

1003 - 7713/2000/05 - 0557 - 05

# 分子转动惯量与正烷烃熔沸点的预测

李玉侠\*

朱永春

(沈阳农业大学基础部, 沈阳 110161) (沈阳医学院基础部, 沈阳 110031)

摘 要: 在分子转动模型基础上, 以半经验分子轨道(AM1)方法计算分子的转动惯量及其它结构参数, 获得 15 个正烷烃的沸点和熔点的多元线性回归方程。其中正烷烃的沸点与短轴转动惯量( $c$ )和碳原子数( $n$ )相关( $bp = -147.2 - 0.01189c + 36.17n$ ,  $R = 0.9985$ ,  $SD = 6.97$ ), 而熔点与分子的长轴转动惯量( $a$ )、短轴转动惯量( $b, c$ )及重定向能( $E$ )相关( $mp = -260.3 + 15.70a + 19.74b - 19.76c + 1.30E$ ,  $R = 0.99991$ ,  $SD = 1.07$ )。分子的长轴转动惯量和重定向能与正烷烃熔点的奇-偶锯齿形规律相关。

关键词: 正烷烃; 分子转动惯量; 沸点和熔点; 半经验分子轨道计算

中图分类号: O641.3 文献标识码: A

## 1 引 言

近年来, 以分子的拓扑学、图论<sup>[1]</sup>和量子化学<sup>[2]</sup>等理论为基础的定量结构-活性关系(Quantitative Structure Activity Relationship, QSAR)<sup>[3,4]</sup>引起作者们的广泛兴趣, 并用于有机分子的物理、化学和生物学性质的预测和药物分子的设计中<sup>[5-7]</sup>。许多有关有机化合物沸点的预测获得较好的结果<sup>[8]</sup>, 而由化学结构进行物质熔点的预测比沸点的预测要困难些, 且仅限于碳-氢化合物及取代的芳香性化合物, 如正、支链的及取代的烷烃<sup>[9,10]</sup>、苯胺<sup>[11]</sup>、吡啶<sup>[12]</sup>、醛类<sup>[13]</sup>、酰胺、酮及不含氢的苯类化合物<sup>[2]</sup>, 其中只有正烷烃的熔点由拓扑指数(如碳数、Wiener 指数、Balaban 距离加和连接指数)给予较好的预测( $SD = 0.514$ ), 其它化合物熔点的预测都具有较大的偏离( $16.4 \sim 36.1^\circ\text{C}$ )。有机化学教科书中曾将有机化合物的熔点总结<sup>[14]</sup>为: ①与沸点相似, 同系物熔点随分子量的增加而增高; ②较高对称性的分子具有较高的熔点; ③同系物的熔点通常存在着锯齿状模式, 即齐数碳烷烃具有相对高的熔点。正烷烃具有相似的拓扑和结构, 其分子间作用力主要是范德华力, 并随着分子量、分子的可接触表面积或分子中的碳数的增加而增高。上述概念可较好地解释有机物的沸点, 而对于熔点有大约 5% 的偏差。此偏差是锯齿状行为所至。因此, 寻找引起熔点锯齿状行为的因素是研究和预测有机物熔点规律的关键。本文通过分析熔点前后分子的运动形式, 发现分子长轴转动惯量和分子的重定向能与其熔点具有相似的锯齿行为, 并预测了正烷烃的熔点和沸点。

## 2 熔融过程中分子的转动模型

根据统计热力学观点<sup>[15]</sup>, 在完美的有机固体表面上, 分子的运动主要是在其平衡位置处的振动。在液体中的分子运动除振动之外还包括绕三个分子轴的转动和较低速度的平动。在气态中, 分子具有较高的平动速度, 以致可以获得较高的动能, 摆脱分子间力的束缚而成为理

