

由 ^{13}C NMR 化学位移测定值确定烷烃生成焓武亚新^{1*}, 曹晨忠^{2#}, 滕丽丽²

1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 湖南科技大学 化学化工学院, 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411201

摘 要: 本文通过分析烷烃核磁共振碳谱 (^{13}C NMR) 化学位移与生成焓之间的关系, 提出由 ^{13}C NMR 化学位移的测定值来确定烷烃生成焓的新方法. 用 53 个烷烃分子的 ^{13}C NMR 化学位移总和 (SCS)、三键数 ($P3$) 以及碳原子数目 (n) 与生成焓实验值进行相关, 所得回归方程的相关性良好 (相关系数 $R = 0.998\ 2$, 标准偏差 $S = 3.5\ \text{kJ/mol}$). 进而, 通过随机抽样和留一法证实该方程具有良好的稳定性和预测能力. 将烷烃 ^{13}C NMR 化学位移与其生成焓定量联系起来, 不仅有利于深入理解分子结构与性能关系, 还为预测那些难于测定且费时的物理化学性质提供了新思路.

关键词: 烷烃; 生成焓; 核磁共振碳谱 (^{13}C NMR); 化学位移; 三键数 ($P3$)

中图分类号: O621.1; O482.53 文献标识码: A

Estimation of Formation Enthalpy for Alkanes from ^{13}C NMR Chemical ShiftsWU Ya-xin^{1*}, CAO Chen-zhong^{2#}, TENG Li-li²

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecular Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

Abstract: The quantitative relationship between the ^{13}C NMR chemical shifts of alkanes and their formation enthalpy was studied. A new approach for calculating the formation enthalpy from the ^{13}C NMR chemical shifts was proposed. The experimentally measured formation enthalpy values of 53 alkanes were correlated with the parameters SCS (the sum of chemical shift), $P3$ (path counts of length three bounds) and n (the number of carbon atoms). The regression results showed a good correlation ($R = 0.998\ 2$, $S = 3.5\ \text{kJ/mol}$). The random sampling method and leave-one-out method were used to verify the stability and prediction ability of the model.

Key words: alkanes, formation enthalpy, ^{13}C NMR, chemical shift, path counts of length three bounds ($P3$)

收稿日期: 2018-05-24; 在线发表日期: 2018-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21272063, 21672058); 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ6097); 湖南省教育厅基金资助项目(13C813).

通讯联系人(Corresponding author): * Tel: 0734-8282375, E-mail: wyx1981719@163.com;

Tel: 0731-58291336, E-mail: czcao@hnust.cn.

引 言

化合物的各种物理化学性质之间存在内在联系,且这些联系在同一种分子结构衍生出来的系列化合物中是类似的^[1].然而,目前对于化合物各种性质之间内在联系的表现形式,绝大多数尚不清楚.探明化合物性质之间的定量关系,则可以从易测定、费时少的性质去预测那些难测定而又费时的物理化学性质^[1],这也是化学工作者长期研究的重要内容之一.近 30 年以来,已有化学家对此领域进行过探索,并取得了令人欣喜的成绩^[1-5].20 世纪 80 年代,Needham 等^[2]对 74 个链烷烃的沸点、摩尔体积、摩尔折光率、蒸发热、表面张力、熔点、临界温度和临界压力这 8 种性质进行研究,结果发现沸点和临界温度,沸点和蒸发热,摩尔体积和摩尔折光率等性质之间存在很好的相关性.Screttas^[3]研究得到单卤甲烷到四卤甲烷的生成焓与其卤原子和氢原子的电离能之和线性相关.Nau 等^[4]对二环和多环芳烃衍生物的氧化峰电位和垂直电离势之间的关系进行研究,并建立了相关参数方程.最近,曹晨忠等^[1]根据化合物形成过程中价电子能量变化与生成焓之间的关系,推导出烷烃的生成焓和电离能之间的关系.Dong 等^[6]用 Sverjensky-Molling 线性自由能关系模型由已知的水溶液中阳离子的热力学参数来预测实验难以测定的二元铜系金属氧化物晶体的标准生成焓.以上研究结果表明化合物性质之间确实存在定量关系,同时,我们也注意到不同性质之间的相关方程形式多样,表达函数各不相同,有的简单,有的比较复杂.这意味着要研究诸多化合物性质两两相关,必须进行大量探索.到目前为止,化合物性能间的定量关系仅有极少部分被建立,还有待继续深入研究和发现.如今,实验条件不断改善,测试手段日益完备,化合物很多性质尤其是光谱性质的实验数据被大量获取.如何能将易测定的性质与难测定的性质之间建立起定量关系,既有重要的理论意义,又能解决许多实际问题,是一个令人感兴趣的重要课题.比如,核磁共振碳谱(¹³C NMR)相对而言易于测定,已经被广泛使用,而且目前的仪器精度可使测得的化学位移达到较高分辨率,因此获取大量化合物分子可靠的 ¹³C NMR 数据并非难事.然而,作为化合物重要热力学参数之一的生成焓 ($\Delta_f H^0$),常常会受到条件的限制难于测定,现行可利用的实验数据相对缺少甚至有时并不可靠^[7,8].我们知道,¹³C NMR 数据反映出分子中各碳原子所处的局部化学环境,而生成焓同样与分子中各局部化学环境有关.那么能否由 ¹³C NMR 的测定值来间接确定化合物的生成焓值呢?本文采用烷烃作为模型化合物,对这一问题进行了初步探索,提出由 ¹³C NMR 化学位移确定烷烃生成焓的方法,得到有意义的结果.

