

自学之友

饱和烷烃理化性质与分子 拓扑指数的相关性

孟繁宗

(德州学院化学系 德州 253023)

摘要 系统描述了 5 种拓扑指数与饱和烷烃不同理化性质之间的相关性, 给出了良好的线性关系。

近些年来, 用分子拓扑指数研究饱和烷烃的理化性质越来越得到人们的重视, 并取得了重要进展。

1981 年, Bonchev 等^[1]基于 Randic 拓扑指数 x 的分析, 提出了信息拓扑指数 I_x ; 1977 年、1982 年 Bonchev 等^[2,3]曾先后以距离矩阵为基础, 提出了两类信息拓扑指数 I_d^w 、 I_d ; 1983 年, Balaban^[4]建立了平均距离和连通性指数 J ; 1995 年, 朱昌中等^[5]以分子距离矩阵和邻接矩阵为基础建立了一个新拓扑指数 X_z 。

本文对上述分子拓扑指数与饱和烷烃某些理化性质相关性的研究结果表明, 同一理化性质与不同拓扑指数之间的相关性不同, 不同理化性质与同一拓扑指数之间的相关性也不同。从而可以获得与理化性质相关的最佳拓扑指数, 以便为基础研究提供理论依据。

1 原理与方法

表 1 不同拓扑指数及意义

指数	表达式	意义
I_x	$-\sum c_i \frac{x_i}{x} \log_2 \frac{x_i}{x}$	x_i 为饱和烷烃分子图的边指数, 即 Randic 分子拓扑指数; x 为分子图中全部边指数之和; c_i 为边指数 x_i 的边数目。
J	$q \sum (s_i s_j)^{-\frac{1}{2}}$	q 为边的数目, s_i 或 s_j 为距离度, i 和 j 为邻接点。
I_d^w	$-\sum_i q_i \frac{i}{W} \log_2 \frac{i}{W}$	W 是 Wiener 拓扑指数, $W = \frac{1}{2} \sum d_{ij}$, i 是距离矩阵元素, q_i 为具有距离 i 的数目。
I_d	$-\sum_i c_i \frac{d_i}{2W} \log_2 \frac{d_i}{2W}$	d_i 为分子图的距离度, Wiener 拓扑指数 $W = \frac{1}{2} \sum d_{ij}$ 。
X_z	$\sqrt{n} \lg \left[\sum_{i,j} \left(\frac{u_i}{v_i} \times \frac{u_j}{v_j} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$	n 为分子中碳原子数, u_i 是 i 原子与其余原子的距离和; v_i 是 i 原子键连其他原子的数目, 即顶点数, i 和 j 相邻。

Wiener 拓扑指数 $W = \frac{1}{2} \sum d_{ij}$, 其中 d_{ij} 是距离矩阵 D 的矩阵元, 表示第 i 至第 j 顶点的拓扑距离, 故 W 是每个顶点至所有其余顶点的拓扑距离之和的一半。现令:

有不同的拓扑指数数目(t)的比值:

$$\overline{m} = \frac{N}{t}$$

由于 $t \leq N$, 所以 $\overline{m} \geq 1$, \overline{m} 越大, 表明异构体简并度越高; $\overline{m} = 1$, 异构体无简并, 即拓扑指数能完全区分同分异构体, 结构选择性高, 见表 5。

表 3 沸点($t_{bp} = A_1(I_T)^a + A_2(P_2)^b + A_3(P_3)^c + A_0$) ($i = 74$)

I_T	a	b	c	A_1	A_2	A_3	A_0	R	S
X_z	0. 77	1. 65	0. 81	52. 76268	- 0. 12391	5. 20582	- 89. 43617	0. 999	2. 18
J	4. 59	0. 64	0. 61	- 0. 12407	10. 72787	46. 41221	- 45. 24875	0. 952	14. 5
I_x	1. 68	1. 85	0. 69	32. 99664	- 0. 22957	7. 10012	- 83. 06503	0. 995	4. 72
I_d	1. 88	1. 82	0. 52	27. 89101	- 0. 25419	8. 43422	- 111. 95649	0. 995	4. 54
I_d^w	1. 69	1. 74	0. 25	14. 34831	- 0. 35800	10. 99991	- 80. 72671	0. 993	5. 58

表中 R 为相关系数, S 为标准偏差。下同。

表 4 回转半径($\overline{r} = A_1(I_T)^a + A_2(P_2)^b + A_3(P_3)^c + A_0$) ($i = 35$)

I_T	a	b	c	A_1	A_2	A_3	A_0	R	S
J	2. 29	0. 46	1. 32	- 0. 23026	2. 24450	0. 07567	0. 85121	0. 997	0. 051
I_x	2. 25	1. 12	0. 74	0. 33717	- 0. 08405	- 0. 06375	2. 20026	0. 995	0. 063
X_z	1. 01	2. 30	0. 67	0. 59610	- 0. 00119	- 0. 10777	1. 88117	0. 996	0. 056
I_d	2. 49	1. 10	0. 81	0. 26595	- 0. 09174	- 0. 08622	1. 73574	0. 995	0. 060
I_d^w	1. 95	0. 80	0. 82	0. 21264	- 0. 28808	- 0. 11835	2. 28072	0. 994	0. 065

表中:“ 回转半径” \overline{r} 是依据刚体转动通过分子主转动惯量和分子质量定义的, 可认为是烷烃链分子与链延伸方向垂直的截面半径。

表 5 偏心因子($\omega = A_1(I_T)^a + A_2(P_2)^b + A_3(P_3)^c + A_0$) ($i = 47$)

