

直链烷烃物理性质递变规律研究

李宝宗* , 国永敏

(苏州大学化学化工系, 苏州 215006)

摘要: 以直链烷烃同系物结构重复单元数值连续变化为模型假定, 获得了描述直链烷烃同系物物理性质递变规律的数学表达式: $P = a + bn^{(1/c)}$, 其中 a 、 b 、 c 均为常数, n 为结构重复单元数值, P 为直链烷烃同系物的物理性质。通过非线性回归分析, 得到回归方程。结果表明直链烷烃同系物的物理性质与重复单元数值之间满足上述关系式, 均显示优良的相关性。

关键词: 直链烷烃; 物理性质; 定量构效关系

中图分类号: O621.12 文献标识码: A

1 前言

有机同系物的物理性质大致可分为加和型、结构型和凝聚型性质三大类。加和型性质是以组成原子的种类和数目为基础的, 在同一系列中, 这类性质是碳原子数的一元线性函数。结构型性质与分子中电子活动有关, 蒋明谦先生曾对有机同系物各种结构型性质进行研究, 提出了有机同系物结构型性质的同系线性规律^[1], 但该规律对凝聚型性质却无力有效描述。引起凝聚型性质的主要原因是分子间相互作用能, 由于作用机制的复杂性, 与结构重复单元数值 n 呈比较复杂的关系。尽管最近有人用指数函数^[2]和对数函数^[3]来描述直链烷烃的结构型和凝聚型性能递变规律, 这两类函数对于直链烷烃的大部分物理性质能较好加以描述, 但对直链烷烃的少部分物理性质的描述不甚理想。为此, 我们经过研究, 以直链烷烃同系物重复单元数值连续变化为模型假定, 提出了一个描述物理性质递变规律的数学表达式, 预测结果表明, 绝大多数预测值与实验值非常吻合, 该式能很好地描述直链烷烃同系物加和型、结构型和凝聚型等物理性质的递变规律。

2 模型的提出

直链烷烃分子式为 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, n 为结构重复单元数或碳原子数, 考察直链烷烃的 12 种物理性质 P 随结构重复单元数 n 递变曲线的散点图, 我们发现其图形与幂指数函数曲线非常相似, 由此推断这些性质 P 与 n 之间的函数关系可能具有如下形式:

$$P = a + bn^{(1/c)} \quad (1)$$

其中, a 、 b 、 c 均为常数; n 为结构重复单元数值; P 为直链烷烃同系物的物理性质。用(1)式作为直链烷烃物理性质与结构的关联模型, 通过非线性回归分析得到最高成键分子轨道能级 E_{\max} 、最低成键分子轨道能级 E_{\min} 、电离电位 I_p 、氧化半波电位 $E_{p/2}$ 、沸点 T_b 、熔点 T_m 、密度 D 、折射率 n_D 、临界压力 P_c 、临界温度 T_c 、表面张力 σ 和粘度 η 等性质与 n 的幂指数方程, 结果

* 通讯联系人。

列于表 1, R 为回归方程的相关系数。

表 1 直链烷烃物理性质变化
Table 1 Variation of the physical properties for straight-chain alkanes

Properties	n	a	b	c	R	Ref.
E_{\max}/eV	1 ~ 9	10.4562	4.3186	-2.7271	0.9990	[1]
E_{\min}/eV	1 ~ 9	17.2974	-2.5245	-1.1860	0.9997	[1]
I_p/V	1 ~ 10	9.3301	3.8534	-1.4658	0.9991	[1]
$E_{p/2}/\text{V}$	1 ~ 6, 8, 10	1.1301	4.4500	-0.7746	0.9954	[1]
T_b/K	1 ~ 32	-166.7254	272.3308	2.8367	0.9998	[4]
T_m/K	3 ~ 31 odd carbon	758.7098	-863.9630	-4.6085	0.9984	[4]
$D^{20}/\text{g cm}^{-3}$	1 ~ 32	0.8673	-0.8949	-1.2282	1.0000	[4]
n_D^{20}	1 ~ 32	1.4832	-0.4747	-1.2156	0.9999	[4]
P_c/kPa	2 ~ 20	-18708.75	24971.96	-12.8023	0.9993	[5]
T_c/K	1 ~ 20	-946.5476	1134.9317	7.2099	0.9998	[5]
$\sigma^{20}/\text{dyn cm}^{-1}$	5 ~ 15	38.8952	-59.9556	-1.6695	1.0000	[5]
$\eta^{20}/(\text{g cm s})^{-1}$	5 ~ 15	0.000810	0.000020	0.3804	0.9987	[5]

3 结果讨论

对于某些曲线可以用多种函数形式来描述,函数形式不同,拟合精度一般是不同的。现将我们提出的幂指数函数 $P = a + bn^{(1/c)}$ 及同系线性规律 $P = a + b(1/2)^{2/n}$ [1], 指数函数 $P = a + e^{(b+cn)^2}$ 和对数函数 $P = a \ln[(n+b)(cn+d)]^3$ [3] 对于直链烷烃物理性质 P 的预测结果一同列于表 2, 以资比较。表 2 中列出的各项拟合性能指标包括标准差 SD 、平均相对误差的绝对值 $AARE$ 、最大相对误差的绝对值 $MARE$ 。

表 2 四种表达函数的拟合性能比较
Table 2 Comparison of drawing properties for four expression function

