

1003 - 7713/2001/06 - 0687 - 7

卤代烷第一电离能的自相关拓扑研究

冯长君

(徐州师范大学化学系, 徐州 221006)

摘 要: 基于有机物系统命名法的原子序数(g_i)及其染色序数(g_i')对分子中非氢原子具有优异的选择性,并能反映其所处的化学环境。1 阶原子序数自相关拓扑指数(1G)及其染色指数(${}^1G'$)定义为: ${}^1G = \sum (g_i \cdot g_i)^{-1}$, ${}^1G' = \sum (g_i' \cdot g_i')^{-1}$ 。它们不仅计算简单,而且对烷烃、卤代烷的同分异构体的区分能力优于著名的 Kier 指数(${}^1X^v$)。27 种卤代烷第一电离能(I_p)的递变规律可表征为: $I_p = 7.4545 - 0.7934{}^1G' - 0.7067{}^1G + 1.5514X_p$, 其复相关系数为 0.9982, 优于文献的 0.9976。估算结果较好。

关键词: 原子序数; 自相关拓扑指数; 卤代烷; 电离能; Kier 指数

中图分类号: O627, O6 - 051 文献标识码: A

1 前 言

自 Wiener^[1]以来, 迄今已提出很多种拓扑指数。这些拓扑指数在物质的定量结构—性质/活性相关性(QSPR/QSAR)研究中发挥重要作用^[2~4]。其中以 Randic 提出、Kier 等人进一步发展的连接性指数(mX 、 X^v)^[5,6]应用最为成功。但对自相关拓扑指数的开发与应用的研究较少^[7]。本文根据有机物系统命名法给出分子中每个非氢原子的序数(g_i 、 g_i'), 由此建立原子序数自相关拓扑指数(mG)及其染色指数(${}^mG'$)。用其中的 1G 、 ${}^1G'$ 及卤原子电负性(X_p , Pauling 标度)与 27 种卤代烷第一电离能(I_p)^[8]关联, 得复相关系数(R)为 0.9982。优于曹晨忠等人使用 4 种物理参数与 I_p 的拟合结果^[8], 其三元相关系数为 0.9976。

2 mG 、 ${}^mG'$ 的建立方法

2.1 自相关拓扑指数^[7]

在数学上, 函数 $Y = f(x)$ 的自相关函数定义为:

$$F(t) = \int f(x) \cdot f(x+t) dx \quad (1)$$

如果 $f(x)$ 所描述的是随 x 变化的某种理化性质, 则可认为 $F(t)$ 描述了该种理化性质的分布情况。若将分子的隐氢图作为一拓扑空间, 式(1)可表示为:

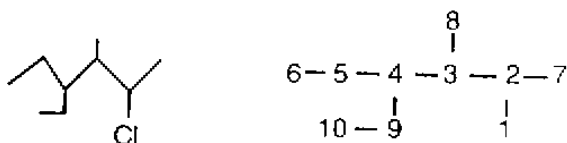
$$F(t) = \sum f(i) \cdot f(j) \quad (2)$$

其中, $F(t)$ 为自相关拓扑指数; i 、 j 为相距路径长度为 t ($t = 0, 1, 2, \dots$) 的两个非氢原子; $f(i)$ 、 $f(j)$ 为 i 、 j 的某种理化性质。

2.2 有机分子中非氢原子的序数

作者已给出烷烃、环烷烃中碳原子序数^[9], 所建立的拓扑指数与其多种物理性质呈现良好

的相关性(一元相关系数 $r > 0.98$)。在此基础上,本文提出卤代烷中非氢原子的编号规则:(1)选取含有卤原子(X)的最长碳链作为主链,其余均为支链(取代基)。(2)对于主链上非氢原子,自卤原子开始,其序数(g_i)依次为:1, 2, 3...。(3)较短的支链中非氢原子先编号,并且,自与主链上非氢原子直链键合的非氢原子开始向外编号;各支链的首尾序数相互衔接。例如 3-甲基-4-乙基-2-氯己烷(A)的隐氢图及非氢原子序数矩阵为:



考虑卤原子与碳原子以及卤原子之间的差异,尚需对非氢原子染色,以示区别。定义染色的原子序数(g'_i)为:

$$g'_i = g_i(n_i - 1), \quad n_i \geq 2 \quad (3)$$

式中, n_i 为原子 i 的电子层数,即 s 价电子的主量子数。由式(3)可见,对 C、F 原子没有染色(若需染色,可引入价电子数),余下的 Cl、Br、I 原子的 g'_i 依次为 1/2、1/3、1/4。

2.3 原子序数自相关拓扑指数

以 g_i^{-1} 或 $(g'_i)^{-1}$ 作为式(2)中的 $f(i)$, 由此建立原子序数自相关拓扑指数(mG)及其染色指数(${}^mG'$):

$$G = \sum (g_i \cdot g_j)^{-1} \quad (4)$$

$$G' = \sum (g'_i \cdot g'_j)^{-1} \quad (5)$$

式中, $m = j - i = 0, 1, 2, \dots$, 称为阶数(相当于 t)。 G 、 G' 均是由 $m + 1$ 个拓扑指数组成的体系。其中 1 阶指数公式为:

$${}^1G = \sum (g_i \cdot g_j)^{-1}, \quad j = i + 1 \quad (6)$$

$${}^1G' = \sum (g'_i \cdot g'_j)^{-1}, \quad j = i + 1 \quad (7)$$

例如 A 分子的 1G :

$$\begin{aligned} {}^1G &= (1 \times 2)^{-1} + (2 \times 7)^{-1} + (2 \times 3)^{-1} + (3 \times 8)^{-1} + (3 \times 4)^{-1} \\ &\quad + (4 \times 5)^{-1} + (5 \times 6)^{-1} + (4 \times 9)^{-1} + (9 \times 10)^{-1} = 0.9853 \end{aligned}$$

不难证明:(1)对于烷烃、氟代烷、醇、醚、胺等: ${}^1G' = {}^1G$; (2)对于氯代烷: ${}^1G' = {}^1G + 0.5$; (3)对于溴代烷: ${}^1G' = {}^1G + 1.0$; (4)对于碘代烷: ${}^1G' = {}^1G + 1.5$ 。因此, A 分子的 ${}^1G' = {}^1G + 0.5 = 1.4853$ 。

3 ${}^1G'$ 、 G 与卤代烷第一电离能的相关性

将文献[8]中 27 种卤代烷第一电离能(I_p)的实验值及其 ${}^1G'$ 、 G 和卤原子的 X_p 列于表 1。用最小二乘法拟合它们的线性方程如下:

$$I_p = 13.1407 - 1.7334 {}^1G' \quad (8)$$

$$n' = 27, \quad r = 0.9840, \quad F = 760.5, \quad s = 0.1510$$

式中, n' 、 r 、 F 、 s 依次为样本数、相关系数、Fischer 检验值、估计标准误差。

$$I_p = 1.5304 + 2.9088 X_p \quad (9)$$

$$n' = 27, \quad r = 0.9746, \quad F = 463.0, \quad s = 0.1895$$

$$I_p = 8.1557 - 1.0276^1 G' + 1.2715 X_p \quad (10)$$

$$n' = 27, R = 0.9946, F = 1093.0, s = 0.0882$$

与式(10)中引入 $^1 G$, 使相关性有较大幅度改善:

$$I_p = 7.4545 - 0.7934^1 G' - 0.7067^1 G + 1.5514 X_p \quad (11)$$

$$n' = 27, R = 0.9982, F = 2166.5, s = 0.0502$$

略优于文献 8 的 0.9976, 但其 s 仅为文献 8 的 78.8%, 下降了 21.2%。按式(11)给出的估算值(表 1 中的计算值)与其实验值非常吻合。

表 1 卤代烷的第一电离能(I_p)与 $^1 G$ 、 $^1 G'$ 、 X_p 、 $^1 X^v$ 的相关性

Table 1 The relationships among the first ionization potentials(I_p), $^1 G$, $^1 G'$, X_p and $^1 X^v$ of haloalkanes