1 烷烃 ¹³C NMR 化学位移与生成焓关系的理论分析

我们知道,烷烃分子 $C_n H_{2n+2}$ 的键焓与生成焓之间存在以下关系:

$$\sum BDE_{C-X(X=C,H)} = n\Delta_f H^0(C) + (2n+2)\Delta_f H^0(H) - \Delta_f H^0(C_n H_{2n+2}) \quad (1a)$$

(1a)式中, $\sum BDE_{C-X(X=C,H)}$ 为烷烃分子中所有 C-C 键与 C-H 键的键焓之和. $\Delta_f H^0(C)$ 和 $\Delta_f H^0(H)$ 分别表示碳原子和氢原子的气相原子标准生成焓. $\Delta_f H^0(C_n H_{2n+2})$ 是烷烃分子 $C_n H_{2n+2}$ 的标准生成焓.(1a)式也可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(C_n H_{2n+2}) &= n\Delta_f H^0(C) + (2n+2)\Delta_f H^0(H) - \sum BDE_{C-X(X=C,H)} \\ &= 2\Delta_f H^0(H) + n[\Delta_f H^0(C) + 2\Delta_f H^0(H)] - \sum BDE_{C-X(X=C,H)} \end{aligned} \quad (1b)$$

(1b)式中, $\Delta_f H^0(\text{H})$ 和 $\Delta_f H^0(\text{C})$ 均为常数. 因此, (1b)式可以转化为

$$\Delta_f H^0(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = a + bn - \sum BDE_{\text{C-X}(X=\text{C,H})} \quad (2)$$

(2)式中, a 和 b 为系数, 且 $a = 2\Delta_f H^0(\text{H})$, $b = \Delta_f H^0(\text{C}) + 2\Delta_f H^0(\text{H})$. 这就是烷烃生成焓与键焓之间的简洁定量关系.

通常, 键焓的大小主要由两个成键原子的性质所决定, 同时受到所处化学环境的影响. 若用 C-X 键的标准键焓 $E_{\text{C-X}}^S$ 表示成键原子性质对键焓的贡献 (即 C-X 键的固有键能), $\Delta BDE_{\text{C-X}}$ 表示所处化学环境对键焓的影响 (即实际键焓偏离 C-X 键标准键焓的数值), 则烷烃分子中任意 C-X 键的键焓 $BDE_{\text{C-X}(X=\text{C,H})}$ 可以用(3)式表示.

$$BDE_{\text{C-X}(X=\text{C,H})} = E_{\text{C-X}(X=\text{C,H})}^S + \Delta BDE_{\text{C-X}(X=\text{C,H})} \quad (3)$$

对于烷烃, 表征碳原子在分子中所处化学环境最直接、有效的参数就是其化学位移. 如不考虑 γ -邻位交叉效应 (即较大基团对 γ -位碳原子上的氢原子有空间挤压作用, 使电子云偏向碳原子, 从而使碳原子化学位移向高场移动), ^{13}C NMR 化学位移则直接受到该原子电荷密度的影响. 然而已有的研究^[9-11]表明, 烷烃分子中 γ -邻位交叉效应使 ^{13}C NMR 化学位移向高场移动. 因而为了得到碳原子上电荷密度与 ^{13}C NMR 化学位移的真实情况, 必须对 γ -邻位交叉效应所产生的影响进行校正. 曹晨忠等^[12]提出用三键数 ($P3$) 度量 γ -邻位交叉效应对 ^{13}C NMR 化学位移的影响, 得到很好的结果. 因此, 本文采用利用参数 $P3$ 消除 γ -邻位交叉效应影响后的 ^{13}C NMR 化学位移来表示 $BDE_{\text{C-X}}$.

假定每个标准 C-C 键由两个处于“标准状态” (即不考虑所处化学环境影响) 的碳原子连接而成, 即 C-C 键的标准键焓为 $E_{\text{C-C}}^S$, ^{13}C NMR 化学位移为 δ_{C}^0 , 处于分子中不同化学环境的 C-C 键的键焓为 $BDE_{\text{C-C}}$, 此时 ^{13}C NMR 化学位移为 δ_{C} (即 $\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}^0 + \Delta\delta_{\text{C}}$), 考虑到每个 C-C 键包含 2 个碳原子, 则有:

$$BDE_{\text{C}_1-\text{C}_2} = E_{\text{C}_1-\text{C}_2}^S + \Delta BDE_{\text{C}_1-\text{C}_2} \propto \delta_{\text{C}_1} + \delta_{\text{C}_2} = (\delta_{\text{C}_1}^0 + \Delta\delta_{\text{C}_1}) + (\delta_{\text{C}_2}^0 + \Delta\delta_{\text{C}_2}) \quad (4)$$

假定标准 C-H 键中氢原子是与处于“标准状态”的碳原子连接而成, 即 C-H 键的标准键焓为 $E_{\text{C-H}}^S$, ^{13}C NMR 化学位移为 δ_{C}^0 , 那么处于分子中不同化学环境的 C-H 键的键焓为 $BDE_{\text{C-H}}$,

$$BDE_{\text{C-H}} = E_{\text{C-H}}^S + \Delta BDE_{\text{C-H}} \propto \delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}^0 + \Delta\delta_{\text{C}} \quad (5)$$

