

1003 - 7713/2001/06 - 0681 - 6

计算饱和醇异构体标准生成焓的新方法

郑康成*，刘学文，张仲钦，云逢存

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要：基于极性叠加原理，在成功设计烷烃异构体和多氯代烷烃生成焓计算新方法的基础上，设计了一种计算多元醇异构体生成焓的新方法，并合理地假定任一异构体的原子化焓等于三种键（C-C、C-H和C-O-H键）的键能、极性叠加能项以及氢键能项的加和。用这一模型拟合 24 种原子化焓数据，得到了标准生成焓的估算公式。为了检验预测的精确性，又设计了一种预测方法，使用在排除被预测的化合物条件下回归得到的参数，预测该化合物的生成焓。按这种方法，预测了 24 种异构体的生成焓。通过该 5 参数预测的相对于实验值的各种误差（平均绝对误差、均方根误差和最大绝对误差）不仅比 7 参数的基团法预测的对应误差小得多，而且比相应实验数据的误差还要小。与键加和法比较，该方法的模型包含了极性叠加能和氢键能量，该两项代表了主要的非键相互作用能，表征了不同异构体的结构差异，并大大减少了参数。

关键词：标准生成焓；醇异构体；极性交替；极性叠加

中图分类号：O641 文献标识码：A

1 引言

醇异构体是极其丰富的一类有机化合物。根据结构与性质关系估算各种醇异构体生成焓是一项很有意义的工作。估算生成焓的基本方法有基团加合法^[1,2]、键加和法^[3,4]、拓扑指数法^[5,6]、及其改进方法^[7-11]。最近，还有人使用了量子化学的计算方法^[12]，但计算的误差太大且只适宜于小分子（至少目前的情况如此）。键加和法和基团加和法是等价的，不过因基团法的参数选取方法简便，对含一种杂原子或基团的大多数常见有机物系列提供了参数值，容易掌握，应用较广。然而，所有上述方法都存在着预报性尚欠佳、参数过多，推广至含多种基团的体系时遇到很大困难等缺点。最近我们基于极性交替规律^[13,14]及诱导极性叠加概念^[15]设计的计算烷烃异构体和多氯化物等标准生成焓^[16,17]的新方法，简称诱导极性叠加法等，取得了改进上述方法缺点的明显效果。本文进一步设计饱和多元醇异构体标准生成焓的计算新方法。

2 计算模型与方法

根据化合物的原子化焓定义，气态化合物的原子化焓可表示为^[18]：

$$\Delta H_a = \sum \text{各键化学键能} + \sum \text{稳定化能} - \sum \text{去稳定化能} \quad (1)$$

* 通讯联系人，Email：ceszkc@zsu.edu.cn

对于饱和多元醇异构体,基于诱导极性叠加概念,考虑到形成分子内氢键的特点,可设计其原子化焓的回归模型为:

$$\Delta H_f [C_n H_{2n+2-m} (OH)_m] = (n-1)E_{C-C} + (2n+2-m)E_{C-H} + mE_{C-O-H} + ES_I + E_{OH}S_{OH} \quad (2)$$

式中, E_{C-C} 、 E_{C-H} 分别为 C-C、C-H 的键能; E_{C-O-H} 为 C-O 和 O-H 的键能之和。这三项之和与式(1)右边的第1加和项相对应。 S_I 为诱导极性叠加总量; S_{OH} 为氢键及异电荷原子之间的场效应的总量,可设想这两项之和与式(1)的第2加和项相对应。至于第三加和项通常主要为空间位阻项,但是因 OH 基团体积较小,可不考虑,即为0,故式(2)只取这5项。 S_I 和 S_{OH} 的计算方法如下。

2.1 S_I 的计算

根据极性交替规律及诱导极性叠加概念^[13,15],在 α 位上的诱导极性叠加是主要的,我们只考虑它,其具体计算方案为:

(1) 基准与中心:因各种1位取代的一元直链醇中 OH 与烷基间的诱导效应叠加对原子化焓贡献是一样的,原子化焓与 C 原子数成很好的线性关系。因此,为简化计算,以它们为基准,设 $S_I = 0$ 。对其余的醇只需取叔、季碳为中心计算 S_I ,连在中心碳原子上的非氢原子均看作取代基,如 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 等,但若 $-CH_2OH$ 作为一个整体基团起作用,则其中的 OH 本身就不能再作为取代基了,否则,就会重复计算。

