

应用图论方法探索烷烃异构系列辛烷值的变化规律

王化云* 江元生

(吉林大学理论化学研究所, 长春, 130023)

考察了 10 种常用拓扑指数与烷烃辛烷值的相关关系, 探讨了结构排序法预测烷烃辛烷值的变化趋势及其分布规律。

关键词: 辛烷值, 拓扑指数, 图论方法, 结构排序法。

辛烷值是表征汽油燃料抗爆性的指标单位。在烃类中, 直链烷烃由于有许多位点易与氧接触, 自燃点低, 抗爆性差, 辛烷值低。对于支链烷烃, 分子内有一些位点被屏蔽在支链间隙中, 因此高度支化的异构烷烃自燃点高, 抗爆性好, 辛烷值高。人们早就注意到烷烃的许多物化性质与其支化度间有着密切的关系, 很多工作致力于支化度的定量表征^[1~5], 比较成功的方法有拓扑指数^[1]及结构排序^[1~5]法。本文系统地考察了烷烃辛烷值与 10 种拓扑指数的相关关系; 利用结构排序法探讨了烷烃的辛烷值分布状况, 提出了预测高辛烷值异构分子的方法。

烷烃的拓扑指数与其辛烷值的相关研究

拓扑指数是分子结构数值化的一种方式, 它通过对表征分子图的矩阵实施某种数字运算而获得。自 1947 年第一个能反映分子“支化性”的拓扑指数——Wiener 指数 W ^[4] 提出后, 相继出现了 120 多种拓扑指数, 但只有很小一部分与分子的物化性质有较好的相关性^[6]。

我们对庚烷、辛烷系列马达法辛烷值 MON 和研究法辛烷值 RON^[7] 用 10 种拓扑指数进行单变量相关分析, 这 10 种指数包括: Wiener 指数 W ^[4], Hosoya 指数 Z ^[8], Balaban 的中心指数 B ^[9], 平均距离矩阵指数 D ^[10], 平均距离总和连接性指数 J ^[10], Randic 的分子连接性指数 χ_R ^[11], 杨家安等的 α_N 指数^[12], 王化云等的广义 α_N 指数 GAI ^[13], Lovasz 的最大本征值 X_1 ^[14] 以及 Bonchev 的信息指数 I_{PO} ^[15], 结果列于表 1。

对庚烷、辛烷异构系列、拓扑指数 W , B , D 与辛烷值有很好的相关性, J , α_N , GAI 和 X_1 等次之, Z , χ_R 指数与辛烷值的相关效果较差, I_{PO} 与庚烷系列研究法辛烷值有较高的相关系数, 但对此系列的马达法辛烷值及辛烷系列的两种辛烷值的相关均较差。根据表 1 结果可知, 对 C_7 和 C_8 系列, 各异构体辛烷值随其 D , W 指数增大而减少, 随其 B 指数增大而增加。因此可利用由这两个异构系列所得到的规律, 并根据已知数据, 大致地推测 C_9 , C_{10} 系列某些未知的辛烷值。但是这种推测的结果缺少直观性, 又不可靠, 做为辛烷值的预测方法有一定的局限性。