\* 通讯联系人, Email: zhuycs@mail.sy.ln.cn

收稿日期: 2000-02-11; 修回日期: 2000-06-06。

想气体。以分子振动为基础的单相模型已经用于研究分子的熔融行为<sup>[15]</sup>。在从固态到液态的相变中,分子可能首先在热的作用下由振动转为转动。转动起始于三个分子轴中转动惯量最小的分子轴,这是固-液相变的第一步。随着热量的增加,转动由一维扩展为三维,同时伴随着平动的发生而完成相变过程,即为:分子振动→一维转动→三维转动→低速平动。影响一维转动的因素有分子中最小转动惯量的大小,转动惯量越小(小的分子量,小的分子尺度),分子越易转动。影响三维转动的因素为分子的结构对称性和分子的重定向能。结构对称的分子相当于对称陀螺,分子容易发生一维转动,但不易转化为三维转动。结构不对称的分子相当于不对称陀螺,容易发生一维转动并容易转化为三维转动,因此具有较低的熔点。重定向能较低的分子具有较低的熔点。较小的正烷烃分子为棒状分子,其分子的长轴即为转动惯量最小的轴。对于偶数碳正烷烃,其分子的重心位于分子的长轴上,为对称陀螺,分子具有较小的长轴转动惯量和较大的短轴转动惯量,因此,具有较高的熔点。奇数碳正烷烃,分子的重心偏离分子的长轴为不对称陀螺,分子具有较大的长轴转动惯量和较低的短轴转动惯量,具有较低的熔点。

### 3 分子转动惯量和重定向能的计算

以 MM2<sup>[16]</sup>程序建立分子中各原子的局部坐标,优化分子结构,再以半经验分子轨道的 AM1<sup>[17]</sup>程序进一步优化分子结构,计算转动惯量及分子的重定向能。

## 4 结果及讨论

### 4.1 计算结果

碳数为 216 的正烷烃的结构参数通过上述程序进行计算,有关的计算结果列于表 1。

### 4.2 沸点的预测

正烷烃的沸点取决于分子间相互作用的范德华力,特别是色散力。范德华力的大小与分子的可接触表面积相关,并由范德华半径计算。分子的体积应是分子作三维转动所需要的最小空间。

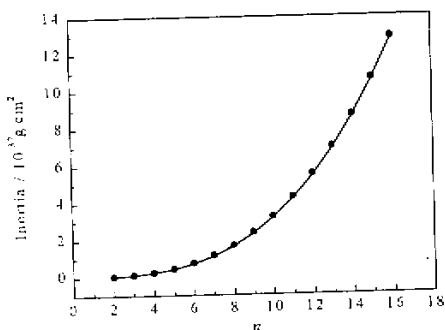


图 1 短轴转动惯量( $I_{b-c}$ )与碳数间关系  
Fig. 1 Relationships between inertia in short axes ( $I_{b-c}$ ) and number of carbons

分子绕短轴的旋转需要较大的空间,短轴的转动惯量包含着与分子长轴半径相关的信息,即分子作三维旋转所需要的最小的半径。将短轴转动惯量(表 1 中的  $b, c$  项)对碳数作图为一与沸点对碳数相似的曲线如图 1 所示。

将 216 个碳的正烷烃的沸点对一短轴转动惯量和碳数进行多元线性回归,其方程为:  $b_p = -147.2 - 0.01189c + 36.17n$ , 其相关系数为  $R = 0.9985$ , 标准偏差为  $SD = 6.97$ 。由此方程计算的各正烷烃的沸点列于表 1 中 ( $b_p$ (cal.))。

