

链烷烃标准熵的拓扑研究*

沐来龙**, 冯长君

(徐州师范大学化学系, 徐州 221009)

摘要: 根据核磁共振的峰数及 Randic 的碳原子支化度, 提出了碳原子特征值. 基于连接矩阵和碳原子特征值, 建立新的连接指数^mY. 其中的 0 阶连接性指数⁰Y 很容易计算, 且对烷烃异构体有很强的区分能力. 将 157 种气态链烷烃的标准熵与其⁰Y 相关联, $R=0.9985$, 属于优级模型. 与 Randic 指数的⁰χ 及倪才华等提出的信息拓扑指数 I_x 、 I_w 比较, ⁰Y 具有良好的性质相关性与结构选择性.

关键词: 连接性指数; 链烷烃; 标准熵

中图分类号: O641 文献标识码: A

Topological Research of Standard Entropies of Alkanes

Mu Lailong*, Feng Changjun

(Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221009)

Abstract According to the peak numbers of the nuclear magnetic resonance and the Randic embranchment degree of the carbon atom, the carbon atom's characteristic value is derived. A novel connectivity indexes^mY based on the adjacency matrix and the characteristic worth of the carbon atom is constructed. The zeroth-order connectivity indexes⁰Y among the connectivity index^mY are very easy to be calculated and have good discrimination between isomeric alkanes. The zeroth-order connectivity indexes⁰Y of 157 alkanes are calculated and correlated with the standard entropies of the alkanes, and the property is well modeled ($R=0.9985$). It is concluded that the index⁰Y bears good structure selectivity and property relativity compared with Randic's⁰χ and Ni Caihua's topological information index which provides a valid method for predicting the standard entropies of alkanes.

Key words Connectivity index, Alkane, Standard entropies

1 引言

任何物质的理化性质、生物活性都可以通过其分子内部结构予以解释. 为了实现结构与性质之间的定量描述, 必须使分子结构数量化, 这就导致分子拓扑指数应运而生. 拓扑指数是采用图论方法从二维分子图中提取出的表征分子结构特征的不变量^[1,2], 它只涉及分子中原子的种类及排布顺序, 不考虑键级及键角. 以其计算简单、应用方便而在物质构效关系(ASPR/QSAR)研究中发挥重要作用. 迄今已提出 200 余种拓扑指数, 其中最著名的是由分子

的邻接矩阵得到的 Randic 指数(^mχ)^[3]. 笔者受核磁共振峰数的启发, 定义了一个表征烷烃中碳原子所处化学环境的特征变量(q_i), 并在邻接矩阵的基础上, 由 q_i 构建了新的连接性指数^mY, 其中的⁰Y 用于研究链烷烃气态标准熵 $S_m^0(g)$, 获得了比文献方法更好的相关性.

2 ^mY 的建构

Randic 提出碳原子 i 的支化度为:

$$\delta_i = 4 - H_i$$

H_i 为与碳原子 i 直接相连的氢原子数, 基于 δ_i 构建

* 江苏省高校自然科学研究资助项目(02KJB150008). ** 通讯联系人, E-mail: mull@xznu.edu.cn

收稿日期: 2002-04-18; 修回日期: 2002-07-12.

表 1 链烷烃的标准熵 $S_m^{\theta}(g)$ 与 0Y 的相关性Table 1 The relativity of standard entropies of 157 alkanes with 0Y

