

直链烷烃结构型和凝聚型性质的递变规律研究

聂长明* 范明舫

(中南工学院化学工程系 衡阳 421001)

摘要: 用图示法和非线性规划的方法对直链烷烃同系物最高成键分子轨道能级、最低成键分子轨道能级, 电离电位、氧化半波电位、正常沸点、正常熔点、临界压力、临界温度、密度、折光率、表面张力和粘度等12种结构型性质和凝聚型性质的变化规律进行研究, 结果发现直链烷烃结构型性质和凝聚型性质一般能遵守同系对数递变规律, 各种结构型性能和凝聚型性能均与对数递变函数呈优良的相关性, 相关系数均大于0.99. 用同系对数递变规律对直链烷烃各种性能进行预测的结果表明, 除少数同系列起始化合物的偏差较大外, 大多数预测值与实验值非常吻合, 实验散点几乎与对数递变函数曲线相重合.

关键词: 直链烷烃; 同系物; 结构型性质; 凝聚型性质; 递变规律

中图分类号: O621.12

文献标识码: A

1 前言

烷烃的性能大致可分为加和型性能、结构型性能和凝聚型性能三大类。加和型性能是以组成原子的种类和数目为基础的, 大量的实验事实表明, 在一个同系列中, 这类性质是碳原子数的线性函数, $P = a + bn^{1/2}$ ^[1], 但对于以分子结构因素为基础的结构型性质和以分子间作用力为基础的凝聚型性质来说, 情况非常复杂, 这种简单的线性关系不复存在。我国著名的有机化学家蒋明谦教授曾对有机同系物各种结构型性能进行了系统研究, 提出了著名的有机同系物结构型性能的同系线性规律: $P = a + b(1/2)^{2n}$, 他将直链烷烃成键分子轨道能级、电离电位、氧化半波电位等结构型性能对同系因子 $(1/2)^{2n}$ 作图, 发现二者均具有良好的线性关系^[1], 但该规律对凝聚型性能却无力有效描述。他指出: “就一般说来, 各种凝聚型性能的同系递变既不与分子中的碳原子数 n 成线性关系, 也不与同系因子或某些其他的结构参数形成直线, 可能与 n 以较复杂的函数形成近似的直线”。这就向我们提出了一个问题, 直链烷烃同系物凝聚型性能与碳原子数 n 具有怎样的函数关系? 凝聚型性能与结构型性能究竟有没有共同的变化规律? 最近报道^[2] 用 $P = c + d\alpha^n$ 指数函数来描述同系物结构型性能和凝聚型性能的递变规律, 该规律在大多数情况下能同时适用于有机同系物结构型性能和凝聚型性能, 但对直链烷烃某些凝聚型性能的描述还不甚理想, 例如我们用文献[2]直链烷烃的密度函数, $\ln(0.8195 - D) = -1.1652 - 0.1173n$ 计算 ($n = 5 \sim 16, 18 \sim 26, 28, 29, 32, 35$) 25个直链烷烃的密度, 计算值与实验值^[3] 的平均绝对误差为 $3.51 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, 用其沸点函数 $\ln(996 - Tb) = 6.6999 - 0.0336199n$

* 通讯联系人, Email: hgx@email.zhnut.edu.cn

收稿日期: 1999-03-09; 修回日期: 1999-12-06.

计算 ($n=2 \sim 32, 35$) 32 个直链烷烃的正常沸点, 计算值与实验值^[3] 的平均绝对误差为 28.34 K. 本文系统地研究了直链烷烃一些常见的结构型性能和凝聚型性能的递变函数, 提出了二者共有的变化规律.

