

新的拓扑指数 T_x 用于炔烃的热力学性质

吴启勋, 李志强, 李钦玲

(青海民族大学化学与生命科学学院, 青海 西宁 810000)

摘 要:为了更好地揭示炔烃的各种物理化学性质与结构的关系, 根据炔烃分子隐氢结构图的距离矩阵和邻接矩阵, 构建了各炔烃的顶点度矩阵和距离加和矩阵, 同时基于各炔烃的碳原子数目(N), 提出一种新的拓扑指数 T_x 用于炔烃的热力学性质的研究. 拓扑指数 T_x 具有良好的结构选择性, 且物理意义明确, 计算简单. 同时计算了 21 种常见炔烃的拓扑指数 T_x , 并采用回归分析方法建立标准生成焓, 标准摩尔熵, 标准生成吉布斯自由能等物理化学性质的热力学模型. 通过建立的回归方程预测了炔烃的标准生成焓, 标准摩尔熵, 标准生成吉布斯自由能的函数值, 比较预测值与实验值, 发现具有良好的线性关系. 结果表明, 拓扑指数 T_x 与炔烃的标准生成焓, 标准熵, 标准生成自由能均具有良好的相关性, 建立的回归方程的相关系数分别为 0.994, 0.997 和 0.988, 满足优级或良级标准. 拓扑指数 T_x 是一种预测炔烃的热力学性质上的新方法.

关键词:拓扑指数; 炔烃的热力学函数; 定量构效关系

中图分类号: O623

文献标识码: A

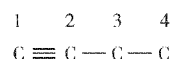
doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.06.007

0 引 言

自从 1877 年 F. A. Kekule 指出天然有机物有很长组成的特殊结构具有的特殊的性质后, 高分子结构与性能的研究得到了长足的发展^[1], 20 世纪 50 年代, 德国科学家 Ziegler 对配位催化剂引发的定向的定向聚合的研究成果进一步促进了分子结构与物理性质关系研究的发展^[2]. 众所周知, 结构决定性质, 性质反映结构. 化合物的理化性质在很大程度上取决于其分子结构, 随着人们对化合物结构与性质关系认识的深入, 有机化合物的定量结构—性质/活性相关性(QSPR/QSAR)研究非常活跃^[3-5]. 在有机化合物中, 饱和烷烃的理化性质用拓扑指数研究最多, 不饱和烃类由于其结构相对复杂, 用拓扑指数研究其理化性质的相对较少. 在不饱和烃类的理化性质的研究中曾提出了一个新的拓扑指数 X , 并利用该拓扑指数 X 对烯烃进行了 QSAR 的研究^[6], 并取得了良好的效果. 本文就此针对炔烃独特的不饱和三键提出一种新的拓扑指数 T_x , 并用新的拓扑指数 T_x 对炔烃的热力学性质, $\Delta_r H_m(g)$, $s_m(g)$, $\Delta_r G_m(g)$, 进行了研究.

1 拓扑指数 T_x 的构建

以 1-丁炔为例, 画出其隐氢图为:



邻接矩阵 $\mathbf{A} = [a_{ij}]_{N \times N}$ (N 为碳原子数目), 对于任意相邻的碳原子的 a_{ij} 等于其依附边的数目, 不相邻的碳原子和处在同位置的碳原子的 $a_{ij} = 0$, 如 1-丁炔中 1 号位碳原子与 2 号位碳原子的 $a_{ij} = 3$, 1 号位碳原子与 3 号位碳原子的 $a_{ij} = 0$, 对于 1 号位碳原子与 1 号位碳原子的 $a_{ij} = 0$.

距离矩阵 $\mathbf{D} = [d_{ij}]_{N \times N}$ (N 为碳原子数目), d_{ij} 为处在 i 位置碳原子与处在 j 位置的碳原子之间的最短路径所包含的边的数目, 对于处在同位置碳原子的 $d_{ij} = 0$, 如 1-丁炔中 1 号位的碳原子与 2 号位的碳原子之间的 $d_{ij} = 3$, 1 号位的碳原子与 3 号位的碳原子之间的 $d_{ij} = 4$, 1 号位的碳原子与 1 号位的碳原子之间的 $d_{ij} = 0$.

所以得到 1-丁炔的邻接矩阵 \mathbf{A} 和距离矩阵 \mathbf{D} 分别为:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 3 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{D} = \begin{bmatrix} 0 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 0 & 1 & 2 \\ 4 & 1 & 0 & 1 \\ 5 & 2 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

将邻接矩阵 \mathbf{A} 的任一行相加, 得到相应的顶点度矩阵 \mathbf{X} , 其中 $X_i = \sum_{j=1}^N a_{ij}$.