已知, 烷烃分子 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 中有 $(n-1)$ 个 C-C 键和 $(2n+2)$ 个 C-H 键, 因而(2)式中 $\sum BDE_{\text{C-X}(X=\text{C,H})}$ 可表示为:

$$\sum BDE_{\text{C-X}(X=\text{C,H})} = \sum_{i=1}^{n-1} BDE_{\text{C-C},i} + \sum_{i=1}^{2n+2} BDE_{\text{C-H},i} \quad (6)$$

由(4)式和(5)式可知, $\sum_{i=1}^{n-1} BDE_{\text{C-C},i} + \sum_{i=1}^{2n+2} BDE_{\text{C-H},i}$ 正比于分子中 C-C 键和 C-H 键的所有成键碳原子的 δ_{C} 之和. 在分子 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 中, 任意一个碳原子都与 4 个化学键 (C-C 键或 C-H 键) 相连. 因此, (6)式可以表示为

$$\sum BDE_{\text{C-X}(X=\text{C,H})} \propto 4 \sum_{i=1}^n \delta_{\text{C}_i} = c + d \sum_{i=1}^n \delta_{\text{C}_i} \quad (7)$$

(7)式中 c 、 d 是系数, δ_c 是排除了 γ -邻位交叉效应对 ^{13}C NMR 化学位移影响之后的“理论 ^{13}C NMR 化学位移”, 实际上 γ -邻位交叉效应(用三键数 $P3$ 表示)是客观存在的, 因而考虑该影响以后, δ_c 与 ^{13}C NMR 化学位移实测值(CS)的关系为:

$$\sum_{i=1}^n \delta_{C_i} = g \sum_{i=1}^n CS_i + hP3 \quad (8)$$

将(8)式代入(7)式得,

$$\sum BDE_{C-X(X=C,H)} = c + d \sum_{i=1}^n \delta_{C_i} = c + dg \sum_{i=1}^n CS_i + dhP3 \quad (9)$$

为使用方便, 我们将 $\sum_{i=1}^n CS_i$ 简写为 SCS , 表示分子的 ^{13}C NMR 化学位移实测值之和. 将(9)式代入(2)式, 得到烷烃生成焓与碳原子 ^{13}C NMR 化学位移测定值 SCS 的关系式:

$$\Delta_f H^0(C_n H_{2n+2}) = e + fn + kSCS + jP3 \quad (10)$$

(10)式中, e, f, k 和 j 为系数, 可由数据拟合确定.

2 数据准备

2.1 ^{13}C NMR 化学位移实测值之和 (SCS)

本文从有机化合物光谱数据库 (Spectral Database for Organic Compounds, SDBS) 摘录本文所用的大部分烷烃各碳原子的 CS 值 (定标试剂: 四甲基硅烷). 碳原子数小于 5 的烷烃和其它个别烷烃各碳原子的 CS 值, 由文献[13, 14]加以补充. 由此共得到 106 个烷烃各碳原子的 CS 值 (详见该文网页版附件表 1), 用查得的 CS 值进行计算得到 106 个烷烃分子的 SCS (表 1).

2.2 三键数 ($P3$)

$P3$ 指分子中距离给定碳原子有 3 个 C-C 键的片段总数, 用于校正 γ -邻位交叉效应对 ^{13}C NMR 化学位移影响. 例如, $C_1-C_2-C_3-C_4-C_5-C_6$ 烷烃分子中有 3 个 C-C-C-C 片段, 分别为 $C_1-C_2-C_3-C_4$ 、 $C_2-C_3-C_4-C_5$ 和 $C_3-C_4-C_5-C_6$, 则该分子的 $P3$ 值为 3. 有一种情况需要特别注意, 季碳原子上没有 C-H 键, 它的 γ -邻位交叉效应被忽略^[12], 与之相对应的片段不进行 $P3$ 计数. 例如, $C_1-C_2(C_6, C_7)-C_3-C_4(C_8)-C_5$ 分子中共有 5 个 C-C-C-C 片段, 分别为 $C_1-C_2-C_3-C_4$ 、 $C_6-C_2-C_3-C_4$ 、 $C_7-C_2-C_3-C_4$ 、 $C_2-C_3-C_4-C_5$ 和 $C_2-C_3-C_4-C_8$. 但 C_2 为季碳, 所以端点为 C_2 的片段不予考虑, 也就是说上述 5 个片段中只计前 3 个, 不计后 2 个, 即该分子的 $P3$ 值不是 5, 而只计为 3. 106 个烷烃分子的 $P3$ 值列于表 1.