(2) 诱导极性相对值:比 C 原子电负性(取用 Pauling 标度^[19],以下同)大的取代基对邻键的诱导极性与其电负性和 C 原子电负性之差成正比,而与其 Bondi 体积成反比。并按文献^[14]提供的烷基(R)的电负性次序(伯碳 R > 仲碳 R > 叔碳 R > 季碳 R)来考虑 C-C 键的极性方向。由于在本系列中,取代基都接在碳上,因此可直接用取代基的电负性代替电负性差值作回归计算。在各种烷烃取代基中,以 $-CH_3$ 的作用最大,随着碳原子数的增加、体积的增大,该取代基对邻键的诱导效应越来越小。乙基的体积约为甲基的两倍,把 $-C_2H_5$ 的诱导极性近似看作 $-CH_3$ 的一半,而更多碳的取代基的诱导极性则已经很小,可以忽略。甲基(CH_3)的电负性与体积的比值为 0.1660,乙基(CH_3CH_2)在体积上当作甲基体积的两倍,其电负性与体积的比值为 0.083。为了便于计算,以比值最小的乙基的比值为单位,得到各种取代基对邻键的诱导极性相对值(见表1)。

表1 一些取代基诱导极性的相对值

Table 1 Relative values of inductive polarities of some substituents

$-C_2H_5$	$-CH_3$	$-CH_2OH$	$-OH$
1.000	2.000	2.414	5.260

(3) 诱导极性叠加总量 S_I : 分别计算各中心

碳原子

上各取代基对其邻键的诱导极性的矢量和,再将各个中心的计算结果求算术和,即得到 S_I 。现以 2-甲基-2-丙醇为例,作诱导极性叠加示意图,如图1所示。图1中实线箭头代表键极性矢量,虚线箭头代表取代基的 α 位诱导极性矢量。虚、实线箭头的方向均相同,表明每个取代基的诱导极性对其他三个键极性都有加强作用。将这些作用按上述方法加和便得到诱导极性叠加总量 S_I 。

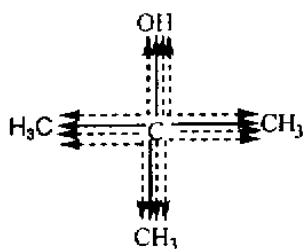


图1 诱导极性叠加示意图

Fig. 1 Sketch of induced polarity interference in 2-OH, 2-m-C₄

$$S_I = 2.00 \times 3 \times 3 + 5.26 \times 3 = 33.78$$

式中的2个相加项分别代表 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 基团的诱导极性叠加的贡献。

又如, 1,2,3,4-丁四醇的诱导极性叠加如图2所示。在图2中明显存在两个计算中心, 每个中心C上的 $-\text{OH}$ 取代基对与其相邻的一个羟甲基产生作用, 两端的每个羟甲基对与其相邻的一个 $-\text{OH}$ 也产生作用, 由于该分子是 C_2 对称的, 两端的基团在 $\text{C}-\text{C}$ 键上产生的诱导极性相互抵消, 故在图2上省略其箭头。该化合物的 S_I 可计算如下:

$$S_I = 5.260 \times 1 \times 2 + 2.414 \times 1 \times 2 = 15.348$$

式中相加的2项分别代表 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的诱导极性叠加的贡献。

2.2 S_{OH} 的计算

由于饱和醇中 OH 与其它基团或杂原子不同的是 $\text{O}-\text{H}$ 键的极性很强, O 原子和 H 原子分别带有较明显的负与正电荷, 因此, 在多元醇中, 如果羟基集中分布在相邻或次邻的碳上时, 不同羟基上 $\text{O}^{-\delta}$ 和 $\text{H}^{+\delta}$ 之间很容易形成分子内氢键和产生强场效应。而且随着羟基增多, 这种作用迅速增强。在本模型中, 为了体现这种效应随相邻羟基数目增多而迅速增大的特点, 我们对于相邻 C 的 OH , 用 $(n_{\text{OH}} - 1)^{0.5}$ 来估算 S_{OH} , 对于次邻 C 的 OH 则用 $(n_{\text{OH}} - 1)^{0.5} \times 0.7$ 来估算 S_{OH} , 其中 n_{OH} 是多元醇中位于相邻或次邻碳原子上的羟基数目。例如 1,2,3,4-丁四醇, 相邻的羟基有 4 个, 可求得 $S_{\text{OH}} = (4 - 1)^{0.5} = 5.2$; 又如 1,3-二丁醇, 次相邻的 OH 有 2 个, $S_{\text{OH}} = (2 - 1)^{0.5} \times 0.7 = 0.7$ 。经过预报验证, 这个设想是合理的。

