

单烯烃的沸点与分子价连接性指数(${}^mX^*$)的关系*

张玉林, 郭满才

(西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 提出了一个计算不饱和烃分子中碳原子价点价 δ^* 的新方法, 以 δ^* 为核心建构了分子价连接性指数 ${}^mX^*$ ($m = 0, 1$), 并研究了单烯烃的沸点与 ${}^mX^*$ 的相关性。结果表明, ${}^mX^*$ 不仅对单烯烃具有优良的结构选择性, 而且与单烯烃的沸点具有高度相关性。

[关键词] 价点价; 分子价连接性指数; 单烯烃

[中图分类号] O 621. 2

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2002)05-0124-04

在有机化合物的结构与性质定量关系(QSPR)的研究中, Randic 的分子价连接性指数 mX 应用非常广泛^[1]。然而 Randic 指数不适用于含不饱和键、环状结构和杂原子的有机化合物, Kier 和 Hall 等人对此进行了改进, 他们将 Randic 指数中的核心概念——点价(δ)发展成为价点价(δ^*), 并提出了计算不饱和碳原子和杂原子价点价 δ^* 的方法, 以 δ^* 为核心建立了分子价连接性指数 ${}^mX^v$ ^[2,3], 大大扩展了连接性指数的应用范围。但由于 δ^* 不能区分同一原子的不同氧化状态, 最近, 余训民等人^[2,3]对杂原子价点价的计算方法又作了进一步改进, 将连接性指数的研究与应用又向前推进了一步。前人对连接性指数的改进与发展大都集中在含杂原子的有机化合物上, 很少涉及不饱和烃与不饱和碳原子; 而且, 用连接性指数关联不饱和烃的物理化学性质, 迄今还未见报道。本研究提出了一个计算不饱和烃分子中碳原子价点价 δ^* 的新方法, 由 δ^* 建构了分子价连接性指数 ${}^mX^*$ ($m = 0, 1$), 并研究了单烯烃的沸点与 ${}^mX^*$ 的相关性, 现报道如下。

1 分子价连接性指数 ${}^mX^*$

Kier 等人提出的计算不饱和碳原子和杂原子价点价 δ^* 的公式是^[2,3]:

$$\delta^* = (Z_i - h_i) / (Z - Z_i - 1) \quad (1)$$

式中, Z, Z_i 分别为原子 i 的核外电子总数和价电子数; h_i 为与原子 i 直接键合的氢原子数。在分子图(隐氢图)的邻接矩阵基础上建构分子价连接性指数 ${}^mX^v$, 其 0 阶、1 阶指数的计算公式为:

$${}^0X^v = \sum (\delta^*)^{-0.5} \quad (2)$$

$${}^1X^v = \sum (\delta^* \cdot \delta_j^*)^{-0.5} \quad (3)$$

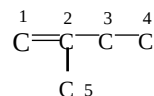
笔者发现, δ^* 既不能区分同一原子的不同氧化状态, 也不能区分同一原子的不同杂化状态; 以 δ^*

为核心建构的分子价连接性指数 ${}^mX^v$, 对于单烯烃的结构选择性和性质相关性都较差。

笔者还发现, 不饱和烃分子中碳原子的价连接性这一特征值, 不仅与该碳原子的性质及杂化状态等因素有关, 而且还与该碳原子所处的化学环境(与该碳原子直接键合的原子的种类、数目、键合方式等)有关, 尤其是与键合碳原子的杂化状态有关。据此, 笔者提出了一个新的计算不饱和烃分子中碳原子 i 价点价 δ^* 的公式是:

$$\delta^* = \frac{Z_i(Z_i - h_i) + \sum L_{p_j}}{(Z - Z_i - 1)(Z_i + L_{p_i})} \quad (4)$$