3 结果与讨论

3.1 估算模型的建立

为了考察(10)式的有效性, 用从文献[15]中获得的 53 个烷烃分子生成焓实验值 $\Delta_f H_{\text{exp}}^0$ 与 n 、 SCS 和 $P3$ 三个参数进行关联, 得到

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{exp}}^0 &= -69.3783 - 7.3324n - 0.3592SCS - 2.3586P3 \\ R &= 0.9982, S = 3.5 \text{ kJ/mol}, N = 53, F = 4452.52 \end{aligned} \quad (11)$$

表 1 106 个烷烃分子的 n 、SCS、 $P3$ 及 $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) 值Table 1 The n , SCS, $P3$ and $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) values of 106 alkanes

No.	Compounds	n	SCS ^a	$P3$	$\Delta_f H^0_{\text{exp}}$	$\Delta_f H^0_{\text{calc}}$ ^c	Δ^d
1	C ₁	1	-2.3	0	-74.6 ^b	-75.9	1.3
2	C ₁ -C ₂	2	11.4	0	-84.0 ^b	-88.1	4.1
3	C ₁ -C ₂ -C ₃	3	46.7	0	-103.8 ^b	-108.1	4.3
4	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	4	76.0	1	-125.7 ^b	-128.4	2.7
5	C ₁ -C ₂ (C ₄)-C ₃	4	97.9	0	-134.2 ^b	-133.9	-0.3
6	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	5	107.81	2	-146.9 ^b	-149.5	2.6
7	C ₁ -C ₂ (C ₅)-C ₃ -C ₄	5	118.36	2	-153.6 ^b	-153.3	-0.3
8	C ₁ -C ₂ (C ₄ ,C ₅)-C ₃	5	154.4	0	-168.0 ^b	-161.5	-6.5
9	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	6	137.84	3	-166.9 ^b	-170.0	3.1
10	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ -C ₄ -C ₅	6	149.77	3	-174.6 ^b	-174.2	-0.4
11	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₆)-C ₄ -C ₅	6	136.68	4	-171.9 ^b	-171.9	0.0
12	C ₁ -C ₂ (C ₅ ,C ₆)-C ₃ -C ₄	6	162.67	3	-185.9 ^b	-178.9	-7.0
13	C ₁ -C ₂ (C ₅)-C ₃ (C ₆)-C ₄	6	145.74	4	-178.1 ^b	-175.1	-3.0
14	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	7	167.56	4	-187.6 ^b	-190.3	2.7
15	C ₁ -C ₂ (C ₇)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	7	179.73	4	-194.5 ^b	-194.7	0.2
16	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₇)-C ₄ -C ₅ -C ₆	7	168.74	5	-191.3 ^b	-193.1	1.8
17	C ₁ -C ₂ (C ₆ ,C ₇)-C ₃ -C ₄ -C ₅	7	198.88	3	-205.7 ^b	-199.2	-6.5
18	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ (C ₇)-C ₄ -C ₅	7	164.76	6	-198.7 ^b	-194.0	-4.7
19	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ -C ₄ (C ₇)-C ₅	7	191.53	4	-201.6 ^b	-198.9	-2.7
20	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₆ ,C ₇)-C ₄ -C ₅	7	169.51	6	-201.0 ^b	-195.7	-5.3
21	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₆ -C ₇)-C ₄ -C ₅	7	151.07	6	-189.5 ^b	-189.1	-0.4
22	C ₁ -C ₂ (C ₅ ,C ₆)-C ₃ (C ₇)-C ₄	7	187.61	6	-204.4 ^b	-202.2	-2.2
23	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	8	197.46	5	-208.5 ^b	-210.7	2.2
24	C ₁ -C ₂ (C ₈)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	8	209.18	5	-215.3 ^b	-215.0	-0.3
25	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₈)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	8	198.45	6	-212.5 ^b	-213.5	1.0