3 计算结果与讨论

采用文献^[20]的 24 个饱和醇的生成焓数据, 按公式

$$\begin{aligned} \Delta H_a = & n\Delta_f H^\theta[\text{C}(\text{g})] + (2n + 2)\Delta_f H^\theta[\text{H}(\text{g})] \\ & + m\Delta_f H^\theta[\text{O}(\text{g})] - \Delta_f H^\theta[\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(\text{OH})_m(\text{g})] \end{aligned} \quad (3)$$

将生成焓换算成原子化焓, 同时计算出各饱和醇的 S_I 、 S_H 后按式(2)进行回归得到

$$\Delta H_a = 337.06N_{\text{C}-\text{C}} + 416.84N_{\text{C}-\text{H}} + 799.30N_{\text{C}-\text{O}-\text{H}} + 1.13S_I + 1.16S_{\text{OH}} \quad (4)$$

式中各项的物理意义明确, 前3项的系数分别为3种键的平均键能, 第4和第5项分别为取代基诱导极性部份和非诱导极性部份对能量的修正值, 这两项的符号都为正, 与前3项一致, 表明它们都起着稳定化作用, 与设计的模型相一致。

根据式(4)得到原子化焓 ΔH_a 后, 由式(3)倒算成标准生成焓 $\Delta_f H^\theta$, 并计算其对 $\Delta_f H^\theta$ (实验值^[20]) 的偏差, 有关结果列于表2中。对计算方法的评价标准应是对未知化合物性质预测的准确性, 由于能够在文献中查到的饱和醇的生成焓数据有限, 为试验本文法预测的准确性, 我们采用自己提出的检验预测效果的可行方法^[16]。具体如下: 对表2中的24组数据每次按顺序抽出一组后, 余下的23组用回归所得参数值预测被抽出的化合物的生成焓, 这样算得的各种误差, 同基团法原参数值^[18]和最新参数值^[1]预报结果的对应误差、实验数据误差等列于表2和表3中进行比较。这里未列出基团法重新(同样条件下)回归得到的参数值的预报结果, 是因为其方法在抽出数据后很多次回归结果失败(最大的标准误差达到 878 kJ/mol), 无

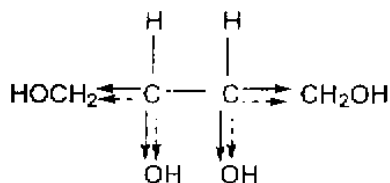


图2 丁四醇的诱导极性叠加示意图

Fig.2 Sketch of induced polarity interference (vector summation) in 1,2,3,4- $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4$

法预报, 究其原因是病态方程。跟踪解方程的中间输出结果, 发现主元素绝对值降至 1.6×10^{-14} , 表明基团法模型导致的参数过多及区分异构体的能力差, 因而容易导致病态方程。

由表 2、3 可见, 本文法预报的均方根误差、平均误差、最大误差远小于基团法预测的相应误差, 且小于实验值的相应偏差。比较预报的绝对误差小于实验数据平均绝对误差的化合物数目表明本方法预报的^[22]比基团法预报^[6,13]的多, 也比实验数据^[12]的多。本模型所得到各键的平均键能与文献^[20]相近(见式(4)), 本文模型包括了诱导极性叠加项, 这一反映非键相互作用能的主要修正项, 是其模型优越的根本原因。至于表 2 中 G-S 列(用基团法参数原值

表 2 两种方法计算的标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol) 误差的比较

Table 2 Comparison between the errors (calc - expt) of $\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol) obtained by two schemes