式中, Z, Z_i, h_i 的意义同上文; L_{p_i} 表示原子 i 的杂化方式; L_{p_j} 表示与原子 i 直接键合的原子 j 的杂化方式; “ $\sum$ ”表示对所有原子 j 进行加和。 L_{p_i}, L_{p_j} 的取值如下: SP^3 杂化, $L_{p_i} = 0, L_{p_j} = 0$; SP^2 杂化, $L_{p_i} = +1.0, L_{p_j} = -0.6$; SP 杂化, $L_{p_i} = +1.5, L_{p_j} = -1.0$ 。例如, 2-甲基-1-丁烯的分子图(隐氢图)及分子中各碳原子 δ^* 的计算分别为:



$$C_1: \delta^* = \frac{4 \times (4 - 2) - 0.6}{1 \times (4 + 1)} = \frac{8 - 0.6}{5} = 1.48$$

$$C_2: \delta^* = \frac{4 \times (4 - 0) - 0.6}{1 \times (4 + 1)} = \frac{16 - 0.6}{5} = 3.08$$

$$C_3: \delta^* = \frac{4 \times (4 - 2) - 0.6}{1 \times (4 + 0)} = \frac{8 - 0.6}{4} = 1.85$$

$$C_4: \delta^* = \frac{4 \times (4 - 3) - 0}{1 \times (4 + 0)} = \frac{4}{4} = 1$$

$$C_5: \delta^* = \frac{4 \times (4 - 3) - 0.6}{1 \times (4 + 0)} = \frac{4 - 0.6}{4} = 0.85$$

在不饱和烃分子的邻接矩阵基础上, 由 δ^* 建构分子价连接性指数 ${}^mX^*$, 按(2)、(3)式知其 0 阶、1

* [收稿日期] 2002-05-14

[作者简介] 张玉林(1943-), 男, 陕西岐山人, 副教授, 主要从事有机化合物结构与性质之间定量关系的研究。

阶指数的计算公式为:

$$^0X^* = \sum (\delta_i^*)^{-0.5} \tag{5}$$

$$^1X^* = \sum (\delta_i^* \cdot \delta_j^*)^{-0.5} \tag{6}$$

例如, 2-甲基-1-丁烯的 $^0X^*$, $^1X^*$ 值分别为:

$$^0X^* = (1.48)^{-0.5} + (3.08)^{-0.5} + (1.85)^{-0.5} +$$
$$1^{-0.5} + (0.85)^{-0.5} = 4.2117$$

$$^1X^* = (1.48 \times 3.08)^{-0.5} + (3.08 \times 1.85)^{-0.5} +$$
$$(1.85 \times 1)^{-0.5} + (3.08 \times 0.85)^{-0.5} = 2.2406$$

按(4)、(5)、(6)式计算了碳原子数 N 为2~ 20 的 79 个单烯烃的 $^0X^*$, $^1X^*$ 值, 部分单烯烃的 $^0X^*$, $^1X^*$ 值列于表 1。表 1 中还列出了按(1)、(2)、(3)式计算得到的 $^0X^v$, $^1X^v$ 值, 以便进行比较。

表 1 部分单烯烃沸点的实验值与计算值

Table 1 Experimental values and calculated values of boiling points for some alkenes