2 结构型性能和凝聚型性能的递变函数

设直链烷烃的分子式为 $H(CH_2)_nH$, n 为结构重复单元数或碳原子数, 考察同系物密度递变曲线, 则发现同系物密度 D 与碳原子数 n 呈单调递增函数, 其图形与指数函数曲线和对数函数曲线非常相似, 由此推测 $D \sim n$ 间的函数关系可能具有如下形式:

$$D = a' + b' c' d'^n \quad (1)$$

$$D = a \ln \frac{n+b}{cn+d} \quad (2)$$

式(1)为文献[2]扩大了指数方程的等价表达函数, a', b', c', d' 和 a, b, c, d 均为定值, 显然(1)式和(2)式形式不同, 因此二式对实验数据的拟合精度是不相同的. 因而可通过对表达函数的拟合精度的大小来判别适宜的递变函数.

当直链烷烃同系物的碳原子数为 n 时, 对应密度文献值为 D_n , 对应的计算值为 D_n' , 则一个合适的密度函数中 a', b', c', d' 或 a, b, c, d 参数应是下述无约束非线性规划的解:

$$\begin{cases} \min S \\ \text{s.t. } S = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{n=1}^m (D_n' - D_n)^2} \\ n \geq 5 \end{cases} \quad (3)$$

式中, m 为同系物的数目, S 为标准差. 以 ($n=5 \sim 16, 18 \sim 26, 28, 29, 32, 35$) 25 个直链烷烃同系物的密度^[3] 分别对(1)式和(2)式用 DFP^[4] 法求得方程参数、平均绝对误差、最大绝对误差、标准差及相关系数, 结果列于表 1.

表 1 密度表达函数的拟合性能比较

Table 1 Comparison of drawing properties for density expression function

Function	a	b	c	d	$AAE \times 10^{-3}$	$MAE \times 10^{-2}$	$S \times 10^{-3}$	R
(1)	0.819501	-0.311860	2.346501	-0.137527	3.51	1.98	5.09	0.9984
(2)	0.601693	0.001000	0.242001	0.554020	0.45	0.49	1.05	0.9999

Note: AAE : the average absolute error; MAE : the maximum absolute error; S : standard error; R : correlation coefficient.

表 1 结果表明, (2) 式的各项拟合性能明显优于(1)式, 故我们选择对数函数作为直链烷烃凝聚型性能和结构性能的关联模式. 用同样的方法可得到直链烷烃的电离电位、最高成键分子轨道能级、最低成键分子轨道能级、氧化半波电位、正常沸点、正常熔点、临界压力、临界温度、折光率、液态烷烃表面张力及粘度的同系对数递变函数, 结果列于表 2.

表2 直链烷烃结构型性能和凝聚型性能的变化

Table 2 Variation of structural-type properties and condensed-type properties for straight-chain alkanes

n	$p = a \ln \frac{n+b}{cn+d}$	AAE	MAE	S	R	Ref.
1~9	$-E_{\max} = 1.098523 \ln \frac{n+13.135514}{3.261528 \times 10^{-3}n - 1.232857 \times 10^{-5}}$	0.022	0.07	0.032	0.9994	[1]
1~9	$-E_{\min} = 89.097655 \ln \frac{n+0.198000}{0.824251n + 0.190676}$	0.011	0.02	0.017	0.9999	[1]
1~10	$I_p = 22.317638 \ln \frac{n+0.773807}{0.650269n + 0.338140}$	0.027	0.06	0.035	0.9966	[1]
3~6, 8, 10	$E_{p/2}(\text{ox}) = 6.342091 \ln \frac{n-0.372555}{0.846361n - 0.685552}$	0.022	0.05	0.029	0.9965	[1]
2~32, 35 odd carbon	$T_b = 364.58209 \ln \frac{n+5.033000}{2.086508 \times 10^{-2}n + 4.196206}$	0.270	0.68	0.284	1.0000	[3]
3~23, 27~31, 35, 43	$T_m = 14197.1444 \ln \frac{n+4.182000}{0.971320n + 4.235429}$	1.22	5.92	1.96	0.9995	[3]
2~20	$P_c = 140.57181 \ln \frac{n+7.019861}{1.034015n + 4.329421}$	0.23	0.6	0.30	0.9996	[5]
2~20	$T_c = 352.947571 \ln \frac{n+2.284000}{4.077510 \times 10^{-2}n + 1.724134}$	0.64	3.1	1.04	1.0000	[5]
5~16, 18~26 28, 29, 32, 35	$D(20^\circ\text{C}) = 0.601693 \ln \frac{n+0.001000}{0.242001n + 0.554020}$	4.5×10^{-4}	4.9×10^{-3}	1.05×10^{-3}	0.9999	[3]
5~10, 12~25 27~30, 32, 35	$nD(20^\circ\text{C}) = 3.008889 \ln \frac{n}{0.612745n + 0.124013}$	1.08×10^{-3}	3.2×10^{-3}	1.39×10^{-3}	0.9996	[3]
6, 7, 9~11, 14~16	$\sigma(20^\circ\text{C}) = 2.906873 \ln \frac{n-5.078200}{-8.407871 \times 10^{-5}n + 2.132419 \times 10^{-3}}$	0.086	0.17	0.105	0.9994	[6]
8~11, 13~16	$\eta(20^\circ\text{C}) = 1.298232 \ln \frac{n+3.326400}{-0.826334n + 4.538990}$	0.043	0.082	0.054	0.9987	[6]