No.	Alkanols ^a	Expt. $\Delta_f H^\ominus$	Regres dev.	Predicted dev.		T - S ^d	Expt. dev.
				G - S ^b	G - S ^c		
1	1 - OH - C ₂	-235.2	0.44	1.25	1.33	0.60	±0.4
2	1 - OH - C ₃	-255.1	0.08	0.58	0.33	-0.06	±0.5
3	2 - OH - C ₃	-272.8	-0.62	0.60	0.89	-0.75	±0.5
4	1 - OH - C ₄	-275.0	-0.28	-0.09	-0.67	-0.32	±0.4
5	1 - OH 2 - m - C ₃	-283.9	-0.29	0.33	1.80	-0.32	±0.9
6	2 - OH - C ₄	-292.9	-0.78	0.13	0.09	-0.86	±0.7
7	2 - OH 2 - m - C ₃	-312.5	-0.41	-0.46	1.30	-0.61	±0.8
8	1 - OH - C ₅	-294.7	-0.84	-0.95	-1.87	-0.86	±0.5
9	2 - OH - C ₅	-312.7	0.98	-0.63	-1.01	1.13	±1.7
10	1 - OH 2 - m - C ₄	-302.0	-0.23	-2.14	4.60	-0.18	±1.4
11	1 - OH 3 - m - C ₄	-301.3	0.19	-2.84	5.30	0.27	±1.4
12	2 - OH 2 - m - C ₄	-330.8	0.97	-2.72	-3.80	1.48	±1.4
13	2 - OH 3 - m - C ₄	-315.2	-0.97	-6.62	-8.54	-1.01	±1.4
14	1 - OH - C ₆	-315.8	0.00	-0.42	-1.67	0.02	±0.6
15	1 - OH - C ₇	-336.4	0.34	-0.38	-1.97	0.52	±1.0
16	1 - OH - C ₈	-355.5	-0.83	-1.85	-3.77	0.84	±0.8
17	1 - OH 2 - C ₂ - C ₆	-365.3	1.37	-0.53	-4.00	1.71	±2.3
18	1 - OH - C ₉	-376.3	-0.29	-1.61	4.38	-0.18	±1.4
19	1 - OH - C ₁₀	-396.4	-0.45	-2.08	4.67	-0.59	±1.6
20	1 2 - 2OH - C ₂	-387.5	0.80	4.19	3.36	1.19	±1.8
21	1 2 - 2OH - C ₃	-421.3	0.39	-0.22	-0.88	0.60	±3.1
22	1 3 - 2OH - C ₄	-433.2	-0.52	-26.6	-9.88	-0.85	±3.0
23	1 2 3 - 3OH - C ₃	-582.7	-0.63	11.8	10.25	-0.84	±2.3
24	1 2 3 4 - 4OH - C ₄	-775.2	0.12	14.19	14.44	0.96	±2.5

a. m = methyl, C₂ = ethane.

b. Group scheme with old parameters^[18], the errors in this column predicted by the values of the original parameters of the G - S.

c. Group Scheme with new parameters^[11].

d. This scheme.

表 3 两种方法结果比较(误差单位 kJ/mol)

Table 3 The comparison of results obtained by the two schemes

	Regres. S	Prediction comp.			Expt. dev
		G - S	G - S'	T - S	
Parameter number	5	7	7	5	-
R. M. S. dev.	0.63	6.91	5.19	0.81	1.53
Standard dev.	0.71	9.38	6.16	0.92	-
Mean abs. dev.	0.53	3.47	3.76	0.70	1.3
Max abs. dev.	1.37	26.6	14.4	1.71	3.1
Number of abs. dev. less than mean abs. dev. of expt. data	23	13	6	22	12

对现 24 个化合物的预测误差结果对于正一元醇还好,而对于其余醇,特别是多元醇结果很差,以致总的预报结果也较差。其原因也许是对基团间的相互作用未作考虑,另外也许使用有实验数据的多元醇太少所致。

本模型的优点除了区分异构体能力强、预报准确可靠外,更重要的是所用参数少,可推广应用于含多种基团(或杂原子)的化合物,因为多一种基团(或杂原子)只需多加 1 个键能参数,而其它的非键相互作用均可归入诱导极性叠加项和空间效应或氢键等项中。若用其它方法均需大大增加参数使其总数超过系列中已知实验数据的化合物的个数,根本无法回归,这就是基团法和其它键加和法等难以推广到含多种基团的化合物计算的原因。