Compound	0Y	$S_m^{\theta}(g)$		Method 1		Method 2		Compound	0Y	$S_m^{\theta}(g)$		Method 1		Method 2	
		(Exp.)	Cal.	Rel. er	Cal.	Rel. er	(Exp.)			Cal.	Rel. er	Cal.	Rel. er		
2	3.162	229.5	232.5	1.29	232.4	1.26	15	27.408	739.3	739.5	0.03	739.3	0.00		
3	4.950	269.9	269.8	0.02	269.8	0.04	16	29.278	778.3	778.6	0.04	778.4	0.02		
4	6.828	310.1	309.1	0.32	309.0	0.34	17	31.149	817.3	817.7	0.05	817.6	0.03		
2m3	6.224	294.6	296.5	0.64	296.4	0.62	18	33.020	856.2	856.9	0.08	856.7	0.06		
5	8.699	348.9	348.2	0.19	348.2	0.21	19	34.891	895.2	896.0	0.09	895.8	0.07		
2m4	8.184	343.6	337.5	1.78	337.4	1.80	20	36.762	934.1	935.1	0.11	934.9	0.09		
22mm3	6.915	306.4	310.9	1.48	310.9	1.46	22mm8	16.436	511.7	510.1	0.31	509.9	0.34		
6	10.570	388.4	387.4	0.26	387.3	0.29	23mm8	17.143	527.2	524.8	0.45	524.7	0.48		
22mm4	8.975	358.2	354.0	1.17	353.9	1.19	24mm8	17.067	527.2	523.2	0.75	523.1	0.78		
23mm4	9.589	365.8	366.9	0.29	366.8	0.27	25mm8	17.079	527.2	523.5	0.71	523.4	0.73		
2m5	10.045	380.5	376.4	1.08	376.3	1.10	26mm8	17.089	527.2	523.7	0.67	523.6	0.69		
3m5	10.140	379.8	378.4	0.37	378.3	0.40	27mm8	17.004	515.7	521.9	1.21	521.8	1.19		
7	12.441	427.9	426.5	0.33	426.4	0.35	33mm8	16.622	520.8	513.9	1.31	513.8	1.34		
22mm5	10.824	392.9	392.7	0.05	392.6	0.08	34mm8	17.224	530.1	526.5	0.68	526.4	0.70		
23mm5	11.541	414.0	407.7	1.53	407.6	1.55	35mm8	17.152	530.1	525.0	0.96	524.9	0.98		
24mm5	11.379	396.6	404.3	1.94	404.2	1.92	36mm8	17.174	524.3	525.5	0.22	525.4	0.20		
33mm5	11.031	399.7	397.0	0.67	396.9	0.69	44mm8	16.600	520.8	513.5	1.40	513.4	1.42		
3e5	12.091	411.5	419.2	1.87	419.1	1.84	45mm8	17.214	524.3	526.3	0.38	526.2	0.36		
2m6	11.916	419.4	415.5	0.92	415.4	0.95	33ee6	16.984	511.7	521.5	1.93	521.4	1.90		
3m6	12.001	424.1	417.3	1.60	417.2	1.63	34ee6	17.383	515.7	529.9	2.75	529.7	2.73		
223mmm4	10.309	383.3	381.9	0.36	381.8	0.38	33ee2m5	16.574	498.6	512.9	2.87	512.8	2.84		
8	14.312	466.7	465.6	0.23	465.5	0.25	3e22mm6	16.170	504.4	504.5	0.01	504.4	0.01		
22mm6	12.695	431.2	431.8	0.14	431.7	0.12	3e23mm6	16.377	513.5	508.8	0.92	508.7	0.94		
23mm6	13.402	444.0	446.6	0.59	446.5	0.56	3e24mm6	16.826	517.1	518.2	0.21	518.1	0.19		
24mm6	13.335	445.6	445.2	0.09	445.1	0.11	3e25mm6	16.681	514.2	515.2	0.19	515.1	0.16		
25mm6	13.262	439.0	443.7	1.06	443.6	1.04	3e34mm6	16.473	513.5	510.8	0.53	510.7	0.55		
33mm6	12.880	438.1	435.7	0.55	435.6	0.57	4e22mm6	16.049	498.6	502.0	0.66	501.8	0.64		
34mm6	13.492	448.3	448.5	0.04	448.4	0.024	4e23mm6	16.832	514.2	518.3	0.80	518.2	0.78		
3e6	13.952	458.2	458.1	0.02	458.0	0.04	4e24mm6	16.251	507.8	506.2	0.31	506.1	0.34		
3e2m5	13.486	441.1	448.4	1.65	448.3	1.62	4e33mm6	16.362	507.8	508.5	0.14	508.4	0.12		
3e3m5	13.085	432.9	440.0	1.63	439.9	1.61	3e2m7	17.218	527.2	526.4	0.16	526.3	0.18		
2m7	13.787	455.3	454.7	0.14	454.5	0.17	3e3m7	16.804	520.8	517.7	0.58	517.6	0.61		
3m7	13.872	461.6	456.4	1.12	456.3	1.14	3e4m7	17.298	527.2	528.1	0.16	528.0	0.14		
4m7	13.862	453.3	456.2	0.64	456.1	0.62	3e5m7	17.242	527.2	526.9	0.06	526.8	0.08		
223mmm5	12.370	425.2	425.0	0.04	424.9	0.07	4e2m7	17.147	527.2	524.9	0.44	524.8	0.46		
224mmm5	12.142	423.2	420.3	0.70	420.2	0.72	4e3m7	17.298	530.1	528.1	0.38	528.0	0.41		
233mmm5	12.478	431.5	427.3	0.98	427.2	1.00	4e4m7	16.783	520.8	517.3	0.67	517.2	0.69		
234mmm5	12.935	428.1	436.8	2.04	436.7	2.02	5e2m7	17.169	521.5	525.4	0.75	525.3	0.73		