No	Haloalkanes	$^1 G$	$^1 G'$	X_p	$^1 X^v$	I_p/eV		Error
						Exp.	Cal.	
1	CH ₃ F	0.5000	0.5000	3.98	0.3780	12.85	12.88	0.03
2	CH ₃ Cl	0.5000	1.0000	3.16	1.1339	11.30	11.21	-0.09
3	C ₂ H ₅ Cl	0.6667	1.1667	3.16	1.5089	10.97	10.96	-0.01
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	0.7500	1.2500	3.16	2.0089	10.82	10.84	0.02
5	(CH ₃) ₂ CHCl	0.7917	1.2917	3.16	1.8094	10.78	10.77	-0.01
6	CH ₃ (CH ₂) ₃ Cl	0.8000	1.3000	3.16	2.5089	10.67	10.76	0.09
7	CH ₃ CH ₂ CHClCH ₃	0.8500	1.3500	3.16	2.3474	10.65	10.69	0.04
8	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Cl	0.8167	1.3167	3.16	2.3647	10.66	10.74	0.08
9	(CH ₃) ₃ CCl	0.8917	1.3917	3.16	2.0669	10.61	10.62	0.01
10	CH ₃ Br	0.5000	1.5000	2.96	1.9640	10.53	10.50	-0.03
11	C ₂ H ₅ Br	0.6667	1.6667	2.96	2.0958	10.29	10.25	-0.04
12	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	0.7500	1.7500	2.96	2.5958	10.18	10.13	-0.05
13	(CH ₃) ₂ CHBr	0.7917	1.7917	2.96	2.2886	10.075	10.066	-0.009
14	CH ₃ (CH ₂) ₃ Br	0.8000	1.8000	2.96	3.0958	10.125	10.053	-0.072
15	CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃	0.8500	1.8500	2.96	2.8266	9.98	9.98	0.00
16	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Br	0.8167	1.8167	2.96	2.9517	10.09	10.03	-0.06
17	(CH ₃) ₃ CBr	0.8917	1.8917	2.96	2.4820	9.89	9.92	0.03
18	CH ₃ (CH ₂) ₄ Br	0.8333	1.8333	2.96	3.5958	10.10	10.00	-0.10
19	CH ₃ I	0.5000	2.0000	2.66	2.5355	9.54	9.64	0.10
20	C ₂ H ₅ I	0.6667	2.1667	2.66	2.4999	9.33	9.39	0.06
21	CH ₃ CH ₂ CH ₂ I	0.7500	2.2500	2.66	2.9999	9.26	9.27	0.01
22	(CH ₃) ₂ CHI	0.7917	2.2917	2.66	2.6186	9.17	9.20	0.03
23	CH ₃ (CH ₂) ₃ I	0.8000	2.3000	2.66	3.4999	9.21	9.19	-0.02
24	CH ₃ CH ₂ CHICH ₃	0.8500	2.3500	2.66	3.1566	9.09	9.12	0.03
25	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ I	0.8167	2.3167	2.66	3.3558	9.18	9.17	-0.01
26	(CH ₃) ₃ CI	0.8917	2.3917	2.66	2.7677	9.02	9.05	0.03
27	CH ₃ (CH ₂) ₄ I	0.8333	2.3333	2.66	3.9999	9.19	9.14	-0.05

4 结果讨论

4.1 ${}^1G'$ 对卤代烷具有良好的结构选择性

前述的编号规则基本符合有机物系统命名法,而使每个非氢原子的序数(g_i')互不相同。由于有机分子中每个非氢原子所处的化学环境(如原子环境、成键环境、空间位置等)并不会完全相同, g_i' 赋予不同的值加以区别。即 g_i' 具有反映非氢原子所处化学环境的能力。例如 A 分子中有 4 个伯碳原子,其 g_i' 依次为 6、7、8、10;3 个叔碳原子,其 g_i' 依次为 2、3、4。对于伯、仲、叔、季碳原子的 Kier 点价依次为 1、2、3、4,不会随其所处化学环境不同而变。如 A 分子中 3 个叔碳原子的 δ_i^v 均为 3。 g_i' 能够有效地区分非氢原子所处的化学环境,就为 ${}^1G'$ 具有高选择性奠定了科学性基础。