编号 No.	化合物 Compounds	N	$^0X^*$	$^1X^*$	$^0X^v$	$^1X^v$	$b.p. \frac{[5]}{(exp.)}$ K	$b.p. (cal.)/K$	
								11(式) Formula (11)	15(式) Formula (15)
1	乙烯 Ethylene	2	1.644 0	0.675 7	1.414 2	0.500 0	169.45	180.24	181.26
2	1-丁烯 1-Butene	4	3.219 5	1.766 5	2.991 6	1.523 6	266.85	265.87	267.32
3	反-2-丁烯 2-Butene(trans)	4	3.493 8	1.875 3	3.154 7	1.488 0	274.05	274.57	271.62
4	1-戊烯 1-Pentene	5	3.926 6	2.258 3	3.698 7	2.023 6	303.15	300.19	300.81
5	2-甲基-1-丁烯 1-Butene, 2-methyl-	5	4.211 7	2.240 6	3.914 2	1.914 2	304.35	300.55	299.84
6	顺-3-己烯 3-Hexene(cis)	6	4.795 0	2.882 8	4.568 9	2.564 0	339.55	340.59	343.08
7	反-3-己烯 3-Hexene(trans)	6	4.795 0	2.882 8	4.568 9	2.564 0	340.25	340.59	343.08
8	2-甲基-2-戊烯 2-Pentene, 2-methyl-	6	5.136 6	2.835 6	4.784 5	2.404 0	340.45	339.50	337.48
9	2-乙基-1-丁烯 1-Butene, 2-ethyl-	6	4.862 2	2.776 7	4.621 3	2.474 9	337.85	334.82	337.03
10	2, 3-二甲基-2-丁烯 2-Butene, 2, 3-dimethyl-	6	5.478 2	2.796 8	5.000 0	2.250 0	346.35	338.89	332.38
11	顺-2-庚烯 2-Heptene(cis)	7	5.558 6	3.370 8	5.276 0	3.026 0	371.65	369.91	368.53
12	反-2-庚烯 2-Heptene(trans)	7	5.558 6	3.370 8	5.276 0	3.026 0	371.15	369.91	368.53
13	3-甲基-1-己烯 1-Hexene, 3-methyl-	7	5.490 8	3.155 0	5.276 0	2.9343	357.15	357.98	360.43
14	3-乙基-1-戊烯 1-Pentene, 3-ethyl-	7	5.490 8	3.188 6	5.276 0	2.972 3	358.15	359.81	363.81
15	2, 3-二甲基-1-戊烯 1-Pentene, 2, 3-dimethyl-	7	5.775 9	3.142 2	5.491 6	2.834 9	357.45	358.56	360.48
16	2, 3-二甲基-2-戊烯 2-pentene, 2, 3-dimethyl-	7	6.128 8	3.332 9	5.707 1	2.810 7	370.65	370.38	367.18
17	2, 4-二甲基-2-戊烯 2-pentene, 2, 4-dimethyl-	7	5.993 7	3.190 4	5.654 7	2.776 7	356.55	362.15	362.03
18	2, 3, 3-三甲基-1-丁烯 1-Butene, 2, 3, 3-trimethyl-	7	5.986 1	2.905 8	5.707 1	2.603 6	351.05	346.42	348.61
19	1-辛烯 1-Octene	8	6.047 9	3.758 3	5.820 0	3.523 6	394.45	391.10	389.27
20	顺-2-辛烯 2-Octene(cis)	8	6.265 7	3.870 8	5.983 1	3.526 0	398.75	397.60	395.72
21	反-2-辛烯 2-Octene(trans)	8	6.265 7	3.870 8	5.983 1	3.526 0	398.15	397.60	395.72
22	顺-3-辛烯 3-Octene(cis)	8	6.209 2	3.874 6	5.983 1	3.564 0	396.05	397.56	398.83
23	反-3-辛烯 3-Octene(trans)	8	6.209 2	3.874 6	5.983 1	3.564 0	396.45	397.56	398.83
24	顺-4-辛烯 4-Octene(cis)	8	6.209 2	3.866 4	5.983 1	3.564 0	395.65	397.16	398.83
25	反-4-辛烯 4-Octene(trans)	8	6.209 2	3.866 4	5.983 1	3.564 0	395.45	397.16	398.83
26	2-甲基-1-庚烯 1-Heptene, 2-methyl-	8	6.333 0	3.732 3	6.035 5	3.414 2	391.35	390.97	388.47
27	2-甲基-2-庚烯 2-Heptene, 2-methyl-	8	6.550 8	3.827 3	6.198 7	3.404 0	395.75	396.61	393.91
28	2-乙基-1-己烯 1-Hexene, 2-ethyl-	8	6.276 4	3.768 4	6.035 5	3.474 9	393.15	392.55	393.52
29	2, 3-二甲基-2-己烯 2-Hexene, 2, 3-dimethyl-	8	6.835 9	3.824 7	6.414 2	3.310 7	395.25	397.64	394.45
30	2, 5-二甲基-2-己烯 2-Hexene, 2, 5-dimethyl-	8	6.713 9	3.679 5	6.361 8	3.259 9	385.75	389.89	388.22
31	2, 4, 4-三甲基-1-戊烯 1-Pentene, 2, 4, 4-trimethyl-	8	6.711 7	3.372 9	6.414 2	3.060 7	374.55	374.08	373.34
32	2, 3, 4-三甲基-2-戊烯 2-Pentene, 2, 3, 4-trimethyl-	8	6.985 9	3.701 0	6.577 4	3.193 4	389.65	392.09	391.01
33	2, 4, 4-三甲基-2-戊烯 2-Pentene, 2, 4, 4-trimethyl-	8	6.911 0	3.479 9	6.577 4	3.077 4	378.05	380.52	381.26
34	反-3-壬烯 3-Nonene(trans)	9	6.916 3	4.374 6	6.690 2	4.064 0	420.65	423.36	424.13
35	3, 7-二甲基-1-辛烯 1-Octene, 3, 7-dimethyl-	10	7.775 3	4.510 8	7.560 5	4.290 1	427.15	431.96	433.37
36	1-十一碳烯 1-Undecene	11	8.169 2	5.258 3	7.941 3	5.023 6	465.85	464.54	462.23
37	反-2-十一碳烯 2-Undecene(trans)	11	8.387 0	5.370 8	8.104 4	5.026 0	465.65	469.80	467.56
38	1-十五碳烯 1-Pentadecene	15	10.997 7	7.258 3	10.769 7	7.023 6	541.35	541.00	540.03
39	1-二十碳烯 1-Eicosene	20	14.533 2	9.758 3	14.305 3	9.523 6	614.15	610.54	612.99