Note: E_{\max} : the highest bonded molecular orbital energy (eV); E_{\min} : the lowest bonded molecular orbital energy (eV);

I_p : the ionization energy (eV); $E_{p/2}(\text{ox})$: the half-wave potential of oxidation (V); T_b : the normal boiling point (K); T_m : the normal melting point (K); P_c : the critical pressure (atm); T_c : the critical temperature (K); $D(20^\circ\text{C})$: the density (g/cm^3); $nD(20^\circ\text{C})$: the refractance; $\sigma(20^\circ\text{C})$: the surface tension (dyn/cm); $\eta(20^\circ\text{C})$: the viscosity ($\text{u} \times 10^{-1} \text{g}/\text{cm s}$).

2 结果讨论

不难看出,密度指数函数 $D = 0.819501 - 0.311860 \times 2.346501^{-0.137527n}$ 与 $\ln(0.8195 - D) = -1.1652 - 0.1173n$ 为等价函数,由此可见用对数函数来描述直链烷烃同系物的密度变化规律比指数函数更优一些。

用表2各函数预测直链烷烃的最高成键分子轨道能级、最低成键分子轨道能级、电离电位、氧化半波电位、正常沸点、正常熔点、临界温度、临界压力、密度、折光率、液态直链烷烃的表面张力和粘度等12种性能,并与文献[2]指数方程和文献[1]同系线性方程 ($-E_{\max} = 15.7610 - 3.8820(1/2)^{2n}$; $-E_{\min} = 14.0481 + 3.4103(1/2)^{2n}$; $I_p = 14.1321 - 4.6307(1/2)^{2n}$; $E_{p/2}(\text{ox}) =$

4.3852 - 3.5173(1/2)²ⁿ) (由 $P=a+b(1/2)^{2n}$ 方程回归得到) 的计算结果一同列入表 3。

表 3 直链烷烃某些结构型性能和凝聚型性能三种方法结果比较

Table 3 Comparison of the results of three calculated methods for some structural-type properties and condensed-type properties of homologous straight-chain alkanes