1991 年 12 月 20 日收到, * 现在中国科学院长春应用化学研究所。

表 1 拓扑指数与辛烷值的相关分析结果

辛烷值 种 类	拓扑 指数	庚 烷				辛 烷			
		<i>R</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>S</i>
马 达 法 辛 烷 值	<i>W</i>	-0.953	-7.82	446.48	10.37	-0.957	-4.76	403.16	7.42
	<i>Z</i>	-0.831	-10.72	252.63	18.96	-0.705	-4.89	201.16	18.13
	<i>B</i>	0.988	10.70	-135.44	5.36	0.940	5.57	-63.43	8.74
	<i>D</i>	-0.949	-118.00	370.21	10.80	-0.951	-96.70	338.52	7.88
	<i>J</i>	0.914	99.43	-227.74	13.83	0.931	76.69	-184.09	9.30
	χ_B	-0.876	-222.00	781.81	16.46	-0.777	-152.02	628.56	16.07
	α_N	-0.939	-913.44	613.92	11.73	-0.917	-779.96	485.94	10.16
	<i>GAI</i>	-0.930	-1032.0	791.40	12.52	-0.907	-847.19	619.25	10.79
	X_1	0.915	312.00	-560.90	13.76	-0.925	274.00	-500.53	9.73
	I_{PO}	-0.730	-3.57	164.62	23.32	-0.587	-1.60	143.93	20.69
研 究 法 辛 烷 值	<i>W</i>	-0.943	-7.71	439.18	11.30	-0.931	-5.45	446.87	11.02
	<i>Z</i>	-0.812	-10.4	245.73	19.82	-0.770	-6.27	233.90	19.18
	<i>B</i>	0.988	10.60	-136.26	5.30	0.961	6.71	-95.36	8.32
	<i>D</i>	-0.941	-117.00	364.5	11.53	-0.922	-110.0	371.76	11.67
	<i>J</i>	0.901	97.6	-224.05	14.70	0.908	91.40	-226.09	12.61
	χ_B	-0.857	-216.00	760.75	17.50	-0.841	-194.00	776.48	16.28
	α_N	-0.918	-886.00	595.98	13.43	-0.944	-944.00	568.85	9.96
	<i>GAI</i>	-0.909	-1000.00	770.48	14.14	-0.935	-1030.0	731.96	10.68
	X_1	0.894	304.00	-545.80	15.18	0.901	315.00	-588.9	19.06
	I_{PO}	-0.917	-3.49	160.73	23.66	-0.658	-2.11	162.60	22.64

R—相关系数; *a*—斜率; *b*—截距; *S*—标准偏差。

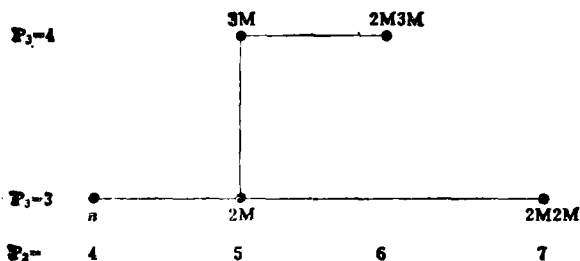
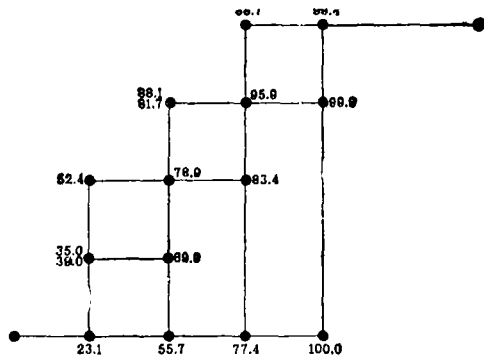
结构排序法用于烷烃异构系列辛烷值的研究

结构排序法是指把一系列分子按照结构的某种表达以某种特定方式按次序排列起来,使分子相应的物性数据也对应地次序变化,从而实现结构与性质的相关。

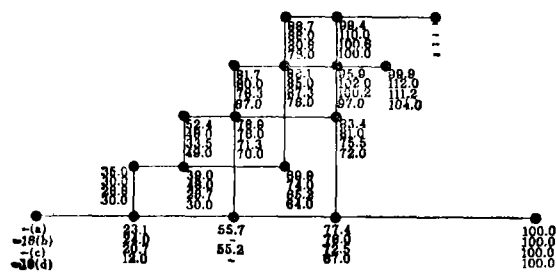
最典型的结构排序的例子就是元素周期表。对烷烃异构系列, Randic^[5]提出采用分子片断 $C-C-C$, $C-C-C-C$ 的数目 P_2 , P_3 作为横纵坐标,在二维空间内将分子固定在(P_2 , P_3)坐标点上,并且分别连结相同 P_2 、相同 P_3 点形成方格图实现烷烃异构分子的结构排序。以己烷为例,其 P_2 、 P_3 值列于表 2 (其中所有分子用缩写符号表示,如 2,3-二甲基丁烷缩写为 2M3M),方格图见图 1。