如 1-丁炔的邻接矩阵 \mathbf{A} 的任一行数字相加, 则第一行和为 3, 第二行和为 4, 第三行和为 2, 第四行和为 1, 然后各行的和组成一列得到顶点度矩

阵 \mathbf{X} 为:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 3 \\ 4 \\ 2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

将距离矩阵 \mathbf{D} 的任一行相加, 得到相应的距离加和矩阵 \mathbf{Y} , 其中 $Y_i = \sum_{j=1}^N d_{ij}$.

如 1-丁炔的距离矩阵 \mathbf{D} 的任一行数字相加, 则第一行和为 12, 第二行和为 6, 第三行和为 6, 第四行和为 8, 然后各行的和组成一列得到距离加和矩阵 \mathbf{Y} 为:

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} 12 \\ 6 \\ 6 \\ 8 \end{bmatrix}$$

我们定义一个新的拓扑指数 T_x 为:

$$T_x = N \times \left\{ 1 + \left[\log N \times \frac{\log \left(\sum_{i=1}^N X_i Y_i^2 \right)}{\log \left(\sum_{i=1}^N X_i Y_i \right)} \right] \right\} \quad (1)$$

其中 N 为炔烃所含的碳原子数目, 则以 1-丁炔为例子的拓扑指数 T_x 为:

$$T_x = 4 \times \left\{ 1 + \left[\log 4 \times \frac{\log (3 \times 12^2 + 4 \times 6^2 + 2 \times 6^2 + 1 \times 8^2)}{\log (3 \times 12 + 4 \times 6 + 2 \times 6 + 1 \times 8)} \right] \right\} = 7.61$$

2 结果与讨论

根据拓扑指数 T_x 方程(1)分别计算 21 种炔烃的 T_x 值, 如表 1 所示.

表 1 炔烃的拓扑指数 T_x 值

Table 1 The topological index T_x of alkyne

编号.	名称	T_x	编号	名称	T_x
1	ethyne	2.83	12	undec-1-yne	28.91
2	pro-1-yne	5.09	13	dodec-1-yne	32.20
3	but-1-yne	7.61	14	tridec-1-yne	35.63
4	but-2-yne	7.57	15	tetradec-1-yne	39.12
5	pent-1-yne	10.30	16	pentadec-1-yne	42.65
6	pent-2-yne	10.26	17	hexadec-1-yne	46.24
7	hex-1-yne	13.14	18	heptadec-1-yne	50.29
8	hept-1-yne	16.09	19	octadec-1-yne	53.55
9	oct-1-yne	19.15	20	nonadec-1-yne	57.27
10	non-1-yne	22.30	21	icos-1-yne	54.12
11	dec-1-yne	25.53			

从表 1 中知, 随着碳原子数目 N 的逐渐增加,

T_x 也逐渐增加, 但是 2-丁炔的 T_x 值略小于 1-丁炔的 T_x 值, 2-戊炔的 T_x 值略小于 1-戊炔的 T_x 值, 说明该拓扑指数 T_x 具有结构选择性和区分性.

利用新建立的拓扑指数 T_x 分别对 21 中炔烃的 $\Delta_r H_m(g)$, $S_m(g)$, $\Delta_r G_m(g)$ 进行回归分析, 其回归方程分别为:

$$-\Delta_r H_m(g) = -210.815 + 6.450 T_x \quad (2)$$

$$R = 0.994 \quad n = 21 \quad F = 1707.032 \quad S = 12.616$$

$$S_m(g) = 198.692 + 12.301 T_x \quad (3)$$

$$R = 0.997 \quad n = 21 \quad F = 2933.367 \quad S = 18.355$$

$$\Delta_r G_m(g) = 182.386 + 2.632 T_x \quad (4)$$

$$R = 0.988 \quad n = 21 \quad F = 761.459 \quad S = 7.705$$

其中 R 为相关系数, n 为参与回归的炔烃化合物的数目, S 为回归方程的标准偏差.