I_T	a	b	c	A_1	A_2	A_3	A_0	R	S
J	3. 13	0. 67	1. 16	- 0. 00755	0. 09491	0. 01580	0. 09971	0. 991	0. 0096
I_x	1. 95	0. 89	0. 60	0. 06285	- 0. 03000	- 0. 00953	0. 10525	0. 998	0. 0046
X_z	1. 13	1. 36	1. 05	0. 05521	- 0. 00392	- 0. 00464	0. 09888	0. 999	0. 0039
I_d	2. 30	0. 86	0. 91	0. 04334	- 0. 03273	- 0. 00836	0. 05715	0. 999	0. 0035
I_d^w	1. 88	0. 89	0. 92	0. 02944	- 0. 03557	- 0. 01132	0. 10803	0. 997	0. 0056

由表 6 可知, X_z 、 J 、 I_d 指数简并度较低, 具有较高的结构选择性, 能分辨具有微小结构差异的饱和烷烃异构体分子。结合表 3、表 4、表 5 可见, X_z 、 J 、 I_d 可以满足烷烃不同理化性质沸点、回转半径、偏心因子, 并与其具有良好的线性关系。

4 结束语

我们知道, 结构决定性质是化学中的一条最基本的规律, 饱和烷烃分子的结构主要包括大小和形状等方面。由于 X_z 、 J 、 I_d 是以分子图的距离矩阵和邻接矩阵为基础建立的, 因而能反映分子大小和形状等结构信息; 另外, Gordon等^[9]指出 P_2 是反映链烃分子支化度的参量, 同分

表 6 几种拓扑指数对饱和烷烃的 \overline{m}

碳原子数	I_x	I_d^w	I_d	J	X_z
2	1	1	1	1	1
3	1	1	1	1	1
4	1	1	1	1	1
5	1	1	1	1	1
6	1	1	1	1	1
7	1	1	1	1	1
8	1. 09	1	1	1	1
9	1. 25	1. 03	1	1	1

(下转第 51 页)

2.4 对理论计算的分析说明

2.4.1 误差分析

由表 3 对已有参考值的阳离子的误差进行分析可知: 各组相同电子构型阳离子半径计算值与参考值的相对误差(η) 很小, 见表 2。如[Ar]ⁿ⁺ 型阳离子: $\sum r_{cal} = 532, \sum r_{ref} = 538$, 则 $\eta = (\sum r_{cal} - \sum r_{ref} / \sum r_{ref}) \times 100\% = (532 - 538 / 538) \times 100\% = 1.1\%$ 。由此可见理论计算所引起的误差非常小, 完全可以满足实际计算的需要。

2.4.2 预测无参考值的 r

稀有气体元素的化合物目前已有部分合成出来了, 故对其最外层电子全部失掉所形成的阳离子半径有了解的必要, 但由于目前缺少数据, 所以可用公式(3) 进行合理的预测, 见表 3。

3 结论

相同电子构型 r 的大小是由 Z 控制的, r 与 Z 的关系因阳离子电子构型的不同而分为两类: 一是 r 与 Z 成倒指数函数关系, 适合于“稀有气体型”和“稀有气体+ d、f 轨道全充满型”的阳离子; 另一是 r 与 Z 成一元线性函数关系, 适合于氧化数相同的镧系和铜系元素阳离子。从相关系数可知, 相同电子构型的 r 与 Z 的关系是密切的。

参 考 文 献

1 Bloss F D. Crystallography and Crystal Chemsitry. New York: Holt Rinyhart and Winston Inc, 1971
2 Goldschmidt V M. Geochemistry. London: Oxford Univ Press, 1954
3 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. Ithaca, New York: Cornell Univ Press, 1960
4 Shonon R D, Prewitt C T. *Acta Crysta*, 1969, (2): 925
5 Zhdanov G S. Crystal Physics. New York: Academic Press, 1965
6 叶大年, 艾德生, 曾荣树. 中国科学(B), 1999, 29(4): 303
7 何福城, 朱正和. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1985
8 Jolly W L. 现代无机化学(卷 II). 李秀琳译. 北京: 科技文献出版社, 1989

(上接第 47 页)

异构体中无支化的直链烷烃的 P_2 最小, 支化程度相近的异构体 P_2 也相近, 支化度越高, P_2 越大; Platt^[10] 亦指出, P_3 可表征分子的形状, P_3 越大, 分子越紧密。因此, 本文拟建的经验公式模型能够较全面地、成功地反映了饱和烷烃分子结构-性质的相关性。

参 考 文 献

1 Bonchev D, Mekenyan O, Trinajstic N. *J Comp Chem*, 1981, 2: 127
2 Bonchev D, Trinajstic N. *J Chem Phys*, 1977, 67: 4517
3 Bonchev D, Mekenyan O. *Math Chem*, 1982, 13: 369
4 Balaban A T. *Pure Appl Chem*, 1983, 55: 199
5 朱昌中, 朱鑫璋, 吴锦屏, 等. 化学通报, 1995, (1): 15
6 Needham D E, Wei I C, Syebold P G. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 4188
7 汪文虎, 秦延龙. 烃类物理化学数据手册. 北京: 烃加工出版社, 1990
8 化学工程手册编委会. 化学工程手册(1). 北京: 化学工业出版社, 1989
9 Gordon M, Scantlebury G R. *Trans Faraday Soc*, 1964, 60: 604
10 Platt J R. *J Chem Phys*, 1947, 15: 419