26	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₈)-C ₅ -C ₆ -C ₇	8	200.84	6	-211.9 ^b	-214.3	2.4
27	C ₁ -C ₂ (C ₇ ,C ₈)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	8	227.68	4	-224.5 ^b	-219.2	-5.3
28	C ₁ -C ₂ (C ₇)-C ₃ (C ₈)-C ₄ -C ₅ -C ₆	8	196.18	7	-213.8 ^b	-215.0	1.2
29	C ₁ -C ₂ (C ₇)-C ₃ -C ₄ (C ₈)-C ₅ -C ₆	8	210.39	6	-219.2 ^b	-217.7	-1.5
30	C ₁ -C ₂ (C ₇)-C ₃ -C ₄ -C ₅ (C ₈)-C ₆	8	221.74	5	-222.5 ^b	-219.5	-3.0
31	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₇ ,C ₈)-C ₄ -C ₅ -C ₆	8	205.32	6	-219.9 ^b	-215.9	-4.0
32	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₇)-C ₄ (C ₈)-C ₅ -C ₆	8	185.95	8	-212.8 ^b	-213.7	0.9
33	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₇ -C ₈)-C ₄ -C ₅ -C ₆	8	183.36	7	-210.7 ^b	-210.4	-0.3
34	C ₁ -C ₂ (C ₆ ,C ₇)-C ₃ (C ₈)-C ₄ -C ₅	8	211.48	7	-220.0 ^b	-220.5	0.5
35	C ₁ -C ₂ (C ₆ ,C ₇)-C ₃ -C ₄ (C ₈)-C ₅	8	250.61	3	-224.0 ^b	-225.1	1.1
36	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ (C ₇ ,C ₈)-C ₄ -C ₅	8	191.3	9	-216.3 ^b	-218.0	1.7
37	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ (C ₇)-C ₄ (C ₈)-C ₅	8	196.19	8	-217.3 ^b	-217.4	0.1
38	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ (C ₇ -C ₈)-C ₄ -C ₅	8	185.28	8	-211.0 ^b	-213.4	2.4
39	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₆ ,C ₇ -C ₈)-C ₄ -C ₅	8	174.21	9	-214.8 ^b	-211.8	-3.0
40	C ₁ -C ₂ (C ₅ ,C ₆)-C ₃ (C ₇ ,C ₈)-C ₄	8	224.50	9	-226.0 ^b	-229.9	3.9
41	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉	9	227.02	6	-228.2 ^b	-231.1	2.9
42	C ₁ -C ₂ (C ₇)-C ₃ (C ₈)-C ₄ -C ₅ (C ₉)-C ₆	9	236.7	8	-242.6 ^b	-239.2	-3.4
43	C ₁ -C ₂ (C ₆ ,C ₇)-C ₃ (C ₈ ,C ₉)-C ₄ -C ₅	9	229.1	11	-237.1 ^b	-243.6	6.5
44	C ₁ -C ₂ (C ₆ ,C ₇)-C ₃ (C ₈)-C ₄ (C ₉)-C ₅	9	245.05	8	-236.9 ^b	-242.2	5.3
45	C ₁ -C ₂ (C ₆ ,C ₇)-C ₃ -C ₄ (C ₈ ,C ₉)-C ₅	9	313.19	0	-241.6 ^b	-247.9	6.3
46	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ (C ₇ ,C ₈)-C ₄ (C ₉)-C ₅	9	212.17	12	-236.1 ^b	-239.9	3.8
47	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₆ -C ₇ ,C ₈ -C ₉)-C ₄ -C ₅	9	173.9	12	-233.3 ^b	-226.1	-7.2
48	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀	10	257.36	7	-249.5 ^b	-251.6	2.1
49	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ (C ₁₀)-C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉	10	260.75	8	-258.6 ^b	-255.2	-3.4
50	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	11	287.07	8	-270.8 ^b	-272.0	1.2
51	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	12	316.84	9	-289.4 ^b	-292.4	3.0
52	n-C ₁₆ H ₃₄	16	436.02	13	-374.8 ^b	-374.0	-0.8
53	n-C ₁₈ H ₃₈	18	495.24	15	-414.6 ^b	-414.6	0.0

