

卤代烷第一电离能的定量构效关系研究

李鸣建 冯长君[#](徐州教育学院化学系 徐州 221006 [#]徐州师范大学化学系 徐州 221116)

摘 要 提出了对烷烃及其衍生物分子中非氢原子实现唯一性表征的原子的染色序数(g_i)。基于

g_i 建立的 1 阶染色序数自相关拓扑指数(1L)定义式为: ${}^1L = \sum_{i=1}^{N-1} (g_i \bullet g_j)^{-1}$ 。 1L 对于烷烃及其衍生物的

同分异构体具有优异的结构差异区分能力。27 种卤代烷第一电离能(I_p)与其 1L 、卤原子的电负性(X_p)及有效主量子数(n_x^*)的回归方程为: $I_p = -1.5316 {}^1L + 9.1682 C_p^{0.5} + 1.1260 n_x^* - 6.4537$ 其复相关系数为 0.9986, 优于文献[11]的 0.9976。

关键词 原子染色序数 自相关拓扑指数 卤代烷 第一电离能 Kier 指数 定量构效关系

Study on Quantitative Structure-property Relationship of the First Ionization Potential of Haloalkanes

Li Mingjian, Feng Changjun[#]

(Department of Chemistry, Xuzhou Education College, Xuzhou 221006)

(*Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116)

Abstract The atomic colouring number (g_i), which characterizes unicity for non-hydrogen atoms of alkanes and its derivative molecules, is proposed in this paper. A novel autocorrelation topological index (1L) based on g_i , which is very easy to calculate and also has good discrimination for alkanes and alkyl derivatives, is well correlated to the first ionization potential of 27 haloalkanes:

$$I_p = -1.5316 {}^1L + 9.1682 C_p^{0.5} + 1.1260 n_x^* - 6.4537, R = 0.9986$$

Where C_p and n_x^* are the electronegativity and effective principal quantum number of halogen atom. This correlativity surpasses that of the literature reported.

Key words Atomic colouring number, Autocorrelation topological index, Haloalkane, The first ionization potential, Kier's index, Quantitative structure-property relationship

自 Wiener^[1]提出第一个拓扑指数以来,已报道了约 200 个拓扑指数^[2]。其中,最为著名的是由 Randic^[3]提出、经 Kier 等^[4]进一步发展的连接性指数(${}^mX^v$)。拓扑指数在物质的定量结构-性质/活性相关性(QSPR/QSAR)研究中发挥重要作用^[5~7]。而对自相关拓扑指数的开发与应用研究较少^[8]。最近,曹晨忠等^[9]利用烷基极化效应指数(PEI)、卤代烷中卤原子(X)上所带部分电荷($-q_x$)及其 p 价电子能量(E_p)、极化度(a_x)等参数与 27 种卤代烷第一电离能(I_p)关联,取得了良好的定

李鸣建 女, 45, 高级教师, 从事物质构效学研究。联系人 E-mail: xzsd_fcj@263.net

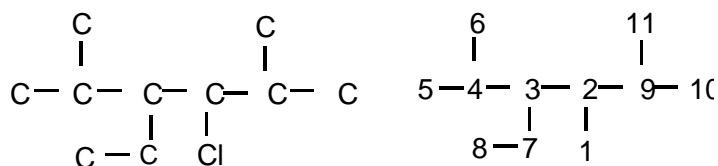
江苏省高校自然科学研究(02KJB150008)资助项目。

2002-08-05 收稿, 2002-11-11 修回

量关系, 复相关系数(R)为 0.9976。本文根据有机物系统命名法对卤代烷中非氢原子(即碳原子及卤原子)编号, 并对卤原子染色; 由非氢原子的染色序数(g_i)建构自相关拓扑指数(mL)。其中的 1 阶指数 1L 、卤原子的电负性(X_p , Pauling 标度)及其有效主量子数(n_x^*)^[10]与 27 种卤代烷第一电离能(I_p)关联, 其复相关系数高达 0.9986 以上。

1 mL 的建构方法

以有机物的系统命名法为基础, 对卤代烷中非氢原子的编号规则如下: (1)含有卤原子的最长碳链作为主链, 卤原子的序数(f_i)为 1; 与此卤原子相连的主链上的碳原子序数(f_i)依次为 2, 3, 4, ...。(2)对于仲卤、叔卤看作是伯卤, 即较短碳链作为支链(取代基)。(3)较短的支链优先编号。(4)支链中与主链距离越近的碳原子优先编号。例如 2, 5-二甲基-4-乙基-3-氯己烷(A)的隐氢图及 f_i 矩阵如下:



考虑卤原子与碳原子以及卤原子之间的结构差异, 需对卤原子染色, 相应的染色序数以“ g_i ”表示, 它与 f_i 的关系为:

$$g_i = f_i \cdot x_i \quad (1)$$

式(1)中 x_i 为染色系数。根据卤代烷第一电离能随卤原子结构关系的递变规律, 并以碳原子为比较标准, 笔者定义 x_i 为:

$$x_i = X_{Pc} / (n_i - 1) X_{Pi} \quad (2)$$

式中 x_i 为非氢原子 i 的染色系数, n_i 、 X_{Pi} 分别为其电子层数(即 s 价电子的主量子数)、电负性; X_{Pc} 为碳原子的电负性。将 Cl 原子的 $n_{Cl}=3$ 、 $X_{P(Cl)}=3.16$ 及 $X_{Pc}=2.55$ 代入(2)得:

$$X_{Cl} = 2.55 / (3 - 1) \times 3.16 = 0.40348$$

同法求得 F、Br、I 的 X_i 依次为: 0.64070、0.28716、0.23966。对于碳原子的染色系数 $X_C=1$ 。上述分子 A 的 g_i 矩阵及其 f_i 矩阵, 只要将其中的“1”改为“0.40348”即可。

由于各种原子的 n_i 、 X_{Pi} 不尽相同, 因此 g_i 可对烷烃及其衍生物分子中的非氢原子实现唯一性表征。如分子 A 中 11 个非氢原子的 g_i 值互不相同, 其中 4 个叔碳原子的 g_i 值分别为 2、3、4、9, 5 个伯碳原子的 g_i 值分别为 5、6、8、10、11。而 Kier 的原子点价(d_i^v)^[4]对于伯、仲、叔、季碳原子依次为 1、2、3、4。对于分子 A 中 11 个非氢原子, d_i^v 无法达到定量描述。

文献[8]给出自相关拓扑指数的计算公式为:

$${}^tF = \sum f(i) \cdot f(j), \quad j = i + t \quad (3)$$

式中 $f(i)$ 、 $f(j)$ 为原子 i 、 j 的某种理化参数, t 为 i 、 j 之间的路径长度(即化学单键数)。以染色序数的倒数(g_i^{-1} 、 g_j^{-1})代替 $f(i)$ 、 $f(j)$, 并用 mL 代 tF 得:

$${}^mL = \sum (g_i^{-1}) \cdot (g_j^{-1}) = \sum (g_i \cdot g_j)^{-1} \quad (4)$$

mL 为染色序数自相关拓扑指数, 其中 1 阶指数(1L)的计算公式为:

$${}^1L = \sum (g_i \cdot g_j)^{-1}, \quad j = i + 1 \quad (5)$$

例如三甲基氯甲烷(B)的 g_i 矩阵及 1L 如下:

$$\begin{array}{c} 3 \\ 4 \searrow \\ 2 \text{ --- } 0.40348 \\ 5 \end{array} \quad {}^1L = (0.40348 \times 2)^{-1} + (2 \times 3)^{-1} + (2 \times 4)^{-1} + (2 \times 5)^{-1} = 1.6309$$

1L 中蕴含卤代烷分子的结构信息:

(1)反映分子的尺寸大小: 在卤原子相同情况下, 碳原子数(N)越多, 1L 值越大。如 2-甲基-2 氯丁烷的 1L 为 1.6726。

(2)与碳原子支化度(d_i)^[3]正相关。如 1-氯丁烷的 1L 为 1.5392。

(3)揭示卤原子之间的结构差异: 在碳原子数相同情况下, 1L 按氟、氯、溴、碘代烷的顺序依次增大。如三甲基碘甲烷的 1L 为 2.4779。

2 卤代烷的 I_p 与 1L 等参数的相关性

将文献[9]中 27 种卤代烷的第一电离能(I_p , eV)及其 1L 列于表 1。用最小二乘法拟合其直线回归方程为:

$$I_p = 13.9052 - 1.9589 {}^1L \quad (6)$$

$$n'=27, \quad r = 0.9776, \quad F = 539.66, \quad s = 0.1780$$

式中 n' 、 r 、 F 、 s 依次为化合物数、相关系数、Fischer 检验值、估计标准误差。于式(6)中引入卤原子的电负性(X_p)、有效主量子数(n_x^* : 对于主量子数 n 为 2、3、4、5, 相应的 n^* 为 1.99、2.89、3.45、3.85^[10]), 建立三元线性回归方程, 相关程度有很大改善:

$$I_p = -6.4537 - 1.5316 {}^1L + 9.1682 (X_p)^{0.5} + 1.1260 n_x^* \quad (7)$$

$$N'=27, \quad R = 0.9986, \quad F = 2818.90, \quad s = 0.0441$$

式(7)的相关性明显好于文献[9]。后者使用了 4 种理化参数与 I_p 关联, 其复相关系数为 0.9976, s 为 0.0637(是本文的 1.45 倍)。按式(7)给出的计算值(Cal.1)与其实验值(Exp.)较为吻合。为便于比较, 表 1 中还列出文献[9]的计算值(Cal.2)。

表 1 卤代烷的第一电离能(I_p)与 1L 、 X_p 、 n_x^* 的相关性

Tab.1 The relationships among the first ionization potentials (I_p), 1L , X_p and n_x^* of haloalkanes

No.	卤代烷 c	1L	$X_p(X)$	n_x^*	I_p , eV		
					Exp.	Cal.1	Cal.2
1	CH ₃ F	0.7804	3.98	1.99	12.85	12.88	12.84
2	CH ₃ Cl	1.2392	3.16	2.89	11.30	11.20	11.16
3	C ₂ H ₅ Cl	1.4059	3.16	2.89	10.97	10.95	10.94
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	1.4892	3.16	2.89	10.82	10.82	10.86
5	(CH ₃) ₂ CHCl	1.5309	3.16	2.89	10.78	10.75	10.73
6	CH ₃ (CH ₂) ₃ Cl	1.5392	3.16	2.89	10.67	10.74	10.83
7	CH ₃ CH ₂ CHClCH ₃	1.5892	3.16	2.89	10.65	10.66	10.66
8	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Cl	1.5559	3.16	2.89	10.66	10.72	10.79
9	(CH ₃) ₃ CCl	1.6309	3.16	2.89	10.61	10.60	10.53
10	CH ₃ Br	1.7412	2.96	3.45	10.53	10.54	10.47
11	C ₂ H ₅ Br	1.9078	2.96	3.45	10.29	10.28	10.26
12	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	1.9912	2.96	3.45	10.18	10.15	10.19
13	(CH ₃) ₂ CHBr	2.0328	2.96	3.45	10.075	10.091	10.057
14	CH ₃ (CH ₂) ₃ Br	2.0412	2.96	3.45	10.125	10.078	10.153
15	CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃	2.0912	2.96	3.45	9.98	10.00	9.99

No.	卤代烷 c	1L	$X_p(X)$	n_x^*	$I_p, \text{ eV}$		
					Exp.	Cal.1	Cal.2
16	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	2.0578	2.96	3.45	10.09	10.05	10.12
17	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	2.1328	2.96	3.45	9.89	9.94	9.85
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	2.0745	2.96	3.45	10.10	10.03	10.13
19	CH_3I	2.0863	2.66	3.85	9.54	9.64	9.55
20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	2.2529	2.66	3.85	9.33	9.38	9.35
21	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	2.3363	2.66	3.85	9.26	9.26	9.27
22	$(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$	2.3779	2.66	3.85	9.17	9.19	9.14
23	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$	2.3863	2.66	3.85	9.21	9.18	9.24
24	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHICH}_3$	2.4363	2.66	3.85	9.09	9.10	9.07
25	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{I}$	2.4029	2.66	3.85	9.18	9.15	9.20
26	$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	2.4779	2.66	3.85	9.02	9.04	8.94
27	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{I}$	2.4196	2.66	3.85	9.19	9.13	9.22

3 结果讨论

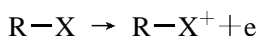
在化学中, 拓扑指数主要用于区分不同结构的分子和对分子性质的估算与预测。因此, 一种新的分子拓扑指数的提出, 应该同时具备高的选择性(即唯一性)和良好的相关性^[13]。然而迄今建立的约 200 种拓扑指数中, 能满足上述要求的仅占很小部分。

3.1 1L 对烷烃及其衍生物分子的结构差异具有较强的区分能力

前已述及, 染色序数(g_i)对分子中每个非氢原子实现唯一性表征, 这为 1L 具有良好的结构选择性奠定了科学性基础, 笔者计算了 $\text{C}_2 \sim \text{C}_9$ 共 74 种烷烃分子的 1L 未出现简并现象。而著名的 Randic 的 1X 对辛烷的 18 种同分异构体就出现 2 对简并。说明 1L 对分子结构差异的区分能力优于 1X (当然也优于 Kier 的 ${}^1X^v$)。本文的 27 种卤代烷的 1L 不存在简并现象也是佐证。