表 1 正烷烃的一些结构参数及熔点和沸点

Table 1 Some structure parameters, melting points and boiling points

$n$	$m\mu(\text{exp.})$	$b\mu(\text{exp.})$	$a$	$b \times 10^{-1}$	$c \times 10^{-1}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$m\mu(\text{cal.})$	error	$b\mu(\text{cal.})$	error
2	-183.3	-88.6	11.00	4.112	4.113	-17.41	-183.43	0.13	-75.35	+13.25
3	-181.7	-42.1	28.93	9.779	11.04	-22.94	-181.44	-0.26	-40.00	+2.1
4	-138.3	-0.5	36.66	22.58	24.07	-28.48	-137.75	-0.55	-5.38	-4.88
5	-129.7	36.1	50.32	41.82	44.12	-36.59	-130.65	0.95	28.40	-7.7
6	-95.3	68.7	58.90	71.47	74.07	-43.47	-95.35	0.05	61.01	-7.7
7	-90.6	98.4	71.39	111.2	114.5	-51.64	-90.36	-0.24	92.37	-6.03
8	-56.8	125.7	80.51	164.8	168.5	-57.15	-56.8	0.00	122.13	-3.57
9	-53.5	150.8	92.29	232.6	236.9	-65.34	-52.81	-0.69	150.2	-0.6
10	-29.7	174.1	101.7	317.4	322.1	-71.72	-30.01	0.31	176.2	+2.1
11	-25.6	194.5	113.5	420.7	426.0	-78.89	-25.76	0.16	200.0	+5.5
12	-9.6	214.5	122.9	543.7	549.5	-85.90	-9.35	-0.25	221.5	+7
13	-6	234.0	133.7	690.0	696.3	-91.75	-5.5	-0.5	240.2	+6.2
14	5.5	252.5	145.6	858.7	865.2	-98.19	4.95	0.55	256.3	+3.8
15	10	270.5	154.8	1053	1061	-106.1	10.03	-0.03	269.2	-1.3
16	18.1	287.5	173.0	1276	1283	-111.8	18.36	0.26	279.0	-8.5

Unit: inertia,  $\times 10^{-40}$  g. cm<sup>2</sup>;  $m\mu(\text{exp.})$ ,  $b\mu(\text{exp.})$  are from reference<sup>[17]</sup>.

### 4.3 熔点的预测

正烷烃的熔点与碳数的关系与其沸点与碳数的关系具有相似的趋势,并叠加了锯齿行为。由于齐数碳正烷烃的分子重心与分子长轴的偏离而具有相对较大的转动惯量,分子长轴转动惯量与碳数呈锯齿型关系如图 2a 所示。此外这种锯齿关系也表现在分子的重定向能上,如图 2b 所示。

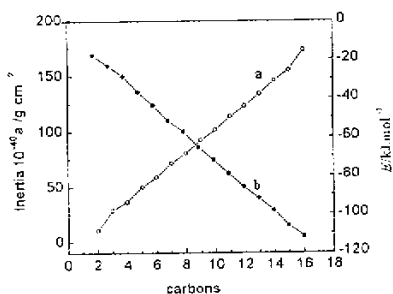


图 2 长轴转动惯量(a)及重定向能(b)与碳数间关系

Fig. 2 Relationships between inertia of long axis (a), reorientation energy (b) and number of carbons

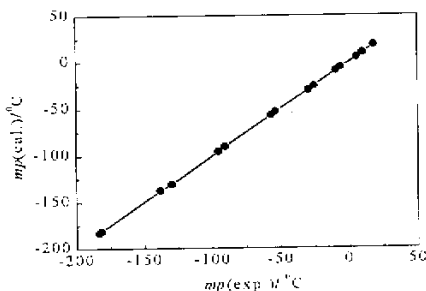


图 3 实验与计算的正烷烃的熔点间关系

Fig. 3 Relationship between experimental melting points and calculated ones

将 216 个碳的正烷烃的熔点与三个分子轴的转动惯量和重定向能进行多元线性回归,获

得二个回归方程 :212 碳的烷烃为 : $mp = -260.3 + 15.70a + 19.74b - 19.76c + 1.304E$ ,  $R=0.9999$ ,  $SD=1.07$ . 1116 碳的烷烃为 : $mp = -311.1 - 0.2752a + 1.734b - 1.746c - 5.854E$ ,  $R=0.9994$ ,  $SD=0.084$ . 两个回归方程意味着较长的碳链(多于 10 个碳)不再保持棒状结构,而具有一定程度的弯曲。由回归方程计算的正烷烃的熔点(表 1  $mp(\text{cal.})$ )最大偏差不超过  $1^\circ\text{C}$ , 实验结果与计算结果的相互关系如图 3 所示,两者具有非常好的一致性( $R=0.9999$ ,  $SD=0.447$ ,  $P=5.2 \times 10^{-30}$ )。