续表 1

Continuation of the Table 1

No.	Compounds	<i>n</i>	<i>SCS</i> ^a	<i>P3</i>	$\Delta_f H_{\text{exp}}^0$	$\Delta_f H_{\text{calc}}^0$ ^c	Δ^d
54	C ₁ -C ₂ (C ₉)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	9	239.36	6	-236.19 ^e	-235.5	-0.7
55	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₉)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	9	228.33	7	-237.53 ^e	-233.9	-3.6
56	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₉)-C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	9	231.00	7	-237.53 ^e	-234.8	-2.7
57	C ₁ -C ₂ (C ₈ ,C ₉)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	9	256.2	5	-246.86 ^e	-239.2	-7.7
58	C ₁ -C ₂ (C ₈)-C ₃ (C ₉)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	9	215.52	8	-235.64 ^e	-231.6	-4.0
59	C ₁ -C ₂ (C ₈)-C ₃ -C ₄ (C ₉)-C ₅ -C ₆ -C ₇	9	242.69	7	-240.50 ^e	-239.0	-1.5
60	C ₁ -C ₂ (C ₈)-C ₃ -C ₄ -C ₅ (C ₉)-C ₆ -C ₇	9	236.28	7	-240.50 ^e	-236.7	-3.8
61	C ₁ -C ₂ (C ₈)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ (C ₉)-C ₇	9	250.0	6	-243.38 ^e	-239.3	-4.1
62	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₈ ,C ₉)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	9	232.6	7	-241.58 ^e	-235.4	-6.2
63	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₈)-C ₄ (C ₉)-C ₅ -C ₆ -C ₇	9	216.5	9	-232.76 ^e	-234.4	1.6
64	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₈)-C ₄ -C ₅ (C ₉)-C ₆ -C ₇	9	229.0	8	-237.61 ^e	-236.5	-1.1
65	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₈ ,C ₉)-C ₅ -C ₆ -C ₇	9	241.99	6	-241.58 ^e	-236.4	-5.2
66	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₈ ,C ₉)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	9	211.8	8	-230.45 ^e	-230.3	-0.1
67	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₈ ,C ₉)-C ₅ -C ₆ -C ₇	9	216.63	8	-230.45 ^e	-232.0	1.6
68	C ₁ -C ₂ (C ₇ ,C ₈)-C ₃ -C ₄ (C ₉)-C ₅ -C ₆	9	269.31	5	-243.22 ^e	-243.9	0.7
69	C ₁ -C ₂ (C ₇ ,C ₈)-C ₃ -C ₄ -C ₅ (C ₉)-C ₆	9	268.76	5	-253.1 ^f	-243.7	-9.4
70	C ₁ -C ₂ (C ₇)-C ₃ (C ₈ ,C ₉)-C ₄ -C ₅ -C ₆	9	227.2	9	-232.76 ^e	-238.2	5.4
71	C ₁ -C ₂ (C ₆ ,C ₇)-C ₃ (C ₈ ,C ₉)-C ₄ -C ₅	9	246.93	8	-238.32 ^e	-242.9	4.6
72	C ₁ -C ₂ (C ₆)-C ₃ (C ₇ ,C ₈)-C ₄ (C ₉)-C ₅	9	235.26	10	-235.06 ^e	-243.4	8.3
73	C ₁ -C ₂ (C ₉)-C ₃ (C ₁₀)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	10	256.25	9	-256.06 ^e	-256.0	-0.1
74	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₉ ,C ₁₀)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	10	264.60	8	-261.92 ^e	-256.6	-5.3
75	C ₁ -C ₂ (C ₉)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ (C ₁₀)-C ₇ -C ₈	10	270.26	8	-261.08 ^e	-258.6	-2.5
76	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₇ ,C ₈)-C ₄ (C ₉ ,C ₁₀)-C ₅ -C ₆	10	228.12	12	-247.65 ^e	-252.9	5.3
77	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₉)-C ₄ -C ₅ -C ₆ (C ₁₀)-C ₇ -C ₈	10	259.04	9	-258.15 ^e	-257.0	-1.1
78	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₉ ,C ₁₀)-C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	10	271.12	8	-261.92 ^e	-258.9	-3.0
79	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₈ ,C ₉ ,C ₁₀)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	10	239.63	10	-256.90 ^e	-252.4	-4.5
80	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₁₀)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉	10	258.15	8	-253.97 ^e	-254.3	0.3
81	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₁₀)-C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉	10	260.40	8	-253.97 ^e	-255.1	1.1
82	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₈)-C ₅ (C ₉ ,C ₁₀)-C ₆ -C ₇	10	238.42	11	-250.20 ^e	-254.3	4.1
83	C ₁ -C ₂ (C ₁₂)-C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	12	328.43	9		-296.5	-
84	C ₁ -C ₂ -C ₃ (C ₁₂)-C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	12	317.67	10		-295.0	-
85	C ₁ -C ₂ (C ₈ ,C ₉)-C ₃ -C ₄ (C ₁₀)-C ₅ -C ₆ (C ₁₁ ,C ₁₂)-C ₇	12	405.43	6		-317.1	-
86	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	13	346.66	10	-311.5 ^f	-312.8	1.3
87	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄ (C ₁₃)-C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	13	350.05	11		-316.4	-
88	n-C ₁₄ H ₃₀	14	376.36	11	-332.1 ^f	-333.1	1.0
89	n-C ₁₅ H ₃₂	15	406.27	12	-354.8 ^f	-353.6	-1.2
90	n-C ₁₇ H ₃₆	17	465.92	14	-393.9 ^f	-394.4	0.5
91	n-C ₁₉ H ₄₀	19	524.90	16	-435.1 ^f	-434.9	-0.2
92	n-C ₂₀ H ₄₂	20	554.58	17	-455.9 ^f	-455.3	-0.6
93	n-C ₂₁ H ₄₄	21	584.01	18		-475.6	-
94	n-C ₂₂ H ₄₆	22	613.80	19		-495.9	-
95	n-C ₂₃ H ₄₈	23	644.41	20		-516.6	-
96	n-C ₂₄ H ₅₀	24	673.38	21		-536.7	-
97	n-C ₂₅ H ₅₂	25	703.55	22		-557.3	-
98	n-C ₂₆ H ₅₄	26	733.90	23		-577.8	-
99	n-C ₂₇ H ₅₆	27	761.71	24		-597.5	-
100	n-C ₂₈ H ₅₈	28	792.50	25		-618.3	-
101	n-C ₂₉ H ₆₀	29	822.06	26		-638.6	-
102	n-C ₃₀ H ₆₂	30	851.26	27		-658.8	-
103	n-C ₃₃ H ₆₈	33	940.33	30		-719.8	-
104	n-C ₃₅ H ₇₂	35	999.03	32		-760.3	-
105	n-C ₃₇ H ₇₆	37	1059.73	34		-801.5	-
106	n-C ₃₈ H ₇₈	38	1088.34	35		-821.4	-