3.2 方程(7)揭示了卤代烷第一电离能的递变规律

影响卤代烷理化性质的主要因素是烷基、卤原子及其相互作用。根据分子轨道模型(MO 法), 卤代烷中碳、氢原子的外层电子均已成键, 这些成键电子的能级较低; 而卤原子除用单 p 价电子成键外, 尚存未成键的非键电子(=s 电子、 p 电子)。在这些电子中, 以非键 p 价电子的能级最高, 因此卤代烷的第一级电离应首先在卤原子上发生:



影响这一过程所需能量(即第一电离能 I_p)的因素有 X 原子核对其 p 价电子的吸引力及烷基的供电子能力。前者涉及 X 原子的电负性 X_p 、主量子数 n_x 及 n_x^* 。 X 原子的 X_p 越大, 其吸引电子的能力越强, 电离出一个非键 p 价电子所需能量越多, 即 I_p 越大。因此在方程(7)中 X_p 前的系数大于零。在烷基相同的情况下, 1L 与卤原子的 X_p 负相关; 1L 越大, 相应的 I_p 越小, 两者亦呈负相关, 这与式(7)中 1L 前系数小于零是一致的。根据原子结构理论可知, 卤原子的 n_x^* 越大, 核对其最外层电子的引力越小, 电离所需能量越小, 即 n_x^* 与 I_p 应呈负相关, 这与方程(7)中 n_x^* 前的系数大于零不一致。究其原因可能是在 1L 中包含了过多的这种负相关关系, 应以 I_p 与 n_x^* 的正相关关系予以调整, 才能与其客观实际更为吻合。笔者拟合了 I_p 与 1L 、 X_p 的二元线性方程为:

$$I_p = 3.0213 - 1.0211 {}^1L + 5.2846 X_p \quad (8)$$

$$N=27, R=0.9936, F=1934.40, s=0.0956$$

其相关性明显低于式(7)的 0.9986, 便是有力的佐证。

有机结构理论指出, 烷基通常为供电子基团, 具有供电子的诱导效应(+I)。所含碳原子数越多+I 越大。对此, 文献[11]用烷基极化效应指数(PEI)予以表征。本文分别拟合了氯代烷、溴代烷、碘代烷的 1L 与其 PEI 的线性相关系数依次为 0.9468、0.9253、0.9253, 呈高度正相关; 可以认为 1L 中蕴含烷基的 PEI。烷基极化效应越大, 分担 $R-X^+$ 的正电荷能力越强, 有利于 $R-X^+$ 的形成, 而使 I_p 降低, I_p 与 1L 负相关。

方程(7)的复相关系数 R 高达 0.9986, 非常接近 1, 说明 1L 、 X_p 、 n_x^* 及常数项共同揭示了影响卤代烷第一电离能的(几乎)全部因素。利用式(7)给出 27 种卤代烷 I_p 的估算值与其实验值的最大误差仅为 0.10eV, 平均估算误差为 0.03493eV, 均小于文献[9]的 0.16eV 及 0.04244eV。说明方程(7)具有较强的总体稳健性, 可用于其它卤代烷第一电离能的预测。

3.3 方程(7)对其它直链卤代烷第一电离能的预测

为了检验方程(7)的普适性, 用其对 6 种氯、溴、碘的直链卤代烷的 I_p 进行预测, 结果见表 2 中的 I_p^a 。表 2 中的 I_p^b 、 I_p^c 分别为文献[14,11]的预测值。以文献[14]的预测值为比较标准, 本文的预测值相对偏小, 而文献[9]的预测值则偏大。从氯代正丁烷的 I_p 为 10.67eV 看, 文献[11,14]对氯代正癸烷、氯代正二十烷 I_p 的估算应是不合理的。利用文献[13]第 125 页上公式预测溴代正癸烷、溴代正二十烷的 I_p 为 9.82eV、9.65eV, 与本文的 9.91eV、9.85eV 更为接近。

表 2 用方程(7)对某些直链卤代烷第一电离能的预测

Tab.2 The predicting values of the first ionization potentials for some straight carbon chain haloalkanes with equation(7)

