [13] 金永木, 金松寿, 杭州大学学报(自然科学版) 4, 87-95 (1979).
- [14] 金松寿, 陈雄飞, 戎宣德, 杭州大学学报(自然科学版) 3(1), 91-100 (1966).
- [15] 许承威, 金松寿, 杭州大学学报(自然科学版) 4, 69-86 (1979).

SELECTIVITY OF INTERMOLECULAR FORCE

Jin Songshou and Tang Xinshuo


(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

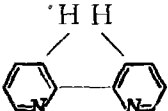
ABSTRACT

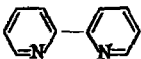
Up to date, the orders of many physical properties, such as reduced retention time on gas chromatography, solubilities, solvation, boiling points, etc. cannot be explained satisfactorily with the dipole moment, polarizability and molecular weight of the molecule as well as the consideration of the formation of hydrogen bond and electron-transfer complex. It is caused by the selectivity of intermolecular force, in other words,

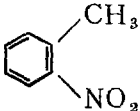
by the presence of some unknown specific interaction between the molecules, described by many authors.

The authors have investigated the intermolecular forces among various compounds, by applying the combined method of gas chromatography and molecular models. The observed results show that the presence of the strengthening interaction between the adaptable groups existing on the different compounds respectively.

The molecules may contain various groups constituted by either several positive-charged H atoms (such as $-\text{CH}_3$,  in hexachlorocyclohexane,

 in bipyridine) or several negative-charged atoms (such as

$-\text{N}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{O}$, ) as well as the groups formed by positive

and negative centers (such as ). As the structures of groups

(including electronic and steric effects) are very adaptable to each other, the interaction between the adaptable groups on two molecules respectively will greatly strengthen the intermolecular forces and show its selectivity, which induces many abnormal orders of reduced retention time on gas chromatography and other physical properties.

From this point of view, the authors have interpreted the heat of solution and the solubilities of the isomers of $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ in many solvents, and discussed the properties of some polymer solution and the effects of solvent on the reaction rate in another papers.