续表 1.

Compound	0Y	$S_m^0(g)$			$S_m^0(g)$			Compound	0Y	$S_m^0(g)$			$S_m^0(g)$		
		(Exp.)	Cal.	Rel. er	Cal.	Rel. er	(Exp.)			Cal.	Rel. er	Cal.	Rel. er		
2233mmmm4	11.292	389.4	402.5	3.36	402.4	3.33	3e8	17.694	534.5	536.4	0.35	536.2	0.33		
9	16.183	505.7	504.8	0.19	504.6	0.21	4e8	17.684	540.2	536.2	0.76	536.0	0.78		
33ee5	15.135	461.5	482.8	4.62	482.7	4.60	3e223mmmm5	15.388	490.7	488.1	0.53	488.0	0.55		
22mm7	14.565	473.1	470.9	0.46	470.8	0.48	3e234mmmm5	15.967	486.3	500.2	2.87	500.1	2.84		
23mm7	15.273	488.6	485.7	0.59	485.6	0.61	4ip7	17.209	521.5	526.2	0.91	526.1	0.89		
24mm7	15.196	488.6	484.1	0.92	484.0	0.94	3ip2m6	16.736	508.4	516.3	1.55	516.2	1.53		
25mm7	15.218	488.6	484.6	0.82	484.5	0.85	2m9	17.529	534.5	532.9	0.29	532.8	0.31		
26mm7	15.133	477.1	482.8	1.20	482.7	1.17	3m9	17.614	540.2	534.7	1.03	534.6	1.05		
33mm7	14.751	482.2	474.8	1.53	474.7	1.55	4m9	17.604	540.2	534.5	1.07	534.4	1.09		
34mm7	15.353	491.5	487.4	0.83	487.3	0.86	5m9	17.604	534.5	534.5	0.00	534.4	0.02		
35mm7	15.291	485.5	486.1	0.12	486.0	0.10	22334mmmmmm5	14.781	472.0	475.4	0.74	475.3	0.72		
44mm7	14.729	476.4	474.4	0.43	474.2	0.45	22344mmmmmm5	14.573	462.8	471.1	1.78	471.0	1.76		
3e7	15.823	495.9	497.2	0.27	497.1	0.25	4p7	17.675	525.3	536.0	2.02	535.8	2.00		
4e7	15.814	495.9	497.0	0.23	496.9	0.21	2233mmmm6	15.191	485.0	484.0	0.20	483.9	0.22		
3e22mm5	14.309	460.1	465.6	1.19	465.5	1.17	2234mmmm6	15.709	494.3	494.8	0.11	494.7	0.09		
3e23mm5	14.528	469.2	470.2	0.20	470.0	0.18	2235mmmm6	15.565	491.4	491.8	0.09	491.7	0.06		
3e24mm5	14.874	469.9	477.4	1.59	477.3	1.57	2244mmmm6	14.938	485.0	478.7	1.29	478.6	1.31		
3e2m6	15.347	488.6	487.3	0.27	487.2	0.29	2245mmmm6	15.498	491.4	490.4	0.20	490.3	0.22		
3e3m6	14.934	482.2	478.6	0.74	478.5	0.76	2255mmmm6	14.819	470.1	476.2	1.31	476.1	1.29		
4e3m6	15.437	488.6	489.2	0.11	489.0	0.09	2334mmmm6	15.866	500.5	498.1	0.48	498.0	0.50		
4e2m6	15.286	482.9	486.0	0.64	485.9	0.62	2335mmmm6	15.645	494.8	493.5	0.25	493.4	0.28		
2m8	15.658	495.9	493.8	0.43	493.7	0.45	2344mmmm6	15.811	500.5	497.0	0.71	496.9	0.73		