Haloalkanes	1L	X_p	n_x^*	I_p^a	I_p^b	I_p^c
H(CH ₂) ₁₀ Cl	1.6483	3.16	2.89	10.57	10.69	10.76
H(CH ₂) ₂₀ Cl	1.6916	3.16	2.89	10.51	10.64	10.74
H(CH ₂) ₁₀ Br	2.1503	2.96	3.45	9.91	10.03	10.09
H(CH ₂) ₂₀ Br	2.1936	2.96	3.45	9.85	9.98	10.07
H(CH ₂) ₁₀ I	2.4954	2.66	3.85	9.01	9.15	9.18
H(CH ₂) ₂₀ I	2.5387	2.66	3.85	8.95	9.12	9.12

3.4 1L 与 1 阶 Kier 指数(${}^1X^v$)的比较

笔者计算了 27 种卤代烷的 1 阶 Kier 指数(${}^1X^v$), 与其 I_p 拟合的方程为:

$$I_p = 12.4647 - 0.9337 {}^1X^v \quad (9)$$

$$N'=27, \quad r=0.8339, \quad F=57.1, \quad s=0.4669$$

根据直线关联程度的常用评价标准应属劣等相关($r < 0.85$), 其估计标准误差为式(6)的 2.62 倍。考察原因有二:

其一: 对于直链卤代烷的 I_p , 随碳原子数(N)增加呈对数形式递降。例如碘甲烷至碘戊烷的 I_p 与 $\lg N$ 的 R 为 0.9831, 而与 N 、 $(N)^{1/2}$ 的 r 仅为 0.9161、0.9551, 相对较低。而 1L 与 $\lg N$ 的 r 亦是最大, 为 0.9964。可见 1L 与 I_p 随 N 递变的函数形式是一致的, 并且两者呈负相关。然而, ${}^1X^v$ 与 N 呈线性关系, 即增一个碳原子 ${}^1X^v$ 增大 0.5 倍, 此与 $I_p(N)$ 的函数形式不一致, 由此可得: ${}^1X^v$ 为加和型指数, 1L 属结构型指数, 后者与卤代烷的 I_p 属结构型性质是一致的。

其二: 由表 1 可见, 卤代烷的 I_p 与碳原子支化度(d_i^v)负相关, 1L 随 d_i^v 增大而增大。 1L 与 I_p 仍为负相关。结合“其一”, 1L 应与 I_p 具有良好的相关性。然而, ${}^1X^v$ 则与 d_i^v 负相关。即对于卤代烷的同分异构体, ${}^1X^v$ 与 I_p 呈正相关关系; 这种关系与“其一”正好相反, 必然导致 ${}^1X^v$ 与 I_p

的相关程度较低。

尚需指出,文献[11]的 $PEI^{[14]}$ 值的获得需用烷基的极化度、有效介电常数、C—C 键的键长及其键角等难于查到的物理参数,且计算较为复杂;其 q_x 也很类似。这就限制其方法的推广应用。与其相比,本文方法所需要参数少、计算也很简单,具有应用简便之优点。

参考文献

- [1] H Wiener. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69(1): 17~21.
- [2] 许 禄, 胡昌玉. 应用化学图论. 北京:科学出版社, 2000: 151.
- [3] M Randic. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97(25): 6609~6615.
- [4] L B Kier, H Hall. Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research. New York: Academic Press, 1976: 82.
- [5] 王连生, 韩朔睽. 分子结构、性质与活性. 北京:化学工业出版社, 1997: 177~193.
- [6] 李鸣建, 冯长君. 福州大学学报(自然科学版), 2000, 28(4): 81~85.
- [7] 齐玉华, 杨家安, 许 禄. 分析化学, 2000, (2): 223~227.
- [8] Z Mihalic, N Trinajstic. J. Chem. Edu., 1992, 69(9): 701~712.
- [9] M Randic, N Trinajstic. J. Chem. Edu., 1992, 69(9): 713~718.
- [10] 冯长君, 蔡可迎, 李鸣建. 环境化学, 2000, 19(5): 408~413.
- [11] 曹晨忠, 曾荣今, 刘胜利. 化学物理学报, 2000, 13(3): 288~292.
- [12] 冯长君. 无机化学学报, 1999, 15(3): 363~370.
- [13] 许 禄. 化学计量学方法. 北京:科学出版社, 1995: 349.
- [14] 刘亚军, 郑世钧. 化学学报, 1998, 56(2): 223.
- [15] 聂长明, 范明舫. 有机化学, 2000, 20(1): 122~130.
- [16] 曹晨忠. 化学通报, 1995,(10): 48~51.