表 2 己烷系列的 P_2 , P_3 数

分子	P_2	P_3
n	4	3
2M	5	3
2M2M	7	3
3M	5	4
2M3M	6	4

图1 己烷(P_2, P_3)坐标图图2 辛烷马达法无铅辛烷值依赖(P_2, P_3)的变化

(P_2, P_3)方案能够完全区分己烷和庚烷异构分子,但在处理 $C_8 \sim C_{10}$ 等高碳数异构分子时,不同分子具有相同(P_2, P_3)点的简并现象频繁^[16],利用辛烷系列(P_2, P_3)坐标图^[3,10]不能使其辛烷值合理排序(见图2)。为解决简并问题以及进行有效的排序,我们曾引入分子片断 $O-C-O-C-O$ 数 P_4 。采用(mP_2+P_4, P_3)方案^[16]进行结构排序,对辛烷、壬烷和癸烷系列 m 分别为2, 4和5。(mP_2+P_4, P_3)方法不仅降低了简并度,而且研究表明,它对性质的数值排序与实际数值顺序产生的偏差次数明显地少于(P_2, P_3)方案的结果^[16]。本工作采用($2P_2+P_4, P_3$)方法^[16]考察了辛烷系列辛烷值对结构的依赖关系,图3显示了辛烷值无一例外地次序排列。

图3 辛烷辛烷值依赖($2P_2+P_4, P_3$)的变化

(a) 马达法无铅辛烷值; (b) 马达法混合辛烷值;
(c) 研究法无铅辛烷值; (d) 研究法混合辛烷值

+ P_4, P_3)有相同的增大趋势。从图4和图5也初步地看出这种趋势,这样便可以根据壬烷、

外地次序排列。

在文献[16]中,我们曾得到这样的结论:不同异构系列的某种性质随分子片断数 mP_2+P_4, P_3 呈相同变化趋势。因此,可以根据 C_8 系列辛烷值的变化规律推测高碳系列辛烷值具有同样的变化趋势,从而预测未知的辛烷值大小范围。

根据辛烷值在 C_8 系列中随($2P_2+P_4, P_3$)的增大变化,推测壬烷、癸烷系列马达法混合辛烷值随($4P_2+P_4, P_3$), ($5P_2$

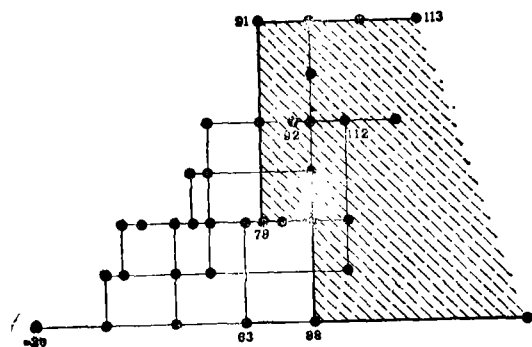
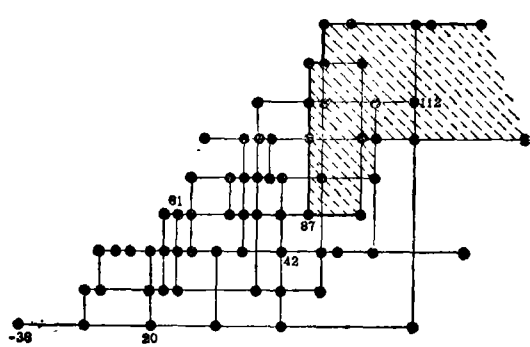
图4 壬烷系列马达法混合辛烷值在($5P_2+P_4, P_3$)坐标下的分布情况图5 癸烷系列马达法混合辛烷值在($5P_2+P_4, P_3$)坐标下的分布

