

分子连接性指数 ${}^mX^z$ 与脂环烃和脂肪烃沸点的定量关系*

张玉林, 郭满才

(西北农林科技大学 生命科学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 提出了计算分子中成键原子点价 δ_i 的新方法, 并以 δ_i 为基础建构了新的分子连接性指数 ${}^mX^z$, 研究了 ${}^mX^z$ ($m = 0, 1$) 与脂环烃和脂肪烃沸点的定量关系。结果表明, ${}^mX^z$ 指数与脂环烃和脂肪烃的沸点具有优良的性质相关性, 并且 ${}^mX^z$ 指数的性质相关性明显优于 Kier 指数。以 ${}^0X^z$, ${}^1X^z$ 和碳原子数 N 为自变量的三元回归方程可以预测脂环烃和脂肪烃的沸点。对于碳原子数 N 为 4~30 的化合物, 预测值与实验值符合较好。

[关键词] 分子连接性指数; 脂环烃; 脂肪烃; 沸点; 性质相关性

[中图分类号] O 621.21

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)03-0157-04

分子拓扑指数是采用图论方法从分子图中获得的一种表征分子结构的数学量, 在物质的定量结构-性质/活性关系(QSPR/QSAR)研究中发挥着重要作用。在众多的分子拓扑指数中, 由Randic^[1]首先提出, 后来为Kier等^[2,3]所发展的分子连接性指数应用非常广泛, 也非常成功。本文提出了一种计算有机物分子中成键原子点价 δ_i 的新方法, 并以 δ_i 为核心建构了一个新的分子连接性指数 ${}^mX^z$, 研究了 ${}^mX^z$ ($m = 0, 1$) 指数与脂环烃和脂肪烃沸点的定量关系, 现将结果报道如下。

1 ${}^mX^z$ 的建构方法

有机物分子中成键原子的特征, 主要由原子的结构和性质以及原子所处的化学环境等因素共同决定。据此, 可提出计算分子中成键原子点价 δ_i 的公式, 即

$$\delta_i = \frac{Z_i(Z_i - h_i)^{V_i/E_i}}{n_i^2} \quad (1)$$

式中, Z_i , n_i 分别为原子 i 的价电子数和核外电子层数; h_i 为与原子 i 直接键合的氢原子数; V_i , E_i 分别为分子图中原子 i 的顶点度和边度。

在分子图邻接矩阵的基础上, 由 δ_i 建构新的分子连接性指数 ${}^mX^z$:

$${}^0X^z = (\sqrt{8})^{-0.5} + (\sqrt{3}9)^{-0.5} + 2^{-0.5} \times 4 + 1^{-0.5} = 5.1164$$

${}^mX^z = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \dots)^{-0.5} \quad (2)$
其0阶指数 ${}^0X^z$ 和1阶指数 ${}^1X^z$ 的计算公式为:

$${}^0X^z = \sum (\delta_i)^{-0.5} \quad (3)$$

$${}^1X^z = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{-0.5} \quad (4)$$

式(3)中的“ $\sum$ ”是对分子中全部的原子(顶点)求和; 式

(4)中的“ $\sum$ ”是对分子中全部的化学键(边)求和。

例如, 1-甲基环己烯的分子图如图1所示, 图中数字1~7为顶点(原子)的随机编号。顶点1~7的顶点度依次为3, 2, 2, 2, 2, 2, 1, 边度依次为4, 3, 2, 2, 2, 2, 1。

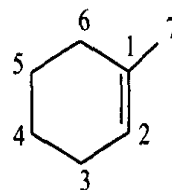


图1 1-甲基环己烯的分子图

Fig 1 The hydrogen-depleted molecular graph of 1-methylcyclohexene

按照式(1), 1-甲基环己烯分子中各顶点(原子)

的点价 δ_i 依次为 $\sqrt{8}$, $\sqrt{3}9$, 2, 2, 2, 2, 1。按照式(3)和式(4), 1-甲基环己烯的 ${}^0X^z$ 和 ${}^1X^z$ 值分别为:

* [收稿日期] 2004-05-24

[基金项目] 西北农林科技大学科研专项基金项目

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

$$^1X^z = (\sqrt{8} \times \sqrt{3} \times 9)^{-0.5} + (\sqrt{3} \times 9 \times 2)^{-0.5} + (2 \times 2)^{-0.5} \times 3 + (2 \times \sqrt{8})^{-0.5} + (\sqrt{8} \times 1)^{-0.5} = 3.4176$$