由方程(2)、(3)、(4)可知, 其相关系数 R 均大于 0.95, 属于优级 ($R \geq 0.99$) 或者良级 ($0.99 > R \geq 0.95$) 的标准^[7], 说明 T_x 与 $\Delta_r H_m(g)$, $S_m(g)$, $\Delta_r G_m(g)$ 之间具有良好的相关关系. 随着碳原子数目的增加, 炔烃的热力学函数 $\Delta_r H_m(g)$, $S_m(g)$, $\Delta_r G_m(g)$ 的值增大, T_x 的值也增大, 由此可见 T_x 与炔烃的热力学性质的递变规律一致.

炔烃的热力学性质数据来源于文献[8], 并通过回归方程(2)、(3)、(4)预测了炔烃的热力学性质, 同时计算了预测值与实验值之间的残差, 见表 2.

图 1 为炔烃标准生成焓的预测值对实验值作图. 预测值与实验值比较接近, 两者之间存在比较好的线性关系. T_x 在预测炔烃标准生成焓时, 预测值普遍大于实验值.

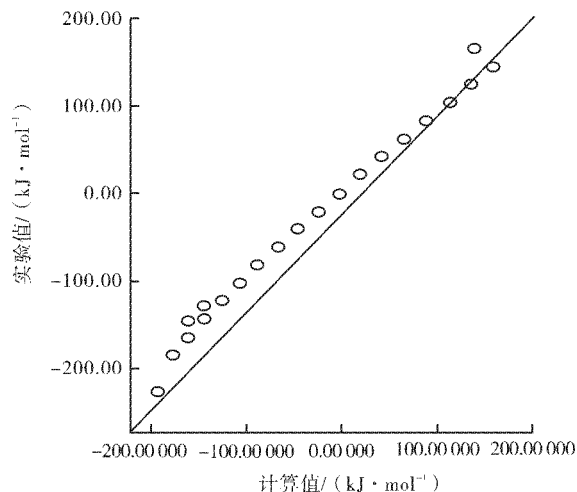


图 1 炔烃标准生成焓的计算值对于实验值的关系图

Fig. 1 The standard formation enthalpy of alkyne of Calculated values and experimental values

表 2 21 种炔烃的热力学性质

Table 2 The thermodynamic properties of 21 kinds of alkyne

编号	名称	$-\Delta_f H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$S_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			$\Delta_f G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
		实验值	计算值	残差	实验值	计算值	残差	实验值	计算值	残差
1	ethyne	-226.70	-192.56	-34.14	200.80	233.51	-32.71	209.20	189.84	19.36
2	pro-1-yne	-185.40	-177.97	-7.43	248.10	261.33	-13.23	194.40	195.79	-1.39
3	but-1-yne	-165.20	-161.73	-3.47	290.80	292.30	-1.50	202.10	195.79	-6.31
4	but-2-yne	-146.30	-161.99	15.69	283.30	291.81	-8.51	185.40	202.31	-16.91
5	pent-1-yne	-144.30	-144.36	.06	329.80	325.44	4.36	210.20	209.50	.70
6	pent-2-yne	-128.90	-144.65	15.75	331.80	324.89	6.91	194.20	209.38	-15.18
7	hex-1-yne	-123.60	-126.07	2.47	368.70	360.32	8.38	218.60	216.97	1.63
8	hept-1-yne	-103.00	-107.01	4.01	407.70	396.66	11.04	226.90	224.74	2.16
9	oct-1-yne	-82.40	-87.29	4.89	446.60	434.27	12.33	235.40	232.79	2.61
10	non-1-yne	-61.80	-66.97	5.17	485.60	473.02	12.58	243.80	241.08	2.72
11	dec-1-yne	-41.20	-46.16	4.96	524.50	512.72	11.78	252.20	249.57	2.63
12	undec-1-yne	-20.60	-24.34	3.74	563.50	554.32	9.18	260.60	258.47	2.13
13	dodec-1-yne	0.04	-3.13	3.17	602.40	594.78	7.62	269.00	267.13	1.87
14	tridec-1-yne	20.60	18.99	1.61	641.40	636.97	4.43	277.40	276.15	1.25
15	tetradec-1-yne	41.30	41.47	-.17	680.30	679.85	.45	285.80	285.33	.47
16	pentadec-1-yne	61.80	64.29	-2.49	719.30	723.37	-4.07	294.30	294.64	-.34
17	hexadec-1-yne	82.50	87.43	-4.93	758.20	767.49	-9.29	302.70	304.08	-1.38
18	heptadec-1-yne	103.10	113.56	-10.46	797.20	817.33	-20.13	311.00	314.74	-3.74
19	octadec-1-yne	123.70	134.57	-10.87	836.10	857.39	-21.29	318.70	323.31	-4.61
20	nonadec-1-yne	144.30	158.54	-14.24	875.10	903.10	-28.00	327.90	333.09	-5.19
21	icos-1-yne	164.90	138.21	26.69	914.00	864.34	49.66	336.30	324.80	11.50

图 2 为炔烃标准摩尔熵的预测值对实验值作图. 预测值与实验值非常接近, 两者之间存在良好的线性关系.