Property	$-E_{max}$	$-E_{min}$	I_p	$E_{p(ox)}$	T_b	P_c	T_c	$D(20\text{ }^\circ\text{C})$	$\sigma(20\text{ }^\circ\text{C})$	$\eta(20\text{ }^\circ\text{C})$	T_m	$nD(20\text{ }^\circ\text{C})$
S	0.032	0.017	0.035	0.029	0.28	0.30	1.04	1.05×10^{-3}	0.105	0.054	1.96	1.39×10^{-3}
Ref.[2]	-	-	0.086	0.034	30.50	0.65	5.62	5.09×10^{-3}	0.350	0.017	-	-
Ref.[1]	0.046	0.091	0.058	0.048	-	-	-	-	-	-	-	-
MARE	0.07	0.020	0.06	0.05	0.68	0.6	3.1	4.9×10^{-3}	0.17	0.082	5.92	3.2×10^{-1}
Ref.[2]	-	-	0.24	0.06	51.95	2.0	18.2	1.98×10^{-2}	0.91	0.030	-	-
Ref.[1]	0.10	0.121	0.09	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
AARE	0.022	0.011	0.027	0.022	0.27	0.23	0.64	4.5×10^{-4}	0.086	0.043	1.22	1.08×10^{-3}
Ref.[2]	-	-	0.044	0.022	28.34	0.45	4.05	3.51×10^{-5}	0.146	0.017	-	-
Ref.[1]	0.030	0.071	0.048	0.040	-	-	-	-	-	-	-	-
MARE%	0.50	0.133	0.57	2.87	0.09	2.96	0.43	0.63	0.74	15.05	3.24	0.23
Ref.[2]	-	-	2.36	3.45	28.15	4.15	5.96	3.16	4.93	9.12	-	-
Ref.[1]	0.75	0.816	0.88	3.65	-	-	-	-	-	-	-	-
AARE%	0.17	0.065	0.25	1.34	0.05	1.28	0.11	0.06	0.37	3.97	0.57	0.08
Ref.[2]	-	-	0.37	1.19	5.91	1.85	0.76	0.49	0.76	1.63	-	-
Ref.[1]	0.25	0.431	0.37	2.21	-	-	-	-	-	-	-	-
n	1~9	1~9	1~10	3~6, 8, 10	2~32, 35	2~20	2~20	5~16 18~26, 28 29, 32, 35	6, 7, 9~11 14~16	8~11 13~16	odd carbon 5~23, 35	5~10 12~2 27~30
Ref.	[1]	[1]	[1]	[1]	[3]	[5]	[5]	[3]	[6]	[6]	[3]	[3]

Note: MARE: the maximum absolute relative error; AARE: the average absolute relative error.

由表 3 可见, 本文的最高成键分子轨道能级、最低成键分子轨道能级、电离电位、沸点、密度、折光率、熔点、临界温度、表面张力的预测值与文献值的平均绝对相对误差均少于 0.6%, 预测值与文献值吻合得非常好, 对于最高成键分子轨道能级, 最低成键分子轨道能级, 电离电位、氧化半波电位, (2) 式的计算结果均比指数方程和同系线性方程更好。对于最低成键分子轨道能级, 本文的结果明显优于同系线性方程, 对于正常沸点、临界压力、临界温度、密度、表面张力, 本文的预测结果明显优于的指数方程, 尤其是正常沸点、临界温度、密度的标准差和平均绝对误差比指数方程少得多, 但粘度的预测结果不如指数方程好。

从表 2 方程可以看出, 直链烷烃同系物的电离电位、成键分子轨道能级、氧化半波电位等结构型性能与碳原子数形成有极限值的函数, 沸点、熔点、密度、临界温度、折光率等凝聚型性能也与碳原子数形成有极限值的函数, 表 2 结果还表明, 293.15 K 时直链烷烃同系物的表面张力和粘度与碳原子数形成无极限值的函数。事实上, 温度为 293.15 K、碳原子数少于 5 时, 直链烷烃为气态物质, $n > 16$ 时为固态物质, 表面张力和粘度一般是对液态物质而言的, 当气态变液态或液态变固态时, 化合物的表面张力和粘度均会发生突变。因此在 293.15 K 时, 直链烷烃的表面张力和粘度函数中碳原子数的变化应是有界的, 即在一定温度和压力条件下烷烃的表面张力和粘度与碳原子数形成无极限值的函数, 从这一角度考虑, 本文的结果比指数函数中