按照式(1), (3)和(4), 计算了 83 个脂环烃(其中包括 48 个环烷烃, 20 个环烯烃以及 15 个结构较复杂的脂环烃)的 $^0X^z$ 和 $^1X^z$ 值, 部分脂环烃的 $^0X^z$

和 $^1X^z$ 值列于表 1。由表 1 可知, 脂环烃的 $^0X^z$ 和 $^1X^z$ 值蕴含了分子的大小、分子的支化度等分子结构信息。

表 1 部分脂环烃的 $^0X^z$, $^1X^z$, N 和沸点值比较

Table 1 Values of $^0X^z$, $^1X^z$, N and bps of some alicyclic hydrocarbons

编号 No	化合物 Compound	$^0X^z$	$^1X^z$	N	bp (obs.) ^[6] / K	bp (calc.) (9)/K	bp (calc.) (13)/K	bp (calc.) (17)/K
1	甲基环丙烷 Methylcyclopropane	2.991 6	1.893 8	4	277.65	275.85		285.18
2	1,1-二甲基环丙烷 1,1-Dimethylcyclopropane	3.914 2	2.207 1	5	293.75	298.17		307.75
3	乙基环丙烷 Ethylcyclopropane	3.698 7	2.431 9	5	307.65	312.06		318.80
4	乙基环丁烷 Ethylcyclobutane	4.405 8	2.931 9	6	343.85	344.92		349.12
5	甲基环己烷 Methylcyclohexane	5.112 9	3.393 8	7	374.05	374.77		376.48
6	反-1,2-二甲基环戊烷 1,2-Dimethylcyclopentane (trans)	5.276 0	3.304 5	7	364.95	367.46		371.56
7	1,1-二甲基环己烷 1,1-Dimethylcyclohexane	6.035 5	3.707 1	8	392.65	392.99		395.25
8	顺-1,3-二甲基环己烷 1,3-Dimethylcyclohexane (cis)	5.983 1	3.787 7	8	393.25	396.34		398.25
9	反-1,4-二甲基环己烷 1,4-Dimethylcyclohexane (trans)	5.983 1	3.787 7	8	392.45	396.34		398.25
10	异丙基环戊烷 Isopropylcyclopentane	5.983 1	3.804 5	8	399.55	396.70		398.74
11	异丙基环己烷 Isopropylcyclohexane	6.690 2	4.304 5	9	427.65	424.03		424.29
12	反-1,3,5-三甲基环己烷 1,3,5-Trimethylcyclohexane (trans)	6.853 4	4.181 5	9	413.65	416.85		418.97
13	反-1-甲基-2-丙基环戊烷 1-Methyl-2-propylcyclopentane (trans)	6.690 2	4.342 5	9	425.75	424.79		425.32
14	仲丁基环己烷 sec-Butylcyclohexane	7.397 3	4.842 5	10	452.45	450.28		449.29
15	异戊基环己烷 Isopentylcyclohexane	8.104 4	5.287 7	11	469.65	473.14		470.52
16	1-环戊基二十一烷 1-Cyclopentylheicosane	18.547 9	12.931 9	26	693.15	693.19		687.59
17	烯丙基环戊烷 Allylcyclopentane	5.647 1	3.798 1	8	398.15			402.82
18	环戊基环己烷 Cyclopentylcyclohexane	7.518 7	5.466 3	11	488.25			480.87
19	1-甲基环戊烯 1-Methylcyclopentene	4.409 3	2.917 6	6	348.65		347.77	348.61
20	3-甲基环己烯 3-Methylcyclohexene	5.085 4	3.356 9	7	377.15		375.47	375.73
21	1-乙基环戊烯 1-Ethylcyclopentene	5.116 4	3.450 6	7	381.15		382.90	378.15
22	1,4-二甲基环戊烯 1,4-Dimethylcyclopentene	5.279 5	3.311 5	7	366.35		369.45	371.73
23	1-乙基环己烯 1-Ethylcyclohexene	5.823 5	3.950 6	8	408.65		412.14	404.93
24	顺-环壬烯 Cyclononene (cis)	6.336 5	4.461 3	9	441.15		441.21	432.69
25	环戊二烯 Cyclopentadiene	3.480 6	2.422 8	5	313.15			321.79
26	5-甲基-1,3-环己二烯 5-Methyl-1,3-cyclohexadiene	5.057 9	3.318 4	7	374.65			374.94
27	顺,顺-1,5-环辛二烯 1,5-Cyclooctadiene (cis, cis)	5.601 9	3.922 6	8	423.95			406.92
28	4-乙基环己烯 4-Ethylcyclohexene	5.619 7	3.761 2	8	402.05			402.12
29	1,3,5-环庚三烯 1,3,5-Cycloheptatriene	4.867 3	3.384 3	7	390.15			379.48
30	环辛四烯 Cyclooctatetraene	5.546 9	3.846 0	8	413.65			405.45

