

一种用于烷烃衍生物标准生成焓研究的连接性指数

冯长君 李鸣建[#]

(徐州师范大学化学系 徐州 221009 [#]徐州教育学院化学系 徐州 221006)

摘 要 基于邻接矩阵和原子参数 (f_i), 构建新的连接性指数 (mQ), 其中的 1Q 与 7 类烷基衍生物 (如氟代烷、氯代烷、溴代烷、碘代烷、醇、硫醇及胺) 标准生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta$) 的相关系数均在 0.996 以上。拟合 42 种烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 与 1Q 的直线方程为: $-\Delta_f H_m^\theta = -19.0331 + 66.2741 {}^1Q$, $r = 0.9307$; 相关性明显优于文献[9]的研究结果 (其 r 仅为 0.2930)

关键词 原子参数 连接性指数 烷基衍生物 标准生成焓 定量构效关系

Research on the Standard Enthalpies of Formation for Alkyl Derivatives with A Novel Molecular Connectivity Index

Feng Changjun, Li Mingjian[#]

(Feng Changjun: Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221009)

([#]Li Mingjian: Department of Chemistry, Xuzhou Education College, Xuzhou 221006)

Abstract Based on the adjacency matrix and atomic parameter (f_i), a molecular connectivity index (mQ) has been developed in this paper. Their correlation coefficients (r) between 1Q and the standard enthalpies ($\Delta_f H_m^\theta$) of formation for 7 alkyl derivatives (such as fluoro-, chloro-, bromo-, iodo-alkanes, amines, alcohols and thio-alcohols) are 0.9998, 0.9987, 0.9994, 0.9964, 0.9960, 0.9985, 0.9989 respectively. Better satisfactory linear equation between 1Q and $\Delta_f H_m^\theta$ of 42 alkyl derivatives is set up as: $-\Delta_f H_m^\theta = -19.0331 + 66.2741 {}^1Q$, $r = 0.9307$. The correlativity is better than that reported in the literature [9], in which r is equal to 0.2930.

Key words Atomic parameter, Connectivity index, Alkyl derivative, Standard enthalpy of formation, Quantitative structure-property relationship

用分子拓扑学理论研究分子的结构与其性质/活性的相关性(QSPR/QSAR)越来越被化学工作者关注^[1-3]。拓扑指数属于分子的信息指标, 是化学信息学的重要分支学科^[4]。所谓拓扑指数是采用图论方法自二维分子图中提取出来的表征分子结构某种特征的数学量^[5]。自 Wiener^[6]于 1947 年提出第一个拓扑指数以来, 迄今约有 200 个拓扑指数问世, 其中只有一小部分与化合物的理化性质具有较好的相关性。

化合物的标准生成焓($\Delta_f H_m^\theta$)是一种很重要的热化学数据, 在化学、地球化学、环境科学等领域中具有广泛应用。由于 $\Delta_f H_m^\theta$ 属于广度性质, 具有加和性, 早期多采用基团加和法予以估算, 如 Joback 法、Benson 法、ABWY 法、Thinh 法等^[7]。作者曾对无机物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 做过拓扑研

冯长君 男, 48 岁, 教授, 从事物理化学及物质构效学研究。 E-mail: xzsd_fcj@263.net

江苏省高校自然科学研究项目 02KJB150008

2002-01-04 收稿, 2002-04-15 修回

究^[8]。最近余训民^[9]对烷基衍生物 $R_1R_2R_3CL$ (R 为 H 原子或烷基; C 为碳原子; L 为非氢非碳的杂原子或基团, 如 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、 NH_2 、 SH 等。的 $\Delta_f H_m^0$, 通过建立一种新的拓扑指数 (Y_x) 分别与这 7 类烷基衍生物 (共 42 个化合物) 的 $\Delta_f H_m^0$ 关联获得很有意义的研究成果。然而, Y_x 与这 42 种烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^0$ 关联的总相关系数则较低, 仅为 0.2930 (笔者按其数据拟合)。说明 Y_x 对烷基衍生物的适用范围较窄。本文对著名的 Kier^[10] 连接性指数 (${}^m X^v$) 的点价 (δ_i^v) 及其计算方法予以修正, 构建新的连接性指数 (${}^m Q$)。其中的 ${}^1 Q$ 不仅与这 7 类烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^0$ 的相关系数 (r) 均在 0.996 以上, 而且与这 42 个化合物的 $\Delta_f H_m^0$ 也有良好的相关性。