自变量可任意取值更符合实际。

将(2)式变形得:

$$P = a \ln(n+b) - a \ln(cn+d)$$

由于 $a > 0$, 第一项前面为正号, 第二项前面为“负”号, 因此可以把第一项理解为直链烷烃性能同系递变(或生长)的促进项; 第二项理解为烷烃同系物性能递变(或生长)的约束项。即直链烷烃同系物的某些性能并不是随分子链长的增长而无限增大, 性能的同系递变(或生长)还受到约束因素的限制, 这种限制也随链长的增大而增大。按 $P(I) = a \ln(n+b)$ 、 $P(II) = a \ln(cn+d)$ 分别绘制促进线 $P(I) \sim n$ 和约束线 $P(II) \sim n$, 则可直观地看到, 直链烷烃各种结构型性能和凝聚型性能的递变(或生长)曲线实际上是促进线减去约束线的结果, 性能大小在数值上等于促进线和约束线间的距离。当 $P(I) \sim n$ 曲线的递变速率 $a/(n+b)$ 大于 $P(II) \sim n$ 曲线的递变速率 $a/(n+d/c)$ 时, $P(I)$ 线与 $P(II)$ 线间的距离随碳原子数的增大而增大, 性能递变曲线呈单调上升趋势, 同系效应最终达到极大值; 当促进线的递变速率小于约束线的递变速率时, $P(I)$ 线与 $P(II)$ 线间的距离随 n 的增大而减少, $P \sim n$ 曲线呈单调下降趋势, 同系效应最终达到极小值。

值得说明的是, 直链烷烃同系物各种结构型性能和凝聚型性能递变函数的拟合还与实验数据、实验条件及测试精度等因素有关, 实际情况往往非常复杂, 可能某些性能的实验值与本文的结果会有较大的出入。但从本文的研究结果看, 我们有理由推断直链烷烃同系物结构型性能和凝聚型性能有共同的对数递变规律。

参 考 文 献

- [1] Jiang Mingqian (蒋明谦). Homologous Linear Regularities for Homologous Organic Compounds (有机化合物的同系线性规律), Scientific Press (科学出版社), Beijing (北京), 1980: 48, 63, 68, 324
- [2] Cao Chenzhong (曹晨忠), Yuan Xiaoyan (袁晓燕), Kang Jijun (康继军), et al. . Chinese Journal of Chemical Physics (化学物理学报), 1998, 11: 379
- [3] Weast R C. Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed, CRC Press, Inc, 1982~1983
- [4] Xie Kexin (解可新), Han Lixing (韩立兴), Li Youlian (林友联). Optimization Method (最优化方法), Tianjing University Press (天津大学出版社), Tianjin (天津), 1997: 122
- [5] Lu Huanzhang (卢焕章). Handbook for Fundamental Data of Petroleum Chemical Engineering (石油化工基础数据手册), Chemical Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1982
- [6] Ma Qingfang (马庆芳), Fang Rongsheng (方荣生), Xiang Licheng (项立成), et al. . Handbook for Practical Thermo-physical Properties (实用热物理性质手册), Agricultural Machinery Press of China (中国农业机械出版社), Beijing (北京), 1986: 437

Regularities for Structural-type and Condensed-type Properties of Homologous Straight-chain Alkanes

Nie Changming* Fan Mingfang

(Department of Chemical Engineering, Central-south Institute of Technology, Hengyang 421001)

Abstract With the graphic method and nonlinear programming, twelve structural-type properties and condensed-type properties of homologous straight-chain alkanes, such as the highest bonded molecular orbital energy, the lowest bonded molecular orbital energy, ionization energy, half-wave potential of oxidation, normal boiling point, normal melting point, critical pressure, critical temperature, density, refractance, surface tension and viscosity, have been developed. The results show that structural-type properties and condensed-type properties of straight-chain alkanes generally obey the homologous logarithm regularities, and various structural-type properties and condensed-type properties are very well correlated with logarithmic function, and correlation coefficients all more than 0.99. Using homologous logarithm regularities, various properties of homologous straight-chain alkanes are predicted, and the findings indicate that most of the predicted values correspond very much to the values in literature except that deviations for minority of beginning compounds are not ideal, and experimental points almost overlap on the curves drawn by the logarithmic functions.

Keywords Straight-chain alkane, Homologous compound, Structural-type property, Condensed-type property, Regularity

* To whom correspondence should be addressed.