注: bp (obs.): 沸点的实验值; bp (calc.) (9): 由式(9)得到的沸点的计算值; bp (calc.) (13): 由式(13)得到的沸点计算值; bp (calc.) (17): 由式(17)得到的沸点计算值。

Note: bp (obs.): the observed boiling point; bp (calc.) (9): the calculated boiling point obtained by using Eg. (9); bp (calc.) (13): the calculated boiling point obtained by using Eg. (13); bp (calc.) (17): the calculated boiling point obtained by using Eg. (17).

2 $^mX^z$ ($m = 0, 1$) 与脂环烃和脂肪烃沸点的相关性

按照蒋明谦^[4]的观点, 沸点属于凝聚型性能, 这类性能主要决定于分子间的作用力。液态脂环烃和脂肪烃均属于范德华液体, 其分子间作用力主要是色散力, 因而, 脂环烃和脂肪烃的沸点主要取决于分子的大小、形状及支化度。分子的大小可以用碳原子数 N 来表示, 分子的形状主要决定于分子的支化度。分子的大小、支化度等结构因素均已蕴含在 $^0X^z$

和 $^1X^z$ 中。因此, $^0X^z$, $^1X^z$ 与脂环烃和脂肪烃的沸点之间必然存在着相关性。根据沸点与 $^mX^z$ ($m = 0, 1$) 随分子结构的递变规律, 提出如下数学模型:

$$\log(T_0 - \text{bp}) = A + B^mX^z \quad (5)$$

式中, bp 为沸点的绝对温度值; T_0, A, B 均为待定的常数。

将环烷烃和环烯烃的沸点^[6]分别与其 $^0X^z$, $^1X^z$ 和碳原子数 N 关联, 得到如下回归方程:
环烷烃:

$$\log(897.13 - bp) = 2.8828 - 0.03106^0X^z \quad (6)$$

$$n = 48, r = 0.9935 (0.9935), F = 18595.04 (18595.04), s = 11.88 (11.88)$$

$$\log(820.51 - bp) = 2.8442 - 0.05716^1X^z \quad (7)$$

$$n = 48, r = 0.9990 (0.9990), F = 188971.38 (188971.38), s = 3.73 (3.73)$$

$$\log(818.42 - bp) = 2.8427 + 0.002003^0X^z - 0.06046^1X^z \quad (8)$$

$$n = 48, r = 0.9991 (0.9991), F = 142021.76 (142021.76), s = 3.73 (3.73)$$

$$\log(814.74 - bp) = 2.8414 + 0.03161^0X^z - 0.02236^1X^z - 0.04053N \quad (9)$$

$$n = 48, r = 0.9991 (0.9991), F = 119006.78 (119006.78), s = 3.64 (3.64)$$

环烯烃:

$$\log(522.28 - bp) = 2.6920 - 0.01061^0X^z \quad (10)$$

$$n = 20, r = 0.9385 (0.9357), F = 6587.43 (6305.99), s = 12.37 (12.65)$$

$$\log(656.77 - bp) = 2.7604 - 0.09312^1X^z \quad (11)$$

$$n = 20, r = 0.9932 (0.9932), F = 57870.21 (57931.04), s = 4.17 (4.17)$$

$$\log(699.37 - bp) = 2.7870 + 0.01682^0X^z - 0.1079^1X^z \quad (12)$$

$$n = 20, r = 0.9975 (0.9937), F = 109297.14 (44095.06), s = 2.63 (4.14)$$

$$\log(706.55 - bp) = 2.7901 + 0.01462^0X^z - 0.1100^1X^z + 0.003534N \quad (13)$$

$$n = 20, r = 0.9975 (0.9937), F = 82188.75 (33076.22), s = 2.71 (4.28)$$

式中, n 为样本数; r 为相关系数; F 为 F 检验值; s 为标准偏差; 括号内数据为用 Kier 指数 $^0X^z$, $^1X^z$ 和碳原子数 N 分别与脂环烃的沸点进行拟合所得到的结果, 下文同。

