

烷烃的折光率与分子结构间的定量关系

张玉林, 王乃信

(西北农林科技大学基础科学系, 陕西杨陵 712100)

0623.11

0621.22

[摘 要] 以碳原子数 N 和 Wiener 指数 W, P 为结构参数, 通过数学拟合的方法, 建立了烷烃的折光率与其分子结构间的定量关系式, 并计算了 101 个烷烃的折光率。结果表明, 该式计算结果较准确, 应用该式可以预测烷烃的折光率。

[关键词] 烷烃; 折光率; 结构参数; Wiener 指数; 分子结构。

[中图分类号] O631.2 [文献标识码] A

折光率是烷烃主要的物理性质之一。对烷烃的折光率与分子结构间的定量关系, 人们研究甚少。秦永真等^[1]以 Wiener 指数 W, P 和碳原子数 N 作为结构参数, 研究了烷烃的折光率与其拓扑结构间的关系, 得到了一些定量关系式。这些关系式虽然表达了烷烃的折光率与其分子结构间的关系, 然而它们形式比较复杂, 计算过程比较麻烦, 计算结果也不很准确。

本研究仍以 Wiener 指数 W, P 和碳原子数 N 作为结构参数, 建立了一个表达烷烃的折光率与其分子结构间定量关系的计算公式, 该式形式比较简单, 计算结果比较准确, 并且具有一定的理论意义。

1 计算公式的建立

1.1 直链烷烃

直链烷烃的折光率曲线与沸点曲线很相似(图1)。直链烷烃的沸点与分子中碳原子数 N 间的关系, 可以用下式准确地来表示^[2]:

$$\log (1.078 - T_b) = 3.0319 - 0.04999 N^{2/3} \quad (1)$$

式中, T_b 为沸点的绝对温度(K)值, N 为分子中碳原子数。

因此, 可以推测直链烷烃的折光率 n_D^{20} 与分子中碳原子数 N 间的关系也可以用(1)式的一般形式来表示:

$$\log (a_0 - n_D^{20}) = A + BN^x \quad (2)$$

式中, a_0, A, B 和 x 均为待定的常数。

对从文献[3]中查得的 27 个直链烷烃($N=3\sim 35$)的折光率的实测值进行拟合, 借助于电子计算机, 用最小二乘法, 求得: $a_0=1.4772, x=0.05, A=6.6066, B=-6.9443$, 于是就得到了直链烷烃的折光率与分子结构间的定量关系式。

[收稿日期] 1999-09-13

[作者简介] 张玉林(1943-), 男, 副教授

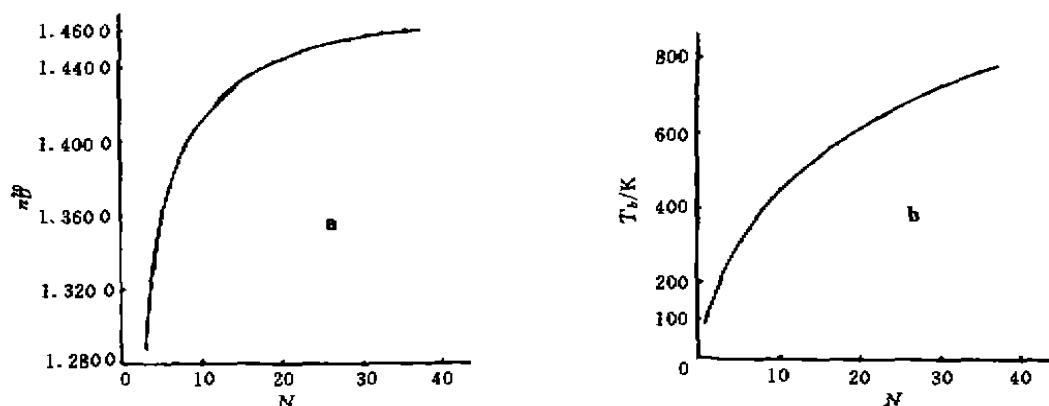


图1 直链烷烃的折光率曲线与沸点曲线

a. 折光率曲线; b. 沸点曲线

1.2 支链烷烃

折光率、沸点等性质都属于凝聚型性能,这类性能主要取决于分子间的作用力^[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,因而烷烃的折光率主要取决于分子的大小、形状及支化度。烷烃分子的大小可以用碳原子数 N 来表示。Wiener 指数 W , P 则是反映烷烃分子的大小、形状及分子内相互作用的拓扑指数^[1,2]。以碳原子数 N 及 Wiener 指数 W , P 作为结构参数,可以表征烷烃分子的结构^[5]。因此,只要在(2)式中增加以 W , P 和 N 3 个结构参数表达支链影响的修正项,就可以表示支链烷烃的折光率与分子结构间的定量关系。

