

烷烃同分异构体的沸点 与分子结构的定量关系

张玉林 王乃信

(西北农业大学基础科学系, 陕西杨凌 712100)

摘 要 以碳原子数 N 和 Wiener 指数 W, P 为结构参数, 建立了烷烃同分异构体的沸点与其分子结构间的定量关系式, 用此式计算了 76 个支链烷烃的沸点。结果表明, 该式适用范围广泛, 计算结果较准确, 可用于预测烷烃同分异构体的沸点。

关键词 烷烃同分异构体, 沸点, 结构参数, Wiener 指数

分类号 O621.2

沸点是烷烃主要的物理性质之一。对直链烷烃的沸点与分子结构的关系, 人们已进行了很多研究, 提出了许多计算公式^[1], 其中以下式计算结果较为准确:

$$\log(1078 - T_b) = 3.0319 - 0.04999N^{2/3} \quad (1)$$

式中, T_b 为沸点的绝对温度值, N 为分子中碳原子数。

朱龙观^[2]、冒宁生^[3]分别对 (1) 式加以修正, 用于计算烷烃同分异构体的沸点, 虽然其计算结果都较好, 然而这些修正公式适用范围均有限, 计算结构复杂的烷烃的沸点时误差很大, 而且这些修正公式纯属经验公式, 缺乏明确的理论基础。本文用拓扑指数法对 (1) 式加以修正, 得到了一个新的计算公式, 该式能较好地表达烷烃同分异构体的沸点与分子结构间的定量关系, 现报道如下。

1 计算公式的建立

沸点属于凝聚型性能, 这类性能主要取决于分子间的相互作用力^[4]。液态烷烃是典型的范德华液体, 其分子间作用力主要是色散力, 因而烷烃的沸点主要取决于分子的大小、形状及支化度。在碳原子数相同的烷烃的各个同分异构体中, 直链烷烃沸点最高, 支链烷烃沸点都较低, 这是由于支链的影响, 使得分子间作用力减小, 从而导致沸点降低。支链对分子的大小和形状都有影响, 因而对沸点也有影响。支链的多少不同, 即支化度不同, 表示分子内相互作用情况也不同。用碳原子数 N 及 Wiener 指数 W, P 作为结构参数, 可以表征烷烃分子的大小、形状和支化度。碳原子数 N 可以表示分子的大小。Wiener 指数 W 是反映分子的大小和形状的拓扑指数, Wiener 指数 P 则是反映分子内相互作用的拓扑指数。因此, 只要对 (1) 式加以改进, 增加以 N, W 和 P 3 个结构参数表达支链影响的修正项, 就可以表示烷烃同分异构体的沸点与分子结构间的定量关系。

经过分析, 烷烃同分异构体的沸点与分子结构间的定量关系可以下式表示:

收稿日期 1998-05-08

作者简介 张玉林, 男, 1943 年生, 副教授

$$\log(1078 - T_b) = 3.0319 - 0.04999N^{2/3} + A \cdot \frac{\Delta W}{N^y} + B \cdot \Delta P \tag{2}$$

式中 $\Delta W = W_0 - W, \Delta P = P_0 - P$, 其中 W_0, P_0 及 W, P 分别表示碳原子数 N 相同的直链烷烃及支链烷烃的 Wiener 指数; A, B, y 为待定的常数。借助于电子计算机, 用最小二乘法, 对从文献 [5] 中查得的 74 个支链烷烃 ($N = 4 \sim 10$) 进行拟合, 求得: $y = 2.0, A = 0.059350, B = 0.0032271$ 。

关于烷烃 Wiener 指数的计算, 可参见文献 [1]。

2 结果与讨论

为了检验 (2) 式的准确性, 用该式计算了文献 [5] 中 76 个支链烷烃 ($N = 4 \sim 11$) 的沸点, 计算值与实验值符合得很好。除 2, 2, 4, 4-四甲基戊烷误差较大外 ($\Delta = -8.17$, 相对误差 = 2.06%), 其余 75 个烷烃的 $|\Delta|$ 均小于 2.80, 相对误差均小于 0.75%; 其中 $|\Delta| < 2.00$ 的烷烃有 60 个, 占 78.95%; $|\Delta| < 1.00$ 的烷烃有 43 个, 占 56.58%; 76 个烷烃的平均误差为 1.101。部分计算结果见表 1。与文献 [2] [3] 相比较 (比较结果见表 2), 本文的计算结果更为准确。