对于 sp^3 杂化碳原子, 由于 $V_i/E_i = 1$, 式(1)就简化为 $\delta_i = 4 - h_i$, 所以饱和碳原子的 δ_i 与 Kier 指数中的 $\delta_i^{[2,3]}$ 是一致的, 因此, 烷烃和环烷烃的 $^0X^z$, $^0X^z$ 分别与 $^0X^z$, $^1X^z$ 具有完全相同的数值, 环烷烃的沸点与 $^mX^z$ 和 $^mX^z$ 的回归结果也就完全相同。由式(10)~ (13)可见, $^mX^z$ ($m = 0, 1$) 与环烯烃的沸点具有优良的性质相关性, 而且 $^mX^z$ 的性质相关性比 Kier 指数优或基本相同。

用式(9)、式(13)分别计算了上述 48 个环烷烃和 20 个环烯烃的沸点, 部分计算结果列于表 1。由表 1 可见, 式(9)、式(13)的计算值与实验值符合得相当好。

作者等曾经研究了 $^mX^z$ 指数与不饱和链烃沸点的定量关系, 得到了比较好的结果^[5]。为了进一步检验 $^mX^z$ 的广泛适用性, 又将上述 68 个脂环烃, 加上文献[5]中的 169 个不饱和链烃, 以及文献[6]中查到的 108 个烷烃和 15 个结构较复杂的脂环烃共计 360 个化合物的沸点^[6], 与其 $^0X^z$, $^1X^z$ 和碳原子数 N 进行了相关分析, 得到的回归方程为:

$$\log(930.16 - bp) = 2.8993 - 0.02707^0X^z \quad (14)$$

$$n = 360, r = 0.9786 (0.9696), F = 56400.93 (39733.97), s = 18.85 (22.44)$$

$$\log(831.44 - bp) = 2.8368 - 0.05222^1X^z \quad (15)$$

$$n = 360, r = 0.9962 (0.9778), F = 314814.30 (54208.08), s = 7.98 (19.22)$$

$$\log(830.00 - bp) = 2.8349 + 0.001468^0X^z - 0.05454^1X^z \quad (16)$$

$$n = 360, r = 0.9962 (0.9784), F = 237288.08 (41744.18), s = 7.96 (18.97)$$

$$\log(827.67 - bp) = 2.8359 + 0.01293^0X^z - 0.02910^1X^z - 0.02127N \quad (17)$$

$$n = 360, r = 0.9968 (0.9965), F = 224580.67 (203940.53), s = 7.32 (7.68)$$

由式(14)~ (17)可见, $^mX^z$ ($m = 0, 1$) 与脂环烃和脂肪烃的沸点之间存在着优良的性质相关性, $^mX^z$ 指数的性质相关性明显优于 Kier 指数。

用式(17)计算了上述 360 个脂环烃和脂肪烃的沸点, 计算值与实验值的比较见图 2 (其中部分脂环烃沸点的计算值列于表 1)。由图 2 和表 1 可见, 式(17)的计算值与实验值符合得较好, 考虑到式(17)涉及的化合物种类较多, 结构范围较宽, 应该说式(17)的计算结果是相当令人满意的。

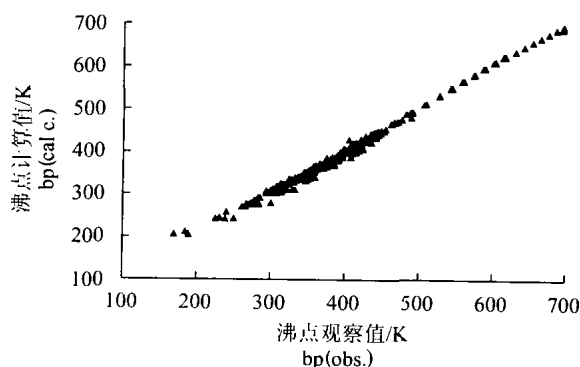


图 2 360 个脂肪烃和脂环烃沸点的计算值与实验值的比较

Fig 2 Comparison of the calculated boiling point bp (calc.) with the experimental data bp (obs.) of 360 aliphatic and alicyclic hydrocarbons