经过分析,笔者认为,支链烷烃的折光率与分子结构间的定量关系可以表示为下式:

$$\log(1.4772 - n_D^{20}) = 6.6066 - 6.9443 N^{0.05} + C \cdot \frac{\Delta W}{N^y} + D \cdot \Delta P \quad (3)$$

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。(3)式中 C , D , 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[3]中查得的 74 个支链烷烃 ($N=5 \sim 14$) 进行拟合,求得: $y=2.0$, $C=0.1199$, $D=0.02417$ 。(3)式就是本文提出的烷烃的折光率与分子结构间的定量关系式。

关于烷烃 Wiener 指数的计算,可参见文献[2]和[6]。

2 结果与讨论

本文用(3)式计算了文献[3]中 27 个直链烷烃 ($N=3 \sim 35$) 和 74 个支链烷烃 ($N=5 \sim 14$) 的折光率,计算值 ($n_{D(计)}^{20}$) 与实测值 ($n_{D(实)}^{20}$) 符合得很好(表1)。计算结果是:除 2,2,4,4-四甲基戊烷误差较大 ($\Delta = -0.0097$, 相对误差 = 0.6895%) 外,其余 100 个烷烃的 $|\Delta|$ 均小于 0.0050, 相对误差均小于 0.345%; 其中 $|\Delta| \leq 0.0010$ 、相对误差 $\leq 0.072\%$ 的烷烃有 80 个, 占总数的 79.21%; $|\Delta| \leq 0.0003$ 、相对误差 $< 0.022\%$ 的烷烃有 39 个, 占 38.61%; 101 个烷烃的平均误差为 0.000821, 平均相对误差为 0.0585%。本文的计算结

果比文献[1]更加准确。

表 1 部分烷烃折光率的实测值与计算值

烷 烃 名 称	N	W	ΔW	P	ΔP	$n_{D,20}^{\text{实}}$	$n_{D,20}^{\text{计}}$	误差 (Δ)	相对误差/ %
丁烷	4	10	0	1	0	1.332 6	1.331 4	-0.001 2	0.090 1
2,2-二甲基丁烷	6	28	7	3	0	1.368 8	1.368 9	+0.000 1	0.007 3
2,4-二甲基戊烷	7	48	8	4	0	1.381 5	1.383 4	+0.001 9	0.137 5
4-甲基庚烷	8	75	9	6	-1	1.397 9	1.398 8	+0.000 9	0.064 4
2,5-二甲基己烷	8	74	10	5	0	1.392 5	1.394 0	+0.001 5	0.107 7
3-乙基己烷	8	72	12	7	-2	1.401 8	1.402 1	+0.000 3	0.021 4
2,3,3-三甲基戊烷	8	62	22	9	-4	1.407 5	1.407 1	-0.000 4	0.028 4
2-甲基辛烷	9	114	6	6	0	1.402 9	1.404 0	+0.001 1	0.078 4
3,4-二甲基庚烷	9	98	22	9	-3	1.410 8	1.411 7	+0.000 9	0.063 8
4,4-二甲基庚烷	9	96	24	8	-2	1.407 6	1.407 5	-0.000 1	0.007 1
3-甲基-3-乙基己烷	9	92	28	10	-4	1.414 0	1.414 0	0	0
3,3,4-三甲基己烷	9	88	32	11	-5	1.417 8	1.416 6	-0.001 2	0.084 6
2,3-二甲基-3-乙基戊烷	9	86	34	12	-6	1.418 6	1.419 5	+0.000 9	0.063 4
2,2,4,4-四甲基戊烷	9	88	32	6	0	1.406 9	1.397 2	-0.009 7	0.689 5
癸烷	10	165	0	7	0	1.410 2	1.411 9	+0.001 7	0.120 6
2,2,4-三甲基庚烷	10	131	34	8	-1	1.409 2	1.409 3	+0.000 1	0.007 1
3-甲基癸烷	11	206	14	9	-1	1.417 7	1.418 7	+0.001 0	0.070 5
十六烷	16	680	0	13	0	1.434 5	1.434 6	+0.000 1	0.007 0
二十二烷	22	1771	0	19	0	1.445 5	1.445 5	0	0
三十五烷	35	7140	0	32	0	1.456 8	1.456 7	-0.000 1	0.006 9