注: $b.p. (exp.)$ 为沸点的实验值, $b.p. (cal.)$ 为沸点的计算值, 下表同。

Note: $b.p. (exp.)$ is the experimental values of boiling points $b.p. (cal.)$ is the calculated values of boiling points These are exactly the same in the following table

由表 1 可见, $^1X^*$ 中蕴含以下分子结构信息:

①反映单烯烃分子的大小。分子中碳原子数 N

值越大, $^1X^*$ 值越大, $^1X^*$ 具有加和性, $^1X^*$ 与碳原子数 N 正相关。

②与单烯烃分子的支化度负相关。分子中支链越多, 分子的支化度越大, $^1X^*$ 值越小, $^1X^*$ 与分子的支化度负相关。

③ $^1X^*$ 反映了单烯烃分子中碳碳双键的位置。随着分子中碳碳双键编号数的增大, $^1X^*$ 值起初逐渐增大, 然后又减小, 呈现出明显的规律性(详见表1中辛烯的直链异构体)。

2 单烯烃沸点与 $^mX^*$ 的相关性

沸点是单烯烃主要的物理性质之一。按照蒋明谦^[4]的观点, 沸点、折光率等性质都属于凝聚型性能, 这类性能主要决定于分子间作用力。液态单烯烃属于范德华液体, 其分子间作用力主要是色散力, 因而, 单烯烃的沸点主要取决于分子的大小、形状及支化度。单烯烃分子的大小可以用碳原子数 N 来表示, 分子的形状则主要决定于分子的支化度, 碳碳双键的位置对分子的形状也有一定的影响。影响单烯烃沸点大小的这些因素均已蕴含在 $^mX^*$ 中, 特别是蕴含在 $^1X^*$ 中, 因此, 单烯烃沸点与 $^mX^*$ 必然存在着相关性。经过分析, 笔者认为单烯烃沸点与 $^mX^*$ 之间具有以下函数关系:

$$\log(T_0 - b.p.) = A + B^mX^* \quad (7)$$

式中, $b.p.$ 为单烯烃沸点的绝对温度值; T_0, A, B 均为待定的常数。用电子计算机, 对由文献[5]中查得的79个单烯烃($N = 2 \sim 20$)的沸点与其 $^mX^*$ 指数进行非线性回归, 通过逐步回归的方法, 得到回归方程如下:

$$\log(915.5503 - b.p.) = 2.9162 - 0.0307^0X^* \quad (8)$$

$$n = 79, s = 12.04, F = 259.02, r = 0.98612$$

$$\log(763.5338 - b.p.) = 2.8078 - 0.06347^1X^* \quad (9)$$

$$n = 79, s = 3.27, F = 351.979, r = 0.99898$$

(8)、(9)式中 n, s, F 和 r 依次为回归方程的样本数、标准偏差、Fischer 检验值和相关系数。(8)、(9)式的相关系数 $r > 0.98$, 均属高度相关, 表明 $^0X^*, ^1X^*$ 较好地揭示了单烯烃沸点的变化规律。