1 ${}^m Q$ 的构建方法

所谓分子拓扑结构是指构成化学物质的原子以及原子间的连接关系, 不包括键长和键角等次级结构。基于图论的距离矩阵、邻接矩阵及基于多项式衍生的拓扑指数^[5], 其中比较完备且应用最为广泛的是 Randic^[11]-Kier 提出的分子连接性指数 ${}^m X^v$ 。Kier 指数的核心概念为原子点价 (δ_i^v):

$$\delta_i^v = (Z_i^v - h_i^v) / (Z_i - Z_i^v - 1) \quad (1)$$

式中 Z_i^v 、 Z_i 为原子 i 的价电子数、电子总数, h_i 为与原子 i 直接相连的氢原子数。由 δ_i^v 构建的 ${}^m X^v$ 的计算公式为:

$${}^m X^v = \sum (d_i^v \cdot d_j^v \cdot d_k \cdots)^{-0.5} \quad (2)$$

式中: m 为阶数, $m = 0, 1, \cdots, 6$ (一般取到 6)。对于其 0 阶项、1 阶项为:

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

$${}^1 X^v = \sum (\delta_i^v \cdot \delta_j^v)^{-0.5}, j = i + 1 \quad (4)$$

式 (3) 中 “ Σ ” 是对分子中所有非氢原子求和, 式 (4) 中 “ Σ ” 则是对分子中全部的边 (即化学键) 求和。

考察文献^[9]中 42 个烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^0$ 与其组成原子的结构特征的关系, 笔者定义新的原子点价 (f_i):

$$f_i = \frac{(x_{pi})^6 \cdot m_i^2 \cdot t_i}{8798.14(n_i^* - 0.5)^{a_i}(1 + d_i)^{b_i}} - 0.25(1 + k_i^2) \cdot \left(\frac{t_i}{t_c}\right)^6 h_i \quad (5)$$

$$a_i = -0.25(n_i - 2), \quad b_i = 4 - n_i$$

式中: m_i 、 n_i 、 t_i 、 x_{pi} 、 d_i 、 k_i 依次为基态原子 i 的价电子数、最外层主量子数、自旋平行的成单电子数、Pauling 电负性标度、 d 轨道中电子数、孤对电子数, t_c 为碳原子的相应值, n_i^* 为原子 i 的有效主量子数, 它与 n_i 的关系为^[12]:

n_i :	1	2	3	4	5	6	7
n_i^* :	1.000	1.5000	2.6759	3.8827	5.0000	6.0000	7.0000

分母中的 “8798.14” 来源于碳原子的 $(x_{pc})^6 \cdot (m_c)^2 \cdot t_c$ 的乘积。 h_i 的意义同上。将 F 原子的 $x_p = 3.98$ 、 $m = 7$ 、 $n = 2$ 、 $n^* = 1.5000$ 、 $k = 3$ 、 $h = 0$ 代入 (5) 式得 $f_F = 22.13622$ 。同法求得 Cl 、 Br 、 I 的 f_i 依次为 4.56581、2.03668、0.03041 及 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 中 O 、 S 、 N 原子的 f_i 依次为 12.31101、0.73724、1.03309。

对于碳原子, 式(5)可改写为:

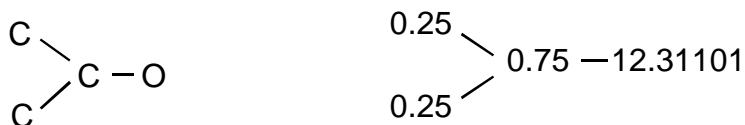
$$f_{Ci} = 1 - 0.25 h_i \quad (6)$$

它与 Randic 的碳原子支化度 (δ_{Ci}) 的关系为: $f_{Ci} = 1/4 \delta_{Ci}$; 对于伯、仲、叔、季碳原子的 f_i 顺序为: 0.25、0.50、0.75、1。

根据 f_i 与 $\Delta_f H_m^\theta$ 的递变规律, 笔者对式(3、4)予以修正, 并以 0Q 、 1Q 表示:

$${}^0Q = \sum f_i^{0.5}, \quad {}^1Q = \sum (f_i \cdot f_j)^{0.5} \quad (7)$$

例如 2-丙醇的分子图及(邻接)矩阵如下:



相应的 0Q 、 1Q 计算为:

$${}^0Q = 2 \times (0.25)^{0.5} + (0.75)^{0.5} + (12.31101)^{0.5} = 5.3747$$

$${}^1Q = 2 \times (0.25 \times 0.75)^{0.5} + (0.75 \times 12.31101)^{0.5} = 3.9047$$