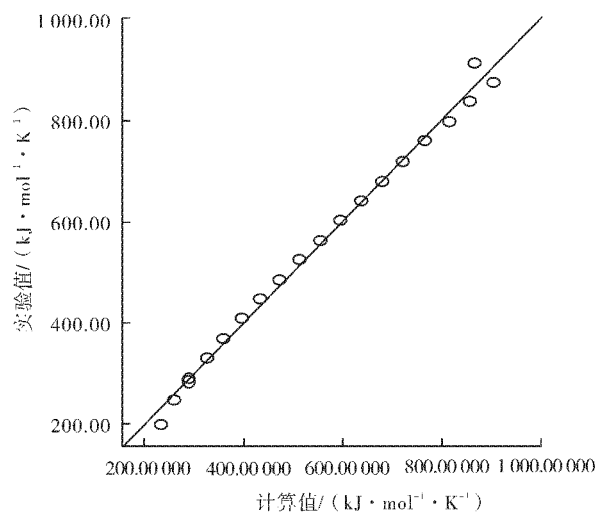


图 2 炔烃标准摩尔熵的计算值对实验值的关系图

Fig. 2 The standard molar entropy of alkyne of
Calculated values and experimental values

图 3 为炔烃标准吉布斯生成自由能的预测值

对实验值作图. 预测值与实验值大多数都非常接近, 少数预测值与实验值存在偏差, 两者之间存在较好的线性关系.

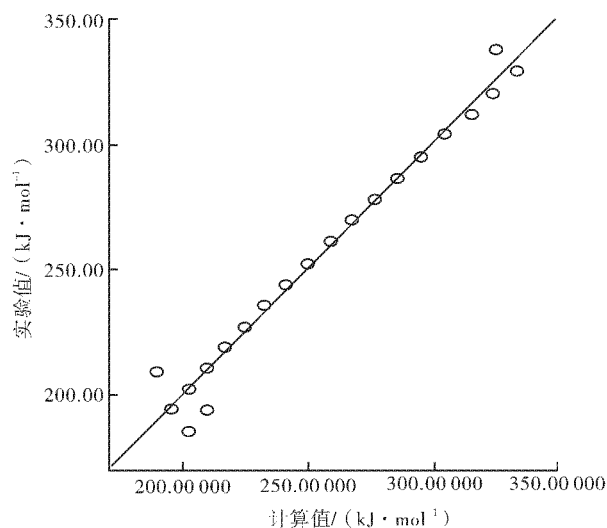


图 3 炔烃标准吉布斯生成自由能的计算值对实验值的关系图

Fig. 3 The standard Gibbs energy formation of alkyne of
Calculated values and experimental values

通过比较可以发现,大多数的炔烃的实验值与计算值都比较接近,如 1-戊炔标准生成焓的实验值与计算值相差 $0.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,计算值与实验值几乎吻合,但是个别的炔烃的实验值与计算值相对差别较大,数据存在一定的误差,例如乙炔的 $\Delta_f H_m(g)$ 的实验值与计算值相差 $34.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这主要是因为乙炔特殊的直线型结构, T_x 在预测乙炔的热力学函数值上存在一定的差异。 T_x 在预测 1-二十碳炔和乙炔的标准摩尔熵上存在一定的偏差,1-二十碳炔标准摩尔熵的实验值与计算值相差 $49.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,乙炔的标准摩尔熵的实验值与计算值相差 $32.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 T_x 在预测炔烃的标准吉布斯生成自由能上表现较好,计算值与实验值之间相差不大。所以 T_x 在影响炔烃的热力学性质上有着本质的关系。