为了提高相关性, 将 $^0X^*, ^1X^*$ 作为2个独立变量, 与79个单烯烃的沸点进行非线性回归, 得二元回归方程为:

$$\log(772.0643 - b.p.) = 2.8167 - 0.004089^0X^* - 0.05622^1X^* \quad (10)$$

$$n = 79, s = 3.04, F = 305.986, R = 0.99913$$

(10)式中 R 为复相关系数。在(10)式中引入另一自变量 N (碳原子数), 通过逐步回归的方法, 得到三元回归方程为:

$$\log(773.4371 - b.p.) = 2.8175 -$$

$$0.004696^0X^* - 0.05715^1X^* + 0.001017N \quad (11)$$

$$n = 79, s = 3.05, F = 242.295, R = 0.99914$$

为了进行比较, 又将上述79个单烯烃的沸点与 $^0X^*, ^1X^*$ 及 N 进行非线性回归, 得到相应的回归方程如下:

$$\log(901.9173 - b.p.) = 2.9010 - 0.03148^0X^* \quad (12)$$

$$n = 79, s = 11.40, F = 28.931, r = 0.98759$$

$$\log(739.3781 - b.p.) = 2.7725 - 0.06779^1X^* \quad (13)$$

$$n = 79, s = 6.36, F = 93.000, r = 0.99615$$

$$\log(764.6127 - b.p.) = 2.8009 - 0.01095^0X^* - 0.04756^1X^* \quad (14)$$

$$n = 79, s = 5.36, F = 98.089, R = 0.99730$$

$$\log(805.7378 - b.p.) = 2.8078 - 0.04031^0X^* - 0.08696^1X^* + 0.04410N \quad (15)$$

$$n = 79, s = 4.25, F = 124.607, R = 0.99832$$

由以上各式可见, 除了(8)式的结果比(12)式略差外, (9)、(10)、(11)式的结果都分别比相应的(13)、(14)、(15)式要好得多。

用(11)式计算了由文献[5]中查得的79个单烯烃($N = 2 \sim 20$)的沸点, 计算值与实验值的符合程度十分令人满意(部分结果见表1)。79个单烯烃中, 除了乙烯、2,3-二甲基-2-丁烯、3-乙基-2-戊烯、2,4-二甲基-2-戊烯、2-甲基-3-壬烯5个化合物的误差(依次为+10.79, -7.46, +5.51, +5.60, +7.49, 本文中 $\Delta = b.p. (cal.) - b.p. (exp.)$)较大外, 其余74个化合物的 $|\Delta|$ 都小于4.85; $|\Delta| < 3.00$ 的有58个, 占总数的73.42%; 其中 $|\Delta| < 1.00$ 的有23个, 占总数的29.11%; 79个单烯烃的平均误差为2.289。为了便于比较, 表1还列出了按(15)式计算的结果, 可见本文的计算结果比Kier的方法要好得多。

为了验证本文方法的可靠性, 又用(11)式计算了某些二烯烃的沸点, 计算值与实验值基本符合(表2)。这就为本文方法的科学性和合理性提供了一个有力的佐证。

表2 某些二烯烃沸点的实验值与计算值

Table 2 Experimental values and calculated values of boiling points for some alkenes

编号 No	化合物 Compounds	结构式 Structural formulae	N	${}^0X^*$	${}^1X^*$	b.p. _(exp.) /K	b.p. _(cal.) /K	Δ
1	1,4-戊二烯 1,4-Pentadiene	$H_2C=CHCH=CH_2$	5	3 735.5	2 104.6	299.15	289.53	- 9.62
2	1,4-己二烯 1,4-Hexadiene	$CH_3CH=CHCH=CH_2$	6	4 660.4	2 717.2	338.15	330.41	- 7.74
3	1,5-己二烯 1,5-Hexadiene	$H_2C=CHCH_2CH=CH_2$	6	4 439.0	2 603.1	332.65	322.63	- 10.02
4	1,5-庚二烯 1,5-Heptadiene	$CH_3CH=CHCH_2CH=CH_2$	7	5 363.9	3 215.7	367.15	360.72	- 6.43
5	2,6-二甲基-2,6-辛二烯 2,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-	$CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$	10	8 273.2	4 773.5	441.15	445.33	+ 4.18
6	3,7-二甲基-1,6-辛二烯 1,6-Octadiene, 3,7-dimethyl-	$(H_3C)CH_2CH=CHCH_2CH_2CH=CH(CH_3)$ $CH=CH_2$	10	7 920.3	4 568.1	441.15	435.05	- 6.10