a. The *CS* values of most alkanes were taken from Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), the *CS* values of alkanes with carbon atom number less than 5 were taken from Ref. [13, 14]; b. Taken from Ref. [15]; c. Calculated with Eq. (11); d. $\Delta = \Delta_f H_{\text{exp}}^0 - \Delta_f H_{\text{calc}}^0$; e. Taken from Ref. [16]; f. Taken from <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

(11)式中, R 为相关系数, S 为标准偏差, N 为样本数, F 为 fisher 值. 结果表明, $\Delta_f H_{\text{exp}}^0$ 与 n 、 SCS 和 $P3$ 的相关性非常好, 相关系数为 0.998 2, 计算值 ($\Delta_f H_{\text{calc}}^0$) 与实验值 ($\Delta_f H_{\text{exp}}^0$) 的平均绝对误差仅为 2.7 kJ/mol, 落于实验误差范围以内. 将上述 53 个烷烃的生成焓实验值对其计算值作图 (图 1), 可见计算值与实验值非常吻合. 值得注意的是, 以往的性能相关中^[17,18], 甲烷的计算结果常常偏离实验值比较大, 而这种情况在本文中没有出现, 说明由 ^{13}C NMR 化学位移值来确定烷烃的生成焓比较可靠.

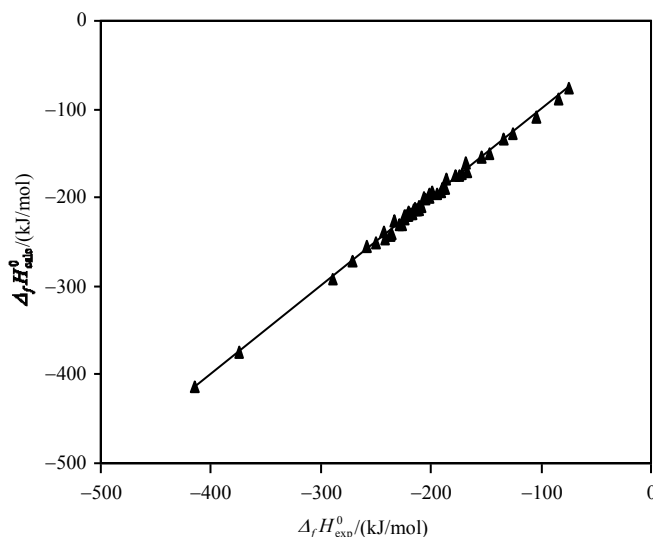


图 1 53 个烷烃的生成焓实验值 ($\Delta_f H_{\text{exp}}^0$) 与计算值 ($\Delta_f H_{\text{calc}}^0$) 的关系

Fig. 1 Correlation between $\Delta_f H_{\text{exp}}^0$ and $\Delta_f H_{\text{calc}}^0$ of 53 alkanes

3.2 交叉验证与生成焓预测

为了检验本文模型的稳定性和预测能力, 我们将样本分为训练集和测试集, 先用留一法 (leave-one-out method, LOO) 对训练集进行交叉验证以检验模型的内部稳定性, 再对测试集进行预测来考察模型对独立样本的预测能力.

首先, 通过随机抽样法从 53 个样本 ($\Delta_f H_{\text{exp}}^0$ 从文献[15]中获得的样本) 中抽取 42 个作为训练集, 余下的 11 个为测试集. 接着, 用(10)式作为模型对训练集的 42 个样本进行拟合, 得到

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{exp}}^0 &= -7.2832n - 0.3712SCS - 2.1253P3 - 68.6551 \\ R &= 0.9984, S = 3.3 \text{ kJ/mol}, N = 42, F = 4009.22, R_{CV} = 0.9978, S_{CV} = 3.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (12)$$

(12)式的相关性很好, 相关系数达 0.998 4, 标准偏差仅为 3.3 kJ/mol. 然后, 用 LOO 法对(12)式进行验证, 所得交叉验证相关系数和标准偏差 ($R_{CV} = 0.9978$, $S_{CV} = 3.8$ kJ/mol) 与用模型拟合的相关系数和标准偏差 ($R = 0.9984$, $S = 3.3$ kJ/mol) 非常接近. 这说明(12)式不存在过拟合现象, 在统计上是稳定、可靠的. 再用由训练集建立的模型去预测测试集中化合物的生成焓, 11 个测试集样本的预测值与实验值之间的平均绝对误差为 3.3 kJ/mol, 图 2 是预测值 [$\Delta_f H_{\text{pre}}^0$, 11 个测试集样本, 用(12)式求得]或计算值 [$\Delta_f H_{\text{calc}}^0$, 42 个训练集样本, 用(12)式求得]与实验值的关系图. 结果表明本文模型具有良好的预测能力.

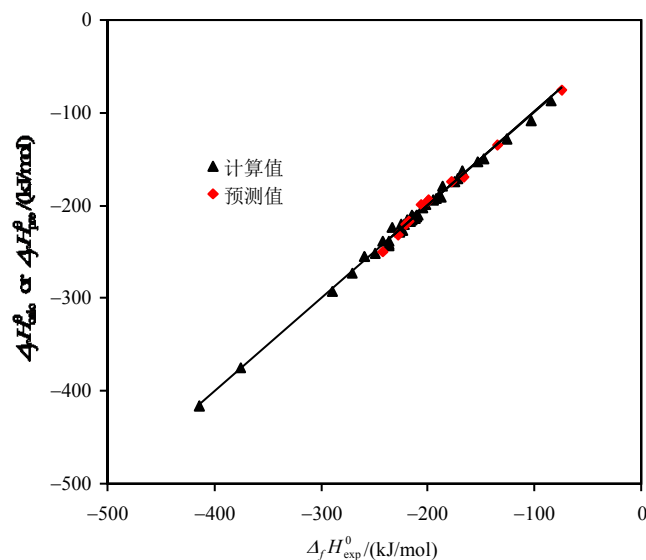


图 2 53 个烷烃分子生成焓的计算值 ($\Delta_f H_{\text{calc}}^0$) 或预测值 ($\Delta_f H_{\text{pre}}^0$) 与实验值 ($\Delta_f H_{\text{exp}}^0$) 的关系

Fig. 2 Correlation between $\Delta_f H_{\text{exp}}^0$ and $\Delta_f H_{\text{calc}}^0$ or $\Delta_f H_{\text{pre}}^0$ of 53 alkanes

最后, 我们用(11)式对另外 53 个在文献[15]中未找到 $\Delta_f H_{\text{exp}}^0$ 的化合物的生成焓进行预测, 并列于表 1 (No. 54~106), 它们的可靠性有待进一步验证。

最后, 把从其他文献[16]或数据库 (<http://webbook.nist.gov/chemistry>) 获得的另外 35 个烷烃生成焓实验值 (见表 1, 第 6 列上标 e 或 f) 与利用(11)式计算的 $\Delta_f H_{\text{calc}}^0$ 进行回归分析, 得到

$$\Delta_f H_{\text{calc}}^0 = 1.0033 \Delta_f H_{\text{exp}}^0 + 1.8111 \quad (13)$$

$$R = 0.9978, S = 3.9 \text{ kJ/mol}, N = 35, F = 7480.42$$

(13)式的相关系数为 0.997 8, 计算值与实验值的平均绝对误差仅为 2.9 kJ/mol, 落于实验误差范围以内, 可见利用(11)式预测烷烃的生成焓比较可靠。