3 结 语

通过采用拓扑指数 T_x 对炔烃的热力学性质的回归分析发现,各回归方程的相关系数都在 0.980 以上,说明其与炔烃的热力学性质具有良好的关系,各回归方程可靠。同时与文献[8]相比较,具有以下优点:首先拓扑指数 T_x 中有更多的关于炔烃的结构信息,同时涉及到邻接矩阵和距离矩阵,具有更好的说服力;其次回归方程(2)(3)(4)与文献[8]中的(8)(9)(10)比较可见,本研究只用一个自变量来说明结果,而文献[8]中用到两个自变量,自变量的多少直接影响到相关方程的优劣;第三,拓扑指数 T_x 对炔烃的同分异构体具有一定选择性和区分性,如 2-丁炔的 T_x 值略小于 1-丁炔的 T_x 值,2-戊炔的 T_x 值略小于 1-戊炔的 T_x 值。关于定量结构与物质性质相关性研究的文章不断出现,但在拓扑指数法相关性研究中,对于不饱和烃的研究较少,开展拓扑指数法对炔烃的研究具有一定的应用价值和研究前景。所以,在预测炔烃的热力学性质上有了一种简单的计算方法。

致谢

感谢本实验室相关同学对本实验做出的热诚帮助。

参考文献:

- [1] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,1990:1.
HE Man-jun, CHEN Wei-xiao, DONG Xi-xia. Polymer Physics[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990: 1. (in Chinese)
- [2] 王尚弟,孙俊全. 催化剂工程导论[M]. 北京:化学工业出版社,2003:328-329.
WANG Shang-di, SUN Jun-quan. Introduction to Catalyst Engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 328-329. (in Chinese)
- [3] Chang J, Shannon E D, Stephanie A, et al. Henry's law constants of some aromatic aldehydes and ketones and ketones measured by an internal standard method [J]. J. Chem Eng Data, 2008, 53: 1093-1097.
- [4] Laura D H, David S P, Florian N, et al. Why are some properties more difficult to predict than others. A study of QSPR models of solubility, melting point, and LogP [J]. J. Chem InfModel. 2008, 48 (1): 220-232.
- [5] Pablo R D, Eduardo A C, Francisco M F, et al. A new search algorithm for QSPR/QSAR theories: normal boiling points of some organic molecules [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 412: 376-380.
- [6] 陈桂珍,张树棠,黄正国. 一种新拓扑指数 T_x 用于烯烃的 QSAR 研究 [J]. 唐山师范学院学报, 2009, 31(2): 11-15.
CHEN Gui-zhen, ZHANG Shu-tang, HUANG zhen-guo. A New Topological Index T_x for the QSAR Studies of Olefins [J]. Journal of Tangshan Teachers College, 2009, 31(2): 11-15. (in Chinese)
- [7] 刘亚军,郑世钧. 一个新的同系能级因子 [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(1): 108-110.
LIU Ya-jun, ZHENG Shi-jun. A New Homologous Energy Level Factor [J]. Chemical Research and Application, 1999, 11(1): 108-110. (in Chinese)
- [8] 杨伟华,冯长君. 分子连接性指数与烯、炔烃热力学性质的 QSAR 研究 [J]. 徐州师范大学学报, 2005, 23 (2): 60-62.
- [9] YANG Wei-hua, FENG Chang-jun. Study on QSPR Between Molecular Connectivity Index and Thermodynamic Property of Olefine and Alkyne [J]. Journal of Xuzhou Normal University, 2005, 23(2): 60-62. (in Chinese)

New topological index T_x for studies of alkyne

WU Qi-xun, LI Zhi-qing, LI Qin-ling

(College of Chemistry and Life Science, Qinghai Nationalities University, Xining 81000, China)

Abstract: To reveal the relationship between a variety of physicochemical properties and structures of alkyne, a new topological index T_x was proposed to research the thermodynamic functions of alkyne based on the distance matrix and the adjacent matrix and the number of carbon atoms. It was found that T_x has a good structure selectivity to these alkyne and has some advantages such as the simple formula and definite physical meaning. The topological indexes T_x of 21 kinds of alkyne were calculated. Topological index T_x regression analyses were carried out to build the quantitative structure-activity relationship models between properties of alkyne including standard enthalpy of formation, standard molar entropy, and standard Gibbs energy formation. The thermodynamic properties of alkyne were predicted by regression equation. A linear relationship between experimental values and calculated values were compared. The results show that the T_x has good correlation relationship with standard enthalpy of formation, standard molar entropy, and standard Gibbs energy formation; their related coefficient differences are 0.994, 0.997 and 0.988, meeting the standards of good or excellent. The topological index T_x is a new method to predict the thermodynamic properties of alkyne.

Key words: topological index; the thermodynamic functions of alkyne; quantitative structure-activity relationship

本文编辑:张 瑞