余下 48 种烷基衍生物的 0Q 、 1Q 见表 1。

表 1 烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 与 0Q 、 1Q 的相关性

No.	烷基衍生物	1Q	0Q	$-\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
				实测值	计算值
1	MeF	2.3525	5.2049	233.9	234.05
2	EtF	3.6804	5.9120	277.4 ± 2	277.07
3	<i>i</i> -PrF	4.9406	6.5709	318.8 ± 2	319.01
4	<i>t</i> -BuF	6.2049	7.2049	363.6 ± 2	363.57
5	<i>n</i> -PrF	4.1804	6.6191		
6	<i>n</i> -BuF	4.6804	7.3262		
7	<i>n</i> -AmylF	5.1804	8.0333		
8	MeOH	1.7544	4.0087	201.3 ± 0.3	199.51
9	EtOH	2.8344	4.7158	234.8 ± 0.4	236.75
10	<i>i</i> -PrOH	3.9047	5.3747	272.4 ± 0.5	273.48
11	<i>t</i> -BuOH	5.0087	6.0087	312.5 ± 0.8	311.16
12	<i>n</i> -PrOH	3.3344	5.4229	255.1 ± 0.5	255.65
13	<i>n</i> -BuOH	3.8344	6.1300	275.0 ± 0.4	274.55
14	<i>n</i> -AmylOH	4.3344	6.8371		
15	MeCl	1.0684	2.6368	86.3 ± 0.3	824.17
16	EtCl	1.8645	3.3439	112.1 ± 1.1	114.86
17	<i>i</i> -PrCl	2.7165	4.0028	147.4 ± 1.5	147.48
18	<i>t</i> -BuCl	3.6368	4.6368	183.3 ± 2.3	182.53
19	<i>n</i> -PrCl	2.3645	4.0510	134.3 ± 1.1	134.76
20	<i>n</i> -BuCl	2.8645	4.7581	154.6 ± 1.2	154.65
21	<i>n</i> -AmylCl	3.3645	5.4652	175.0 ± 2.1	174.55
22	MeNH ₂	0.5082	1.5164	23.0 ± 0.5	22.81
23	EtNH ₂	1.0723	2.2235	47.4 ± 0.7	48.58
24	<i>i</i> -PrNH ₂	1.7463	2.8824	83.8 ± 0.6	81.91
25	<i>t</i> -BuNH ₂	2.5164	3.5164	120.9 ± 0.7	121.62
26	<i>n</i> -PrNH ₂	1.5723	2.9306	70.2 ± 0.4	70.32
27	<i>n</i> -BuNH ₂	2.0723	3.6377	92.0 ± 1.2	92.07
28	<i>n</i> -AmylNH ₂	2.5723	4.3448		
29	MeBr	0.7136	1.9271	37.7 ± 1.1	37.55

30	EtBr	1.3627	2.6342	64.0±1.7	65.39
31	<i>i</i> -PrBr	2.1020	3.2932	99.4±2.5	97.36
32	<i>t</i> -BuBr	2.9271	3.9271	132.4±1.8	133.22
33	<i>n</i> -PrBr	1.8627	3.3413	87.0±3.3	86.54
34	<i>n</i> -BuBr	2.3627	4.0484	107.1±1.3	107.69
35	<i>n</i> -AmylBr	2.8627	4.7556	129.0±1.5	128.84
36	MeSH	0.4293	1.3586	22.9±0.7	23.26
37	EtSH	0.9607	2.0657	46.1±0.6	46.15
38	<i>i</i> -PrSH	1.6096	2.7247	76.2±0.7	75.39
39	<i>t</i> -BuSH	2.3586	3.3586	109.6±0.9	109.93
40	<i>n</i> -PrSH	1.4607	2.7728	67.9±0.7	67.44
41	<i>n</i> -BuSH	1.9607	3.4799	88.1±1.2	88.72
42	<i>n</i> -AmylSH	2.4607	4.1871	110.1±1.0	110.01
43	MeI	0.0872	0.6744	-14.0±1.3	-13.22
44	EtI	0.4769	1.3815	7.5±0.5	6.88
45	<i>i</i> -PrI	1.0170	2.0404	40.4±3.7	36.25
46	<i>t</i> -BuI	1.6744	2.6744	72.0±3.3	72.78
47	<i>n</i> -PrI	0.9769	2.0886	30.4±3.7	33.61
48	<i>n</i> -BuI	1.4769	2.7957		
49	<i>n</i> -AmylI	1.9769	3.5028		