表 3 利用图 4 和图 5 预测的壬烷、癸烷异构体马达法混合辛烷值 V 的范围

烷烃	分子	数值范围	分子	数值范围	分子	数值范围
壬烷系列	2M	$-20 \leq V \leq 63$	4E	$-20 \leq V \leq 78$	2M2M3M	$88 \leq V \leq 112$
	2M6M	$-20 \leq V \leq 63$	2M3M	$-20 \leq V \leq 78$	3M4E	$-20 \leq V \leq 91$
	2M2M4M4M	$V \geq 88$	3M5M	$-20 \leq V \leq 78$	2M3M4M	$78 \leq V \leq 91$
	3M	$-20 \leq V \leq 78$	2M4E	$-20 \leq V \leq 78$	3M3E	$78 \leq V \leq 91$
	4M	$-20 \leq V \leq 78$	3M3M	$63 \leq V \leq 78$	2M3M3M	$92 \leq V \leq 112$
	2M5M	$-20 \leq V \leq 78$	4M4M	$78 \leq V \leq 112$	2M2M3M4M	$V \geq 112$
	2M4M	$-20 \leq V \leq 78$	2M4M4M	$78 \leq V \leq 112$	3M3M4M	$92 \leq V \leq 113$
	2M2M4M	$88 \leq V \leq 112$	3M4M	$-20 \leq V \leq 91$	2M3M3E	$92 \leq V \leq 113$
	3E	$-20 \leq V \leq 78$	2M3E	$-20 \leq V \leq 91$	2M3M3M4M	$92 \leq V \leq 113$
癸烷系列	2M	$-38 \leq V \leq 20$	4M4M	$20 \leq V \leq 42$	2M3M3M5M	$87 \leq V \leq 113$
	2M2M	$20 \leq V \leq 42$	2M2M4E	$42 \leq V \leq 112$	3E4E	$61 \leq V \leq 112$
	2M2M6M	$20 \leq V \leq 42$	2M4M4M	$42 \leq V \leq 112$	3M4M5M	$61 \leq V \leq 112$
	2M2M5M5M	$20 \leq V \leq 112$	2M2M4M5M	$42 \leq V \leq 112$	2M3M4E	$61 \leq V \leq 112$
	3M	$-38 \leq V \leq 42$	2M2M4M4M	$V \geq 42$	2M4M3E	$61 \leq V \leq 113$
	4M	$-38 \leq V \leq 42$	3M4M	$20 \leq V \leq 61$	3M3M4M	$61 \leq V \leq 112$
	5M	$-38 \leq V \leq 42$	3M5E	$V \sim 61$	3M4M4M	$87 \leq V \leq 112$
	2M6M	$20 \leq V \leq 61$	2M3E	$V \sim 61$	2M3M4M5M	$87 \leq V \leq 112$
	2M5M	$20 \leq V \leq 61$	4IP	$61 \leq V \leq 87$	2M4M3IP	$87 \leq V \leq 112$
	2M4M	$20 \leq V \leq 61$	2M3M5M	$61 \leq V \leq 87$	2M2M3M4M	$87 \leq V \leq 112$
	2M4M6M	$20 \leq V \leq 42$	2M4M5M	$61 \leq V \leq 87$	2M2M4M3E	$87 \leq V \leq 112$
	2M2M5M	$20 \leq V \leq 42$	2M5M3E	$61 \leq V \leq 87$	2M2M3M4M4M	$V \geq 87$
	2M2M4M	$20 \leq V \leq 112$	2M2M3M	$61 \leq V \leq 87$	3E3E	$61 \leq V \leq 112$
	3E	$-38 \leq V \leq 42$	2M2M3M5M	$87 \leq V \leq 112$	2M3M3E	$87 \leq V \leq 112$
	4E	$-38 \leq V \leq 42$	3M4E	$61 \leq V \leq 112$	3M3M4E	$87 \leq V \leq 112$
	4P	$-38 \leq V \leq 42$	4M3E	$61 \leq V \leq 112$	2M3M4M4M	$87 \leq V \leq 112$
	2M3M	$20 \leq V \leq 42$	3M3E	$61 \leq V \leq 112$	3M4M3E	$V \geq 87$
	3M6M	$20 \leq V \leq 42$	2M3M4M	$61 \leq V \leq 112$	2M3M3M4M	$V \geq 87$
	2M5E	$20 \leq V \leq 42$	4M4E	$61 \leq V \leq 112$	2M3E3E	$V \geq 87$
	3M5E	$20 \leq V \leq 42$	2M3IP	$61 \leq V \leq 112$	2M3M4M3E	$V \geq 87$
	2M4E	$20 \leq V \leq 42$	2M3M3M	$61 \leq V \leq 112$	3M3M4M4M	$V \geq 112$
	3M3M	$20 \leq V \leq 42$	2M2M3E	$87 \leq V \leq 112$	2M2M3M3E	$V \geq 112$
	2M3M6M	$20 \leq V \leq 42$	2M4M4E	$87 \leq V \leq 112$	2M2M3M3M4M	$V \geq 112$