3 讨 论

1) 式(1)中, n_i, Z_i 可以表征成键原子 i 的结构和性质; $V_i, E_i, Z_i - h_i$ 可以表征成键原子 i 的成键状况; 对于 sp^3 杂化原子, $V_i = E_i, V_i/E_i = 1$, 对于 sp^2 和 sp 杂化原子, $V_i < E_i, V_i/E_i < 1$, 因而 V_i/E_i 可以表征原子 i 的杂化状态, $(Z_i - h_i)^{V_i/E_i}$ 可以表征原子 i 在分子中所处的化学环境。由此可见, 式(1)具有明确的物理意义, δ 是一种表征分子中成键原子特征的结构参数。

2) “一种新的分子拓扑指数的提出应该同时具备高的选择性(即唯一性)和良好的相关性”^[21], Kier 指数是符合上述要求的为数不多的分子拓扑指数之一。 ${}^mX^z$ 指数对于脂环烃和脂肪烃的结构选择性与

Kier 指数大致相仿, 而其性质相关性明显优于后者。可见, ${}^mX^z$ 指数是一种比较优良的分子拓扑指数。 ${}^mX^z$ 指数可望在关联和预测物质的理化性质与生物活性方面获得广泛的应用。

3) 本文相关性研究结果表明, ${}^0X^z, {}^1X^z$ 和碳原子数 N 共同揭示了影响脂环烃和脂肪烃沸点变化规律的本质因素, 由于 ${}^1X^z$ 值随分子结构的变化方向与沸点值的变化方向完全一致, 因此, 在 ${}^0X^z, {}^1X^z$ 和 N 3 个结构因素中, ${}^1X^z$ 是影响脂环烃和脂肪烃沸点变化规律的主要因素。

4) 应用式(9)、(13)和(17)3个回归方程, 可以预测脂环烃和脂肪烃的沸点, 对于碳原子数 N 为 4 ~ 30 的化合物, 预测值与实验值一般都比较吻合。

【参考文献】

- [1] Randic M. On characterization of molecular branching[J]. J Amer Chem Soc, 1975, 97(25): 6609- 6615
- [2] 许 禄 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 1995 309- 311; 349- 350
- [3] 王连生, 韩朔睽 分子结构、性质与活性[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997 340- 348
- [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] 张玉林, 高锦明, 郭满才. 分子连接性指数 ${}^mX^z$ 与不饱和链烃沸点的定量关系研究[J]. 有机化学, 2003, 23(9): 1039- 1048
- [6] Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 63rd ed Boca Raton Florida: CRC Press Inc, 1982- 1983

Quantitative structure-property relationship between molecular connectivity index (${}^mX^z$) and boiling points of alicyclic and aliphatic hydrocarbons

ZHANG Yu-lin, GUO Man-cai

(College of Life Sciences, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In this paper, a new method of calculating delta (δ) of bonding atoms in molecules is proposed. Based on the δ , a novel molecular connectivity index ${}^mX^z$ is set up. Quantitative structure-property relationship between the ${}^mX^z$ ($m = 0, 1$) and the boiling points for alicyclic and aliphatic hydrocarbons is studied. The results show that the boiling points of alicyclic and aliphatic hydrocarbons topological index ${}^mX^z$ bears good structure-property correlativity and structure-property correlativity of topological index ${}^mX^z$ is even better than that of Kier's index. The three variable regression equations with ${}^0X^z, {}^1X^z$ and N (number of carbon atoms in molecules) as independent variables can predict the boiling points of alicyclic and aliphatic hydrocarbons. For the hydrocarbons with the number of carbon atoms ranging from 4 to 30, agreement of predicting value with experimental value is quite satisfactory.

Key words: molecular connectivity index; alicyclic hydrocarbon; aliphatic hydrocarbon; boiling point (bp); correlativity