3 讨论

1) 提出的碳原子价点价 δ^* 的概念, 是对连接性指数中点价 δ 概念的新发展。 δ^* 能有效地区分不同杂化状态的碳原子, 它既适用于不饱和碳原子, 也适用于饱和碳原子。(4) 式是计算烃类分子中碳原子价点价 δ^* 的通用公式。

2) ${}^mX^*$ 是以价点价 δ^* 为核心建构的新的分子拓扑指数, 它是对 ${}^mX^v$ 的进一步发展。由表 1 可见, ${}^mX^*$ 对于单烯烃的结构选择性明显地优于 ${}^mX^v$, 其中 ${}^1X^*$ 的结构选择性更佳, 除了不能区分顺反异构体以外, 对于 79 个单烯烃中的结构异构体, ${}^1X^*$ 都达到了唯一性表征。 ${}^mX^*$ (尤其是 ${}^1X^*$) 蕴含了影响单烯烃沸点大小的主要因素, ${}^mX^*$ 与单烯烃沸点必

然高度相关。由上文可见, ${}^mX^*$ 与单烯烃沸点的相关性也明显地优于 ${}^mX^v$ 。因此, ${}^mX^*$ 对于单烯烃是一种结构选择性和性质相关性均较佳的分子拓扑指数。 ${}^mX^*$ 在关联其他不饱和烃的物理化学性质方面也可望获得广泛的应用。

3) 无论是用(4)式计算 δ^* 值, 还是用(5)、(6)式计算 ${}^0X^*$, ${}^1X^*$ 值, 都不需要查找任何化学数据, 也不涉及高深复杂的数学运算, 只需画出分子的隐氢图便可实现, 计算方法十分简单。因此, 本文方法具有简单易行、应用方便的特点。(11) 式不仅揭示了影响单烯烃沸点的本质因素, 应用(11) 式还可以很方便地预测单烯烃的沸点, 这无论在理论研究上还是在实际工作中都具有一定意义。

[参考文献]

- [1] Randic M. On characterization of molecular branching [J]. J Amer Chem Soc, 1975, 97(25): 6609- 6615.
- [2] 余训民. 烷基衍生物标准生成焓的 QSPR 研究 [J]. 有机化学, 2000, 20(6): 915- 920.
- [3] 余训民, 余训爽. 分子价连接性指数中杂原子价点价计算新方法及应用 [J]. 有机化学, 2001, 21(9): 658- 667.
- [4] 蒋明谦. 有机化合物的同系线性规律 [M]. 北京: 科学出版社, 1980. 321- 326.
- [5] Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics (63rd ed) [M]. Boca Raton Florida: CRC Press Inc, 1982~ 1983. C184- 561.

Studies on the quantitative relationship between boiling points of alkenes and molecular valence connectivity index (${}^mX^*$)

ZHANG Yu-lin, GUO Man-cai

(College of Life Sciences, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Shaanxi, Yangling 712100, China)

Abstract: A new method for calculation valence delta (δ^*) of carbon atoms in molecules of unsaturated hydrocarbons is given in this paper. A novel molecular valence connectivity index ${}^mX^*$ ($m = 0, 1$) based on the δ^* is proposed. Correlation between the boiling points and the index ${}^mX^*$ for alkenes is studied. The research results show that the index ${}^mX^*$ has shown excellent structural selectivity for alkenes and has high correlativity for boiling points of alkenes. Their correlativity is all even more ideal than that has obtained according to Kier's method.

Key words: valence delta; molecular valence connectivity index; alkenes