M: 甲基; E: 乙基; P: 丙基; IP: 异丙基

癸烷异构体周期表^[16]预测其它异构分子的马达法混合辛烷值范围(见表 3),并在图 4 和图 5 上分别用粗线及虚线描绘了高辛烷值区(对壬烷、癸烷异构体、高辛烷值区的辛烷值分别不低于 78 和 87)。与经验参数定量相关分析相比,结构排序法在数据很不完整时,预测未知数据简单、直观。

本文应用结构排序法对壬烷、癸烷系列异构体辛烷值分布状况的分析,对于寻找提高辛烷值的途径,选择恰当的调合方案都具有实际意义。值得注意的是,此方法对于预测分子的其它各种物化性质也具有一定的启发性。

感谢石油化工科学院彭 朴先生提供单体烃辛烷值数据。

参 考 文 献

- [1] Rouvray, D. H., *Discrete Applied Mathematics*, **1988**, *19*, 317.
[2] Platt, J. R., *J. Chem. Phys.*, **1947**, *15*, 417; *J. Phys. Chem.*, **1952**, *56*, 323.
[3] Randic, M.; Wilkins, O. L., *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 1525.
[4] Wiener, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 17, 2636.
[5] Gordon, M.; Seantlebury, G. R., *Trans. Faraday Soc.*, **1964**, *60*, 604.
[6] Rouvray, D. H., *J. Comput. Chem.*, **1987**, *8*, 470.
[7] 石油化工科学研究院, “单体烃辛烷值”**1980**.
[8] Hosoya, H., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1971**, *44*, 2332.
[9] Balaban, A. T.; Motoc, I., *Match*, **1979**, *5*, 197.
[10] Balaban, A. T., *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 199.
[11] Randic, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6009.
[12] 杨家安, 江元生, 化学学报, **1983**, *41*, 884.
[13] 王化云, 吕天雄, 许 禄, 汪尔康, 苏 锵, 化学学报, **1990**, *48*, 1159.
[14] Lovasz, L.; Pellkan, J., *Period. Math. Hung.*, **1973**, *3*, 175.
[15] Bonchev, D.; Trinajstić N., *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, 4517.
[16] 王化云, 化学学报, **1993**, *51*, 216

Graph Theoretical Analysis of General Regulations in Octane Numbers of Alkanes

Wang, Hua-Yun* Jiang, Yuan-Sheng

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract

Correlations between octane numbers of alkanes with 7~8 carbon atoms and 10 topological indices were investigated. The regularities in trends and distribution features in octane numbers of alkanes were analyzed by ordering of structures.