参 考 文 献

- [1] Cohen N, Benson S W. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 2419
- [2] Benson S W, Cruikshank F R, Golden D M, et al. *Chem. Rev.*, 1969, **69**: 279
- [3] Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**: 6609
- [4] Kier L B, Murray W J, Randic M, et al. *J. Pharm. Sci.*, 1976, **65**: 1226
- [5] Wiener H. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**: 766
- [6] Cao Chenzhong(曹晨忠). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1996, **54**: 533
- [7] Wang Guichang(王贵昌), Pan Yinming(潘荫明), Cai Zunsheng(蔡遵生), et al. *Chemistry*(化学通报), 1997, **6**: 48
- [8] Wang Huayun(王化云), Lu Tianxiong(吕天雄), Xu Lu(许禄), et al. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1990, **48**: 1159
- [9] Ni Caihua(倪才华), Feng Zhiyun(冯志云), Li Liangchao(李良迢). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1998, **56**: 356
- [10] Yang Feng(杨峰), Yan Xiaoci(颜肖慈), Ou Yangli(欧阳礼), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1998, **11**: 221
- [11] Yang Feng(杨峰), Luo Mindao(罗明道), Qu Songsheng(屈松生). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **12**: 747
- [12] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 7764
- [13] Pople J A, Gordon M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**: 4253
- [14] Fliszar S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**: 1068

- [15] Zheng Kangcheng(郑康成), He Feng(何峰), Xu Zhita(许植涛), *et al.* *Acta Physico - Chimica Sinica* (物理化学学报), 1999 , 15 : 698
- [16] Zheng Kangcheng(郑康成), Kuang Daibin(匡代彬), Yun Fengcun(云逢存), *et al.* *Acta Physico - Chimica Sinica* (物理化学学报), 2000 , 16 : 133
- [17] Zheng Kangcheng(郑康成), Zhang Zhongqin(张仲钦), Shen Yong(沈勇), *et al.* *Acta Physico - Chimica* (物理化学学报), 2001 , 17 : 448
- [18] Cox J D , Pilcher G. *Thermochemistry of Organic & Organometallic Compounds* , London and New York : Academic Press , 1970 : 531 , 590 , 592
- [19] Yang Pin(杨频), Gao Xiaohui(高孝恢). *Chemical Bonding and Structure - Property Relations (性能 - 结构 - 化学键)* , Advanced Education Press (高等教育出版社), Beijing (北京), 1987. 494
- [20] Pedley J B , Naylor R D , Kirby S P. *Thermochemical Data of Organic Compounds* , Second Edition. The University Press , Cambridge , 1986 : 116

A New Scheme for Calculating the Standard Enthalpies of Formation of Alkanol Isomers

Zheng Kangcheng* , Liu Xuewen , Zhang Zhongqin , Yun Fengcun
(School of Chemistry and Chemical Engineering , Zhongshan University , Guangzhou 510275)

Abstract On the basis of successfully designing the schemes for calculation of the enthalpies of formation of alkane isomers and polychlorocarbon isomers applying the idea of polarity interference , we now design a new scheme for calculating the enthalpies of formation of polyhydric alcohol isomers. In this scheme , we reasonably suppose the enthalpy of atomization of any isomer to be equal to the sum of three bond enthalpy terms (i. e. , C - C , C - H and C - O - H bond enthalpy terms) and a polarity interference enthalpy term and a hydrogen bond enthalpy term. Fitting such a model to 24 data of enthalpies of atomization of 24 compounds , an estimation formula for their enthalpies of formation has been obtained. In order to test the prediction accuracy , we have designed a predication method in which using the parameters obtained under exclusion of the compound to be predicted at each time , we predict the enthalpy of formation of the compound. According to such a method , the enthalpies of formation for the 24 isomers have been predicted. The average absolute errors from corresponding experimental values , root mean square deviation , and the max absolute errors predicted by this scheme with 5 parameters are not only much less than those predicted by the group scheme with 7 parameters , but also less than the corresponding deviations of experimental data. Compared with other bond additivity schemes for calculation of the enthalpies of formation of compounds , a very important advantage of this new scheme is that its model contains the polarity interference enthalpy and hydrogen bond enthalpy terms well reflecting main non - bonded interaction energies and expressing the structural disparities among different isomers , and greatly reducing parameters.

Key words Standard enthalpy of formation , Alkanol isomer , Polarity alternation , Polarity interference

* To whom correspondence should be addressed , Email : ceszkc@zsu.edu.cn