由于式(7)的 $j = i + 1$,可以认为 ${}^1G'$ 也是以邻接矩阵为基础的;并且其计算形式也与 Kier 的 X^v (前者方次为-1,后者方次为-0.5)相似。结合 g_i' 与 δ_i^v 的比较, ${}^1G'$ 应比 X^v 具有更强的结构差异区分能力。例如 A 分子的同分异构体:4-甲基-3-乙基-2-氯己烷的 ${}^1G' = 1.4842$ 。这两个分子的 ${}^1X^v$ 是相同的,均为 4.7067。

4.2 ${}^1G'$ 、 G 蕴含的分子结构信息

在卤原子相同情况下:① ${}^1G'$ 与卤代烷的分子大小正相关。所含碳原子数(N)越多,其分子体积越大。对于直链卤代烷, ${}^1G'$ 随碳原子数增多而呈对数形式递增。例如溴甲烷至溴戊烷的 ${}^1G'$ 与 $\lg N$ 的 r 为 0.9963,而 G' 与 N 或 $(N)^2$ 的 r 只有 0.9501、0.9793。②对于同分异构体, G' 与碳原子支化度(Randic 的 δ_i)正相关。例如伯、仲、叔氯丁烷的 ${}^1G'$ 依次增大。在烷基相同情况下, ${}^1G'$ 按 F、Cl、Br 顺序递增。

由于 1G 不区分杂原子,其蕴含的结构信息与 ${}^1G'$ 的第一种情况相似。另外, G 、 G' 都具有反映分子中化学环境的能力。

4.3 ${}^1G'$ 、 G 及 X_p 揭示了影响卤代烷第一电离能的本质因素

式(11)的相关系数在 0.9982 以上,其平均估算误差仅有 0.0400,比文献[8]的 0.0424 低。并且本文的最大估算误差只有 0.10,而文献[8]则为 0.16。说明本文所建立模型具有较强的稳健性,可用于其它卤代烷 I_p 的预测。这源于:

4.3.1 ${}^1G'$ 、 G 及 X_p 与卤代烷 I_p 的递变趋势 由表 1 可见,在卤原子相同情况下,直链卤代烷的 I_p 随碳原子数增多,呈对数形式递降。例如溴甲烷至溴戊烷的 I_p 与 $\lg N$ 的 r 为-0.9873,其 I_p 与 N 或 $(N)^2$ 的 r 为-0.9246、-0.9618。对于同分异构体, I_p 与碳原子支化度负相关。例如伯、仲、叔氯丁烷的 I_p 依次降低, G (或 ${}^1G'$)与 I_p 的递变方向相佐,因此式(11)中 1G 前的系数小于零。在烷基相同情况下, I_p 按 F、Cl、Br、I 顺序递降。结合 3.2 可得, I_p 与 ${}^1G'$ 的递变趋势相反(但递变程度相近,即随 N 的递变函数形式相近),故式(8)(10)(11)中 ${}^1G'$ 前的系数均为负值。

假定卤代烷的第一级电离首先在卤原子上发生。卤原子对外层电子吸引力(可用 X_p 近似表征)越小,发生电离所需吸收的能量(I_p)越小。在烷基相同情况下, I_p 与 X_p 正相关。故式(9)(11)中 X_p 前的系数都大于零。

4.3.2 ${}^1G'$ 、 G 及 X_p 蕴含影响 I_p 的本质因素 文献[8]的式(7)给出卤代烷的 I_p 与卤原子的 p 价电子能量(E_x)所带正电荷($-q_x$)及其原子极化度(a_x)正相关,而与烷基极化效应(PEI)负相关。该式的 R 为 0.9976,可以认为这些便是影响卤代烷 I_p 的主要因素。笔者将以上因素分别与 ${}^1G'$ 、 G 、 X_p 拟合得:

$$-q_x = 0.4112 - 0.1214^1 G' \quad (12)$$

$$n' = 27, r = 0.9395, F = 188.2, s = 0.0212$$

$$PEI = 0.5221 + 0.9224^1 G \quad (13)$$

$$n' = 27, r = 0.9403, F = 190.9, s = 0.0406$$

$$E_x = -3.2368 + 5.1402 X_p \quad (14)$$

$$n' = 27, r = 0.9989, F = 11558.7, s = 0.0678$$

它们之间的相关系数均在 0.94 以上,呈显著相关。并且 $^1 G'$ 与 $-q_x$ 负相关, $^1 G$ 与 PEI 、 X_p 与 E_x 均为正相关,这与它们在式(8)~(11)中前面系数的符号也是一致的。说明 $^1 G'$ 、 $^1 G$ 、 X_p 中依次蕴含 $-q_x$ 、 PEI 、 E_x 等影响卤代烷 I_p 的本质因素。根据式(8)~(11)的相关系数, $^1 G'$ 、 X_p 较 $^1 G$ 为更重要的影响因素。

对于直链同系物电离能的递变规律已进行了深入研究^[10,11],估算的准确程度较高。本文利用式(11)对直链卤代烷 $H(CH_2)_nX$ 的 I_p 进行预测,并与文献[12,8\ \]方法作了比较(见表2)。与文献[12]相比,本文的预测值偏小,最大相对偏差为1.75%;而文献[8]的估算值偏大,最大相对偏差为0.90%。从氯丁烷的 I_p 为10.67 eV看,文献[8,12]对氯癸烷及氯二十烷 I_p 的估算应是不合理的;从溴戊烷、碘戊烷的 I_p 为10.10、9.19 eV看,本文的相应预测值可能偏小。然而,根据文献[13]公式预测溴癸烷、溴二十烷的 I_p 为9.82、9.65,本文的预测值与此更为接近。四者中谁更符合实际,有待实验结果予以裁定。

表 2 某些直链卤代烷 $H(CH_2)_nX$ 电离能的预测值

Table 2 The predicting values of the first ionization potentials for some straight carbon chain haloalkane molecules $H(CH_2)_nX$

X	n	$^1 G$	$^1 G'$	X_p	I_p^a	I_p^b	I_p^c
Cl	10	0.9091	1.4091	3.16	10.60	10.69	10.76
	20	0.9524	1.4524	3.16	10.53	10.64	10.74
Br	10	0.9091	1.9091	2.96	9.89	10.03	10.09
	20	0.9524	1.9524	2.96	9.82	9.98	10.07
I	10	0.9091	2.4091	2.66	9.03	9.15	9.18
	20	0.9524	2.4524	2.66	8.96	9.12	9.12

a. This is predicted by method of this work.

b. This is predicted by method of Ref[11].

c. This is predicted by method of Ref[8].

4.4 $^1 G'$ 与 $^1 X^v$ 的比较

将表1中27种卤代烷的 I_p 与其 $^1 X^v$ 关联:

$$I_p = 12.4647 - 0.9337^1 X^v \quad (15)$$

$$n' = 27, r = 0.8339, F = 57.1, s = 0.4669$$

按通常评价直线关联程度的标准属于劣级相关($r < 0.85$),其 s 为式(8)的3.1倍。这是因为:(1)对于直链卤代烷,随着碳原子增多, $^1 X^v$ 呈线性递增。即每增一个碳原子 $^1 X^v$ 增大0.5。此与 I_p 递降的函数形式不一致。(2)对于支链卤代烷, $^1 X^v$ 随碳原子支化度增加而减小。此与 I_p 的变化方向相反。

4.5 本文方法所需参数少,计算简单,应用方便

文献 8 的 PEI 值获得需用烷基的极化度、有效介电常数、C-C 键的键长及其键角等物理参数,而且计算较为复杂(如涉及三角函数等)^[14];其 $-q_x$ 值获得也是如此。在以上计算中不可避免地引入计算误差,而使估算的可信程度降低。这就限制了其模型的应用。与文献 8 相比,本文方法所需参数少(几乎不需要查找任何化学数据),计算极其简单,因此应用非常方便。