表 1 部分烷烃同分异构体沸点的实验值与计算值

烷 烃 名 称	<i>N</i>	<i>W</i>	ΔW	<i>P</i>	ΔP	$T_{b(实)}$		$T_{b(计)} / K$	Δ / K	相对误差 / %
						$^{\circ}C$	K			
2 甲基丁烷	5	18	2	2	0	27.8	300.95	300.90	- 0.05	0.02
2 甲基戊烷	6	32	3	3	0	60.3	333.45	333.64	+ 0.19	0.06
2, 2 二甲基丁烷	6	28	7	3	0	49.7	322.85	322.25	- 0.60	0.19
(dl)-3 甲基己烷	7	50	6	5	- 1	92	365.15	365.13	- 0.02	0.005
2, 4 二甲基戊烷	7	48	8	4	0	80.5	353.65	355.79	+ 2.14	0.61
3, 3 二甲基戊烷	7	44	12	6	- 2	86.1	359.25	358.47	- 0.78	0.22
2, 2, 3 三甲基丁烷	7	42	14	6	- 2	80.9	354.05	354.44	+ 0.39	0.11
4 甲基庚烷	8	75	9	6	- 1	117.7	390.85	390.84	- 0.01	0.003
2, 5 二甲基己烷	8	74	10	5	0	109	382.15	384.23	+ 2.08	0.54
3, 4 二甲基己烷	8	68	16	8	- 3	117.7	390.85	390.78	- 0.07	0.02
3 乙基己烷	8	72	12	7	- 2	118.5	391.65	391.54	- 0.11	0.03
2 甲基 -3 乙基戊烷	8	67	17	8	- 3	115.6	388.75	389.31	+ 0.56	0.14
2, 2, 4 三甲基戊烷	8	66	18	5	0	99.2	372.35	372.28	- 0.07	0.02
2, 3, 3 三甲基戊烷	8	62	22	9	- 4	114.7	387.85	387.07	- 0.78	0.20
2, 3, 4 三甲基戊烷	8	65	19	8	- 3	113.4	386.55	386.36	- 0.19	0.05
2, 2, 3, 3 四甲基丁烷	8	58	26	9	- 4	106.5	379.65	381.14	+ 1.49	0.39
2, 3 二甲基庚烷	9	102	18	8	- 2	140.5	413.65	413.74	+ 0.09	0.02
(d)-2, 5 二甲基庚烷	9	104	16	7	- 1	136	409.15	411.04	+ 1.89	0.46
4, 4 二甲基庚烷	9	96	24	8	- 2	135.2	408.35	406.98	- 1.37	0.34
4 乙基庚烷	9	102	18	8	- 2	141.2	414.35	413.74	- 0.61	0.15
2 甲基 -3 乙基己烷	9	96	24	9	- 3	138	411.15	411.95	+ 0.80	0.19
4 甲基 -3 乙基己烷	9	94	26	10	- 4	140.4	413.55	414.64	+ 1.09	0.26
2, 2, 3 三甲基己烷	9	92	28	9	- 3	131.7	404.85	407.44	+ 2.59	0.64
2, 2, 5 三甲基己烷	9	98	22	6	0	124	397.15	399.23	+ 2.08	0.52
2, 3, 4 三甲基己烷	9	92	28	10	- 4	139	412.15	412.40	+ 0.25	0.06
2, 3, 5 三甲基己烷	9	96	24	8	- 2	131.3	404.45	406.98	+ 2.53	0.63

续表 1

烷 烃 名 称	N	W	ΔW	P	ΔP	$\frac{T_{b(实)}}{K}$		$T_{b(计)} / K$	Δ /K	相对误差 / %
						℃	K			
3, 3, 4三甲基己烷	9	88	32	11	- 5	140. 5	413. 65	412. 85	- 0. 80	0. 19
2, 3二甲基 -3乙基戊烷	9	86	34	12	- 6	141. 6	414. 75	415. 55	+ 0. 80	0. 19
2, 4二甲基 -3乙基戊烷	9	90	30	10	- 4	136. 73	409. 88	410. 15	+ 0. 27	0. 07
3, 3二乙基戊烷	9	88	32	12	- 6	146. 2	419. 35	417. 78	- 1. 57	0. 37
2, 2, 3, 3四甲基戊烷	9	82	38	12	- 6	140. 27	413. 42	411. 06	- 2. 36	0. 57
2, 2, 3, 4四甲基戊烷	9	86	34	10	- 4	133	406. 15	405. 63	- 0. 52	0. 13
2, 2, 4, 4四甲基戊烷	9	88	32	6	0	122. 7	395. 85	387. 68	- 8. 17	2. 06
5甲基壬烷	10	149	16	8	- 1	165. 1	438. 25	438. 06	- 0. 19	0. 04
2, 6二甲基辛烷	10	146	19	8	- 1	160. 5	433. 65	435. 44	+ 1. 79	0. 41
2, 7二甲基辛烷	10	151	14	7	0	159. 6	432. 75	435. 05	+ 2. 30	0. 53
3, 3, 5三甲基庚烷	10	126	39	10	- 3	155. 7	428. 85	427. 37	- 1. 48	0. 35
2甲基癸烷	11	212	8	8	0	189. 2	462. 35	463. 43	+ 1. 08	0. 23

注: 误差 (Δ)= $T_{b(计)} - T_{b(实)}$; 相对误差= $\frac{|\Delta|}{T_{b(实)}} \times 100\%$.