4 结论

综上所述, 从烷烃 ^{13}C NMR 化学位移来预测生成焓是可行的, 两者之间有明确的关联性。应该指出的是, 迄今为止, 对于烷烃生成焓的估算方法已提出多种, 如经验方法、拓扑化学方法、神经网络方法以及量子化学方法等, 但这些模型的建立都是基于分子结构信息或是电荷分布。而本文直接将烷烃 ^{13}C NMR 化学位移与生成焓关联起来, 其意义不仅仅在于提出一个定量估算烷烃生成焓的新方法, 更重要的是将看上去相差甚远的两种物理化学性能从理论上探索了它们之间的内在联系, 这对于从同一分子结构基础上理解不同性能之间的联系提供了新的视角。当然, 对于分子中含一个甚至多个杂原子的化合物 (例如醇、醚和多卤代烷等), 化学键类型变得更为复杂, 影响其生成焓的因素也更多, 这些化合物的生成焓与其化学位移之间的关系是否也具有本文提出的定量关系, 有待进一步研究。

参考文献

- [1] CAO C Z, LIU J L. Correlation between the ionization potential and enthalpy of formation for alkanes[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2007, 23(6): 955-958.
曹晨忠, 刘金玲. 烷烃电离能和生成焓的相关性[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(6): 955-958.
- [2] NEEDHAM D E, WEI I C, SEYBOLD P G. Molecular modeling of the physical properties of alkanes[J]. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(13): 4186-4194.
- [3] SCRETTAS C, MICHA-SCRETTAS M. Correlation of thermochemical data with gas-phase ionization potentials[J]. *J Org Chem*, 1989, 54: 5132-5137.
- [4] NAU W M, ADAM W, KLAPSTEIN D, et al. Correlation of oxidation and ionization potentials for azoalkanes[J]. *J Org Chem*, 1997, 62: 5128-5132.
- [5] KATRITZKY A R, GORDEEVA E V. Traditional topological indexes vs electronic, geometrical, and combined molecular descriptors in QSAR/QSPR research[J]. *J Chem Inf Comput Sci*, 1993, 33(6): 835-857.
- [6] DONG W, YANG X J, ZHANG J, et al. Use of linear enthalpy relationship to predict standard enthalpies of formation of crystalline actinide dioxides[J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 2894-2896.
- [7] WINGET P, CLARK T. Enthalpies of formation from B3LYP calculations[J]. *J Comput Chem*, 2004, 25(5): 725-733.
- [8] EMEL'YANENKO V N, KABO G J, VEREVKIN S P. Measurement and prediction of thermochemical properties: Improved increments for the estimation of enthalpies of sublimation and standard enthalpies of formation of alkyl derivatives of urea[J]. *J Chem Eng Data*, 2006, 51(1): 79-87.
- [9] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2000.
- [10] 朱淮武. 有机分子结构波谱解析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [11] YI G Y, CAO C Z. Influence of substituent effects on the ^{13}C NMR chemical shifts of aliphatic alcohols[J]. *Chinese J Magn Reson*, 2009, 26(1): 58-74.
易贵元, 曹晨忠. 取代基效应对脂肪醇 ^{13}C NMR化学位移的影响[J]. *波谱学杂志*, 2009, 26(1): 58-74.
- [12] CAO C Z, LIU C, LIU, S S, et al. Carbon atom distance edge vector and ^{13}C NMR chemical shifts of alkanes[J]. *Chinese J Magn Reson*, 1998, 15(4): 347-353.
曹晨忠, 刘超, 刘树深, 等. 原子距边矢量、三键数与烷烃的 ^{13}C NMR化学位移[J]. *波谱学杂志*, 1998, 15(4): 347-353.
- [13] LIU S S, YU B M, CAO C Z, et al. Study of ^{13}C NMR spectroscopy: the chemical shift of alkane δ and the atom distance edge vector μ [J]. *J Atom Mol Phys*, 1997, 14(4): 606-614.
刘树深, 余般梅, 曹晨忠, 等. 核磁共振碳谱的研究: 烷烃分子的化学位移 δ 与原子距边矢量 μ [J]. *原子与分子物理学报*, 1997, 14(4): 606-614.
- [14] LINDEMAN L P, ADAMA J Q. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. Chemical shifts for the paraffins through C_9 [J]. *Anal Chem*, 1971, 43(10): 1245-1252.
- [15] HAYNES W M. CRC Handbook of chemistry and physics, 91st ed[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010-2011.
- [16] LABAUF A, GREENSHIELDS J B, ROSSINI F D. Heats of formation, combustion, and vaporization of the 35 nonanes and 75 decanes[J]. *J Chem Eng Data*, 1961, 6(2): 261-263.
- [17] CAO C Z, LIU S S, LI Z L. On molecular polarizability: 2. Relationship to the boiling point of alkanes and alcohols[J]. *J Chem Inf Comput Sci*, 1999, 39(6): 1105-1111.
- [18] CAO C Z, ZHOU F Y. Estimation formula for boiling point of hydrocarbon homologues and physical significance of coefficients[J]. *Chem Bull*, 1992, 11: 36-39.
曹晨忠, 周飞跃. 烃类同系物沸点通式及式中各系数的物理意义[J]. *化学通报*, 1992, 11: 36-39.