5 结 论

1. 原子序数(g_i 、 g_i')对烷烃及其衍生物分子中非氢原子实现唯一性表征,尚能很好地反映其所处的化学环境,这源于 g_i 、 g_i' 的确定基本符合有机物系统命名法,具有坚实的科学性基础。
2. G' (或 1G)对烷烃及其衍生物(有机同系物)的分子结构差异具有很强的区分能力。优于 Kier 的 $^1X'$ (或 Randic 的 1X)。
3. 卤代烷的 I_p 与 $^1G'$ 的递变趋势(指方向和程度)具有内在的规律性,所建模型式(11)具有较强的稳健性。
4. 卤代烷的 I_p 属于结构型性质^[13],与碳原子数呈非线性关系(主要为对数关系)。而 $^1X'$ 为加和型指数,与之关联必定失效。本文的 $^1G'$ 属结构型指数,故与 I_p 具有良好的相关性。
5. 用拓扑指数法估算与预测卤代烷第一电离能尚未见报道。

参 考 文 献

- [1] Wiener H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**:17
- [2] Mihalic Z, Trinajstic N. *J. Chem. Educ.*, 1992, **69**:701
- [3] Xu Lu (许禄), Wu Yaping (吴亚平), Hu Changyu (胡昌玉), Li Hua (李华). *Science in China B (中国科学 B)*, 2000, **30**:1
- [4] Feng Changjun (冯长君). *J. Molecular Science (分子科学学报)*, 1999, **15**:223
- [5] Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**:6609
- [6] Kier L B, Hall L H. "Molecular Connectivity in Structure - Activity Analysis", Research Studies Press, Letchworth, 1986
- [7] Wang Peng (王鹏), Su Jiancheng (苏建成), Shan Junjie (单俊杰). *Chemistry (化学通报)*, 1998, **10**:40
- [8] Cao Chenzhong (曹晨忠), Zeng Rongjin (曾荣今), Liu Shengli (刘胜利). *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2000, **13**:288
- [9] Feng Changjun (冯长君). *J. Jiangsu Institute of Petrochemical Technology (江苏石油化工学院学报)*, 1998, **10**(4):24
- [10] Xu Guangxian (徐光宪), Li Lemin (黎乐民). *Science in China B (中国科学 B)*, 1980, **3**:136
- [11] Liu Fengling (刘奉岭), Shi Mingli (石明理), Ning Shiguang (宁世光). *Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报)*, 1994, **15**:57
- [12] Liu Yajun (刘亚军), Zheng Shijun (郑世钧). *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 1998, **56**:223
- [13] Nie Changming (聂长明), Fan Mingfang (范明舫). *Chin. J. Org. Chem. (有机化学)*, 2000, **20**:122
- [14] Cao Chenzhong (曹晨忠). *Chemistry (化学通报)*, 1995, **10**:48

Autocorrelation Topological Research of the First Ionization Potentials for Haloalkanes

Feng Changjun

(Department of Chemistry , Xuzhou Normal University , Xuzhou 221006)

Abstract The atomic ordinal number g_i and its colouring number g_i' based on the systematic nomenclature of organic compound have excellent selectivity for non - hydrogen atom in organic molecules , and mirror its chemical surroundings. The first order autocorrelation topological index 1G and its colouring index ${}^1G'$ of atomic ordinal number are defined as : ${}^1G = \sum (g_i g_j)^{-1}$, ${}^1G' = \sum (g_i' g_j')^{-1}$. 1G and ${}^1G'$ are very easy to be calculated and have good discrimination (better than the famous Kier's index ${}^1X^v$) between isomeric alkanes and haloalkanes. It can be expressed as following equation for the change rule of the first ionizing potential I_p for 27 haloalkanes :

$$I_p = 7.4545 - 0.7934 {}^1G' - 0.7067 {}^1G + 1.5514 X_p , \quad R = 0.9982$$

Where X_p is the electronegativity of halogen atom. This correlativity is surpass than that of the literature. The estimated results by above equation are satisfactory.

Key words Atomic ordinal number , Autocorrelation topological index , Haloalkane , Ionization potential , Kier's index