Properties	n	Ref.	St	$AARE\%$	$MARE\%$
E_{\max}/eV	1 ~ 9		0.03504	0.1798	0.58
		[1]	0.04849	0.2549	0.79
		[2]	0.06487	0.3496	1.09
		[3]	0.03396	0.1721	0.57
E_{\min}/eV	1 ~ 9		0.01742	0.08316	0.19
		[1]	0.08445	0.4388	0.82
		[2]	0.035799	0.1766	0.39
		[3]	0.01342	0.06451	0.12

续表 2

Properties	n	Ref.	St	AARE	MARE
I_p/V	1 ~ 10		0.04085	0.3077	0.62
		[1]	0.07424	0.5531	1.02
		[2]	0.1235	0.4731	2.82
		[3]	0.05037	0.3444	0.90
$E_{p/2}/V$	3 ~ 6 , 8 ,10		0.03031	1.3732	3.03
		[1]	0.04355	2.1708	3.46
		[2]	0.03372	1.1821	3.55
		[3]	0.03061	1.4214	3.00
T_b/K	1 ~ 32		3.24	0.66	3.25
		[2]	26.20	9.203	92.88
		[3]	6.30	1.04	19.61
T_m/K	3 ~ 31 Odd carbon		4.4334	1.7489	6.55
		[2]	-	-	-
		[3]	5.4602	2.27862	2.58
$D^{20}/g\ cm^{-3}$	1 ~ 32		6.246×10^{-4}	0.06325	0.22
		[2]	0.1765	13.0553	152.49
		[3]	2.614×10^{-3}	0.1958	2.43
n_D^{20}	1 ~ 32		5.533×10^{-4}	0.0278	0.11
		[2]	-	-	-
		[3]	3.026×10^{-3}	0.1319	0.97
P_c/kPa	2 ~ 20		0.4113	1.4861	5.51
		[2]	0.6758	2.0837	4.97
		[3]	0.26392	1.1995	4.56
T_c/K	1 ~ 20		2.9213	0.4738	1.45
		[2]	18.5471	2.83814	0.37
		[3]	6.6824	0.8848	15.02
$\sigma^{20}/dyn\ cm^{-1}$	5 ~ 15		0.1495	0.5036	1.49
		[2]	0.4137	1.7325	7.48
		[3]	0.2728	1.2955	2.66
$\eta^{20}/(g\ cms)^{-1}$	5 ~ 15		0.0399	2.196	6.11
		[2]	0.0453	3.9873	16.26
		[3]	-	-	-

从表 2 可以看出,对于四种结构型性质(E_{max} 、 E_{min} 、 I_p 和 $E_{p/2}$),幂指数函数表达式对 E_{max} 、 E_{min} 的计算结果与文献 3 相当,优于文献 1 和 2 的计算结果,而 I_p 和 $E_{p/2}$ 的计算结果优于其它三种表达函数的计算结果。对于八种凝聚型性质(T_b 、 T_m 、 D 、 n_D 、 P_c 、 T_c 、 σ 和 η),除 P_c 的计算结果略劣于文献 3 的外,其余性质的计算结果均比文献 2 和 3 的要好(文献

[3]中给出的方程计算不出 $n \geq 6$ 时对应的 η , 尤其是对 T_b 、 D 、 n_D 、 T_c 、 σ 和 η 等性质的预测, 解决了文献 2 和 3 在预测此六种性质时起始化合物偏差较大的问题。

在比较的过程中, 还需注意到这样一个事实, 那就是各种表达函数的参数的数目: 两参数方程^[1]、三参数方程^[2]、四参数方程^[3], 我们给出的是三参数方程 $P = a + bn^{(1/c)}$ 。当 $c = 1$ 时方程变为两参数方程, 即线性方程函数, 这正是加和型性质(如摩尔体积、临界体积、摩尔热容、摩尔折射度、标准生成焓、标准自由能和摩尔燃烧热等)的描述函数。这样我们就可以将直链烷烃不同类型的物理性质放在同一视野中加以研究, 有助于我们深入理解直链烷烃物理性质的递变规律。我们的计算结果与文献 3 相比, 除在一种性质上略差些, 在两种性质上的计算结果相当外, 其它情况下均优于文献^[1-3]的计算结果。因此, 我们认为函数 $P = a + bn^{(1/c)}$ 是描述直链烷烃加和型、结构型和凝聚型等物理性质递变规律的一个相当好的函数。

参 考 文 献

- [1] Jiang Mingqian (蒋明谦). Homologous Linear Regularities for 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: 321, 51, 65, 69
- [2] Cao Chenzhong (曹晨忠), Yuan Xiaoyan (袁晓燕), Kang Jijun (康继军), et al. . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 379
- [3] Nie Changming (聂长明), Fan Mingfang (范明舫). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 71
- [4] Weast R C. Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed, CRC Press, Inc., 1982~1983
- [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 Peisheng (马沛生), et al. . Handbook for Fundamental Data of Petroleum Chemical Engineering, to be continued (石油化工基础数据手册 续编), Chemical Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1993

Regularity for Physical Properties of Homologous Straight – chain Alkanes

Li Baozong^{*}, Guo Yongmin

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract With the model that the number of repeating units of the homologous series varise successively, they were able to described as the following equations: $P = a + bn^{(1/c)}$, where a 、 b 、 c all refer to the constants, n to the number of repeating units, p to the physical properties of homologous straight – chain alkanes compounds series. Significant correlation was found between the physical properties of homologous straight – chain alkanes series and their number of repeating units in this models.

Key words Straight – chain alkanes, Physical properties, QSPR

* To whom correspondence should be addressed.