注:误差(Δ)= $n_{D,20}^{\text{计}}-n_{D,20}^{\text{实}}$; 相对误差= $\frac{|\Delta|}{n_{D,20}^{\text{实}}} \times 100\%$ 。

对于直链烷烃,由于 $\Delta W=0$, $\Delta P=0$, (3)式就简化为(2)式,因而(2)式可看成是(3)式的特殊情形。(3)式中修正项 $0.119 9 \cdot \frac{\Delta W^2}{N^2} + 0.024 17 \cdot \Delta P$ 体现了支链对烷烃折光率的影响。

应用(3)式可以方便地预测烷烃的折光率,这无论在理论上还是在实践上都具有一定意义。

[参考文献]

- [1] 秦永真,王舟浩. 维纳指数用于寻找烷烃拓扑结构和折光率的关系的研究[J]. 化学通报, 1991, (11): 38~40.
- [2] [日]细矢治夫,丸山有成. 结构与物性[M]. 方小钰译. 上海:上海科学技术出版社, 1979. 88~90, 99~102.
- [3] Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics (63rd ed.) [M]. Boca Raton Florida: CRC Press Inc, 1982~1983. C 185~554.
- [4] 蒋明谦. 有机化合物的同系线性规律[M]. 北京:科学出版社, 1950. 325~326.
- [5] 杨 锋, 罗明道, 屈松生. 分子拓扑指数的理论和应用[J]. 自然杂志, 1997, 19(1): 50~53.

[6] 张玉林. 烷烃 Wiener 指数的简便算法[J]. 大学化学, 1999, 14(2): 46~48.

The quantitative relationship between alkane refractive index and its molecular structure

ZHANG Yu-lin, WANG Nai-xin

(Department of Basic Science, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: This paper, using the number N of carbon atoms and Wiener index W , P as structural parameters, established a quantitative relationship formula between refractive indexes of alkanes and its molecular structure. The refractive indexes of 101 alkanes were calculated. The results show that the calculated results of the formula are quite accurate and that the formula possesses a certain theoretical significance. The formula can be used to forecast refractive indexes of alkanes.

Key words: alkanes; refractive index; structural parameter; Wiener index

· 简 讯 ·

西北农业大学 1998 年科技论文在全国的位次

据中国科技信息研究所 1998 年《中国科技期刊引证报告》(扩刊版)统计,西北农业大学 1998 年在所统计的 1 286 种科技期刊中共发表科技论文 310 篇,在全国高校中位居第 75 名;在全国农林高校中位居第 4 名,详见表 1。

表 1 1998 年我国高校(农林)科技论文数前 30 名名次表

位次	在全国 高校中的 位次	高校名称	论文 数/篇	位次	在全国 高校中的 位次	高校名称	论文 数/篇
1	44	中国农业大学	523	16	183	湖南农业大学	130
2	51	浙江农业大学	403	17	191	东北林业大学	125
3	75	华中农业大学	310	18	195	江西农业大学	121
4	75	西北农业大学	310	19	196	河南农业大学	120
5	77	南京农业大学	305	20	201	沈阳农业大学	117
6	88	山东农业大学	266	21	204	吉林农业大学	114
7	100	华南农业大学	238	22	208	内蒙古农牧学院	113
8	105	安徽农业大学	226	23	212	解放军农牧大学	109
9	136	河北农业大学	174	24	220	莱阳农学院	106
10	147	南京林业大学	164	25	221	四川农业大学	103
11	153	福建农业大学	159	26	221	中南林学院	103
12	160	西南农业大学	152	27	231	云南农业大学	95
13	165	福建林学院	147	28	234	黑龙江八一农垦大学	93
14	175	北京林业大学	138	29	254	甘肃农业大学	76
15	178	东北农业大学	135	30	257	内蒙古林学院	74

(申云霞 供稿)