表 2 烷烃同分异构体 沸点计算结果的比较 个

计算方法	相对误差				烷烃总数
	> 2%	1% ~ 2%	0. 5% ~ 1%	< 0. 5%	
本 文	1	0	16	59	76
文献 [2]	6	20	10	15	51
文献 [3]	2	12	15	22	51

对于直链烷烃 , 由于 $\Delta W= 0, \Delta P= 0$, (2) 式就简化为 (1) 式, 因而 (1) 式可看成是 (2) 式的特殊情形。 (2) 式适用于所有的烷烃, 式中修正项 $0. 059350 \times \frac{\Delta W}{N^{2. 04}} + 0. 003227 K \Delta P$ 体现了支链对烷烃沸点的影响 计算表明, 凡是支链烷烃, 该修正项的值都大于零, 这就意味着, 支链烷烃分子间的作用力都比碳原子数相同的直链烷烃小, 因而支链烷烃的沸点都比碳原子数相同的直链烷烃低 该修正项的值越大, 表明烷烃分子间的作用力越小, 这样的支链烷烃沸点也就越低

3 小 结

本文以碳原子数 N 及 Wiener 指数 W, P 为结构参数, 在 (1) 式的基础上, 建立了烷烃同分异构体的沸点与其分子结构间的定量关系式 该式适用范围广泛, 计算结果较准确 应用该式可以方便准确地预测实验值未知的烷烃同分异构体的沸点, 这无论在理论上还是实践上都有一定意义。

参 考 文 献

1 [日] 细矢治夫, 丸山有成著. 结构与物性. 方小钰等译. 上海: 上海科学技术出版社, 1979. 88~ 90, 99~ 100

2 朱龙观. 烷烃同分异构体沸点经验计算式. 化学通报, 1989(8): 55~ 56

3 冒宁生. 饱和链烃沸点的通用经验计算公式. 大学化学, 1992, 7(3): 57~ 59

4 蒋明谦. 有机化合物的同系线性规律. 北京: 科学出版社, 1980. 325~ 326

- 5 Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics, 63rd Edition. Boca Raton Florida: CRC Press Inc, 1982~ 1983. c-187~ c-467

Quantitative Relationship between Boiling Points and Molecular Structures of Alkane Isomers

Zhang Yulin Wang Naixin

(Department of Basic Science, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract This paper, using the number N of carbon atoms and Wiener index W , as structural parameters, established a quantitative relationship formula between boiling points and its molecular structure of alkane isomers. The boiling points of 76 branched-chain alkanes were calculated. The results clearly showed that application of this formula is of very wide range with more accurate of its calculated results. The formula can be used to forecast the boiling points of alkane isomers.

Key words alkane isomers, boiling point, structural parameter, Wiener index

我校“普通小麦抗赤霉细胞工程育种技术研究”通过鉴定

由西北农业大学陈耀锋副教授主持、农学系和植保系 10 位专家通力合作并在朱庆麟教授关怀下的“普通小麦抗赤霉细胞工程育种技术研究”项目,于 1999 年元月 12 日通过省级鉴定。该项目成果主要针对普通小麦抗赤霉遗传基础复杂,抗源缺乏,常规育种分离世代抗性鉴定不稳定及抗性类型难以获得等问题,研究利用禾谷镰刀菌毒素胁迫进行普通小麦抗赤霉定向细胞工程育种的技术体系及有关理论和实践问题。

该课题系统研究了禾谷镰刀菌毒素的粗提、纯化和鉴定方法,为镰刀菌毒素代替培养滤液作为选择剂提供了有效的实验方法。首次研究了利用花粉胚状体建立稳定的质地均一的单倍体、细胞无性系的技术路线和方法。解决了小麦单倍体、无性系继代难,再生难的问题;应用间隙多步正筛选系统在小麦单、双倍体两个水平建立起了完整的毒素胁迫筛选体系,获得了高于致死毒素浓度的细胞变异系,并从生理、生化及细胞和个体水平上对抗生变异体进行了系统鉴定。证明了通过间隙多步正筛选系统能获得抗性基因累加的抗赤霉变异体,而且这种变异体的抗性特性能在无性与有性繁殖中稳定传递,并有改变了的与抗性有关的生理生化特性。项目率先研究了镰刀菌毒素胁迫条件下小麦雄核发育规律,据此提出了在具有复杂遗传背景的杂交组合中,由于基因的分离和组合,小孢子中具有不同的抗生基因型类型,在镰刀菌毒素胁迫下,首先被淘汰的是对毒素敏感的基因型类型的论点。提出了利用杂种子代小孢子复杂的遗传系统,进行小麦胁迫、定向抗赤霉细胞工程育种的新思路、新观点;项目首次系统研究了镰刀菌毒素在小麦离体组织培养中的类激素活性,并据这一特性在抗性品种上的滞后表现规律提出了抗性品种降解镰刀菌毒素的观点。这为小麦品种抗扩展机理研究及抗赤霉定向细胞工程育种提供了主要理论基础和依据。

项目完成后,受陕西省科委委托,杨凌示范区科教局聘请校外 7 位著名专家对课题进行了鉴定。专家们一致认为,该项研究在“小麦抗赤霉育种”上有重大的理论价值和应用潜力,综合技术水平达到了国际先进水平。

(申云霞 供稿)