由表 1 可见, 1Q 蕴含如下分子结构信息:

(1)在 L 相同情况下, 烷基中所含碳原子数(N)越多, 1Q 值越大。

(2)在 L 相同情况下, 1Q 与碳原子的支化度(δ_i)正相关。如 1-丙醇的 1Q 为 3.3344。

(3)在烷基相同的情况下, 1Q 按碘代烷、硫醇、胺、溴代烷、氯代烷、醇、氟代烷的顺序依次增大。

2 烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 的 0Q 、 1Q 的相关性

将文献[9]中 42 个烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 及按式(7)计算的 0Q 、 1Q 列于表 1。用计算机分别拟合 7 类烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 与 0Q 、 1Q 的线性方程为:

$$-\Delta_f H_m^\theta = a + b^1Q \quad (8)$$

$$-\Delta_f H_m^\theta = a' + b'^1Q + b''^0Q \quad (9)$$

其中 a 、 a' 、 b 、 b' 、 b'' 为回归系数, 具体数值见表 2。表 2 中的 N' 、 r 、 F 、 s 依次为样本数、相关系数、Fischer 检验值及估计标准误差, 括号中数值为文献[9]的 Y_x 与 $\Delta_f H_m^\theta$ 的相关系数(笔者按 Y_x 值拟合)。

表 2 烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 与 0Q 、 1Q 或 Y_x 的回归分析结果

烷基衍生物	相 关 方 程	N'	r	F	s	式序号
氟代烷	$154.2043+33.5819^1Q$	4	0.9998 (0.9890)	5403.4	0.93	10
	$519.5872+81.1427^1Q-91.5349^0Q$	4	1.0000	52630.6	0.21	11
一元醇	$139.6389+34.5057^1Q$	6	0.9985 (0.8647)	1332.9	1.90	12
	$126.5187+31.6245^1Q+4.3675^0Q$	6	0.9993	2066.0	1.32	13
氯代烷	$42.8272+38.7708^1Q$	7	0.9987 (0.8909)	1986.4	1.59	14
	$39.0122+36.4650^1Q+2.5310^0Q$	7	0.9991	2131.6	1.37	15
一元胺	$-3.0491+48.0190^1Q$	6	0.9960 (0.8842)	496.6	2.81	16
	$11.6065+62.8138^1Q-13.665^0Q$	6	0.9995	3215.1	0.96	17
溴代烷	$6.9448+42.8356^1Q$	7	0.9994 (0.9103)	3847.6	1.14	18

一元硫醇	$9.0214+44.8506^1Q-1.8028^0Q$	7	0.9995	3800.8	1.03	19
	$4.3046+43.6615^1Q$	7	0.9989 (0.9264)	2197.7	1.42	20
	$9.6689+51.3917^1Q-6.2384^0Q$	7	0.9999	16511.3	0.46	21
碘代烷	$-18.6327+54.2159^1Q$	5	0.9964 (0.9397)	414.5	2.48	22
	$-15.2963+60.1079^1Q-4.6978^0Q$	5	0.9966	293.4	2.41	23

由表 2 可见, 本文的 1Q 与 $\Delta_f H_m^\theta$ 的 r 在 0.9960~0.9998 之间, 而 Y_x 与 $\Delta_f H_m^\theta$ 的 r 仅为 0.8647~0.9890。表 1 中的计算值是按表 2 中式序号为奇数的方程给出的估算值, 其计算误差都在实验误差之内。

为了验证 1Q 对烷基衍生物 $\Delta_f H_m^\theta$ 的普适性, 建立 42 种烷基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 与 1Q 的直线方程为:

$$-\Delta_f H_m^\theta = -19.0331 + 66.2741^1Q \quad (24)$$

$$N=42, r=0.9307, F=259.1, s=34.03$$

引入 0Q 使相关性有较大改善:

$$-\Delta_f H_m^\theta = -74.0485 + 13.6385^1Q + 47.1621^0Q \quad (25)$$

$$N=42, R=0.9582, F=437.0, s=26.63$$

按通常评价直线关联程度的标准, 应属于良好相关^[13]。作者将文献[9]的 Y_x 与 $\Delta_f H_m^\theta$ 回归:

$$-\Delta_f H_m^\theta = 69.28 + 46.55Y_x \quad (26)$$

$$N=42, r=0.2930, F=3.8, s=89.0$$

几乎为不相关, 明显低于式(24)的 0.9307。说明 1Q 对 $\Delta_f H_m^\theta$ 具有较为广泛的适用性。

3 结果讨论

影响烷基衍生物($R_1R_2R_3CL$)的标准生成焓的主要因素有三:

其一: 所含化学键的键能(e_B)。根据键能可以粗略估计化学反应的焓变($\Delta_r H$), 其关系式为^[14]:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \gamma_i E_{Bi} - \sum \gamma_j E_{Bj} \quad (27)$$

式中 γ_i 、 γ_j 为反应物、产物的化学计量数; E_{Bi} 为分子 i 中的化学键的键能(e_B)之和。而化学反应的各物质标准生成焓的关系为:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \gamma_j \Delta_f H_{mj}^\theta - \sum \gamma_i \Delta_f H_{mi}^\theta \quad (28)$$

比较式(27)与(28), 可得: $E_B \approx \Delta_f H_m^\theta$ 。即化学键的 e_B 是影响 $\Delta_f H_m^\theta$ 的主要因素。而 e_B 则与成键两原子的原子半径 (本文以 n^* 近似表征)、价电子数(m_i)、电负性(x_p)、成单电子数(t_i)等原子结构的特征参数密切相关, 这些因素在原子参数 f_i 中均已包含。故由 f_i 建构的 1Q 应与 $\Delta_f H_m^\theta$ 显著相关。应当说明, 由于烷基衍生物分子中只含 C-C、C-L 两种键 (在分子图中不考虑 C-H 及 L-H 键), 在烷烃相同情况下, 影响其 $\Delta_f H_m^\theta$ 主要是 C-L 的键能。文献[15]给出 C-F、C-O、C-Cl、C-Br、C-N、C-S、C-I 等 7 种单键的 e_B 依次为: 485、336、327、285、285、272、213 kJ·mol⁻¹, 将其与相应乙基衍生物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 的关联:

$$-\Delta_f H_m^\theta = -231.109 + 1.093 e_B, r=0.900 \quad (29)$$

两者显著相关 ($r>0.80$), 表明 C-L 键的 e_B 是影响其 $\Delta_f H_m^\theta$ 的主要因素。

其二: 在 L 相同情况下, 烷基中碳原子数(N)越多, 其 $-\Delta_f H_m^\theta$ 越大, 此与 1Q 正相关。

其三: 在 L 相同情况下, 烷基衍生物的 $-\Delta_f H_m^\theta$ 与碳原子支化度 (δ_i) 正相关, 此与 1Q 的递变方向正好吻合。而 Y_x 的变化方向正好与之相反。

基于上述三点, 可以认为 1Q 较好地揭示了影响烷基衍生物 $\Delta_f H_m^\theta$ 递变规律的本质因素, 表 2 中的相关系数及式(24)的 $r = 0.9307$ 便是有力佐证。其次, 模型(10)~(25)中 1Q 前的系数均大于零, 这也与上述 3 点因素是一致的。

尚需指出, 虽然 0Q 、 1Q 的计算非常简单, 但 f_i 的公式颇为复杂, 这是因涉及多种烷基衍生物且以碳原子为比较标准造成的。

参考文献

- [1] 许 禄, 胡昌玉. 应用化学图论. 北京: 科学出版社, 2000: 149~169.
- [2] 冯长君. 化学通报, 2001, 64(3): 168.
- [3] 冯长君, 李鸣建, 陈艳 等. 化学学报, 2001, 59(6): 853.
- [4] 俞庆森, 朱龙观. 分子设计导论. 北京: 高等教育出版社, 2000: 61.
- [5] 缪 强. 化学信息学导论. 北京: 高等教育出版社, 2001: 143.
- [6] Wiener H. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69(1): 17.
- [7] 王福安. 化工数据导引. 北京: 化学工业出版社, 1995: 125.
- [8] 冯长君. 无机化学学报, 2000, 16(5): 715.
- [9] 余训民. 有机化学, 2000, 20(6): 915.
- [10] Kier L B, Hall H. Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research. New York: Academic Press, 1976: 18.
- [11] Randic M. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97(25): 6609.
- [12] 余训民. 化学通报, 2000, 63(13): 48.
- [13] 吴启勋, 祁正兴, 潘国庆 等. 化学通报, 1998, 61(4): 44.
- [14] 蔡炳新. 基础物理化学. 北京: 科学出版社, 2001: 81.
- [15] 冯慈珍, 陈鉴, 杨宏孝 等. 无机化学教学参考书(2). 北京: 高等教育出版社, 1985: 63.