### 参 考 文 献

- [1] Hanson M P, Rouvray D H. Graph Theory and Topology in Chemistry ;King R B, Rouvray D H, Eds, Elsevier Science Publishers B V, Amsterdam, Vol. 51 :1987, 201
- [2] Katritzky A R, Gordeeva E V. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1993, **33** :83
- [3] Wang Liansheng(王连生), Han Shuoku(韩朔睽). Molecular Structure, Properties and Activities(分子结构性质与活性), Chemical Industrial Press(化学工业出版社), Beijing(北京), 1997
- [4] Wang Liansheng(王连生), Han Shuoku(韩朔睽). Quantitative Structure - Activity Relationship of Organic Compound(有机物定量结构 - 活性相关), Chinese Environmental Scientific Press(中国环境科学出版社), Beijing(北京), 1993
- [5] Liu Ciquan(刘次全), Wen Yuanka(温元凯), Cao Hua(曹槐), Chen Hong(陈洪). Introduction of Quantum Biology(量子生物学引论). Scientific Press(科学出版社), Beijing(北京), 1989
- [6] Guo Zongru(郭宗儒). Genetics of Medicinal Chemistry(药物化学总论). Chinese Pharmaceutic Scientific Press(中国医药科技出版社), Beijing(北京), 1994 :76
- [7] Nie Changming(聂长明), Fan Mingfang(范明肪). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13** :71
- [8] Leanne M E, Matthew D W, Peter C J. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34** :947
- [9] Carton M, Charton B. *J. Phys. Org. Chem.*, 1994, **7** :196
- [10] Needham D E, Wei I C, Seybold P G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110** :4186
- [11] Dearden J C. *Sci. Total Environ.*, 1991, **109** :59
- [12] Katritzky A R, Lobanov V S, Karelson M, Murugan R, Grendze M P, Toomey J E Jr. *Rev. Roum. Chim.*, 1996, **41** :851
- [13] Abramowitz R, Yalkowsky S H. *Pharm Res.*, 1990, **7** :942
- [14] Loudon G M. Organic Chemistry 2nd edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, 1988 :57
- [15] John H K. Molecular Thermodynamics an Introduction to Statistical Mechanics for Chemists, John Weley & Sons, New York, 1980 :95
- [16] Sipior J, Sulkes M. *J. Chem. Phys.* 1993, **98** :9389
- [17] Michael J S D, Eve G I, Eamonn F H, James J P S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107** :3902
- [18] John A D. Lange's Handbook of Chemistry, Twelf Ed. Mcgraw - Hill Book Copany, New York, 1979, **7** :55

# Molecular Inertia and Prediction of Boiling Point and Melting Point of Normal Alkanes

Li Yuxia<sup>\*</sup>, Zhu Yongchun<sup>a</sup>

(*Fundamental Department, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161*)

(*a. Fundamental Department, Shenyang Medical College, Shenyang 110031*)

**Abstract** The boiling points and melting points of 15  $n$ -alkanes (carbon number 216) were predicted multiple linear regression based on the molecular structural parameters with molecular rotation model. The rotation inertia of molecular short axis are responsible for the boiling points ( $bp = -147.2 - 0.01189c + 36.17n$  with  $R = 0.9985$  and  $SD = 6.97$ ), but the rotational inertia in long molecular axis and reorientation energy are responsible for the sawtooth behavior of melting points of  $n$ -alkanes. The multiple regression equation of four factors including rotational inertia in three dimensions and reorientation energy is successfully used to describe the melting points of  $n$ -alkanes (with  $R = 0.9999$  and  $SD = 1.07$ ).

**Key words**  $n$ -alkanes, Molecular rotation model in phase transition, Boiling points and melting points, Semi-empirical method of quantum chemistry

\* To whom correspondence should be addressed.