3m8	15.743	501.7	495.6	1.22	495.4	1.25	2345mmmm6	16.282	498.3	506.8	1.71	506.7	1.69		
4m8	15.733	501.7	495.4	1.27	495.2	1.29	3344mmmm6	15.392	488.3	488.2	0.02	488.1	0.04		
223mmmm6	14.231	465.9	463.9	0.42	463.8	0.44	223mmmm7	16.102	504.4	503.1	0.27	503.0	0.29		
224mmmm6	14.098	465.8	461.2	1.00	461.1	1.02	224mmmm7	15.959	504.4	500.1	0.86	500.0	0.88		
225mmmm6	14.041	460.1	460.0	0.03	459.9	0.05	225mmmm7	15.997	504.4	500.9	0.70	500.8	0.73		
233mmmm6	14.327	469.2	465.9	0.69	465.8	0.72	226mmmm7	15.911	498.6	499.1	0.08	499.0	0.06		
234mmmm6	14.887	478.5	477.7	0.18	477.5	0.20	233mmmm7	16.197	507.8	505.1	0.53	504.9	0.56		
235mmmm6	14.736	469.9	474.5	0.98	474.4	0.96	234mmmm7	16.748	517.1	516.6	0.10	516.5	0.12		
244mmmm6	14.198	469.2	463.2	1.27	463.1	1.29	235mmmm7	16.692	517.1	515.4	0.33	515.3	0.35		
334mmmm6	14.423	474.9	468.0	1.46	467.8	1.49	236mmmm7	16.619	514.2	513.9	0.07	513.8	0.09		
2233mmmm5	13.342	446.4	445.3	0.24	445.2	0.26	244mmmm7	16.047	507.8	501.9	1.15	501.8	1.18		
2234mmmm5	13.758	452.8	454.0	0.28	453.9	0.25	245mmmm7	16.687	517.1	515.3	0.35	515.2	0.37		
2244mmmm5	12.882	431.5	435.7	0.98	435.6	0.96	246mmmm7	16.530	508.4	512.0	0.70	511.9	0.68		
2334mmmm5	13.921	450.4	457.5	1.57	457.4	1.54	255mmmm7	16.097	507.8	503.0	0.95	502.8	0.97		
10	18.053	544.6	543.9	0.13	543.7	0.16	334mmmm7	16.284	513.5	506.9	1.30	506.8	1.32		
11	19.924	583.6	583.0	0.10	582.9	0.13	335mmmm7	16.154	513.5	504.2	1.83	504.0	1.85		
12	21.795	622.5	622.1	0.06	622.0	0.08	344mmmm7	16.272	513.5	506.6	1.35	506.5	1.37		

续表 1.

Compound	0Y	$S_m^\theta(g)$			Method 1		Method 2		Compound	0Y	$S_m^\theta(g)$			Method 1		Method 2	
		(Exp.)	Cal.	Rel. er	Cal.	Rel. er	(Exp.)	Cal.			Rel. er	Cal.	Rel. er				
13	23.666	661.4	661.3	0.02	661.1	0.05			345mmm7	16.838	517.1	518.5	0.26	518.3	0.24		
14	25.537	700.4	700.4	0.00	700.2	0.03											

* m - methyl ; e - ethyl ; ip - isopropyl ; p - propyl ; 2 - ethane ; 3 - propane ; 3e2m6 - 2-methyl-3-ethyl-hexane.

Cal. - the calculated values , Rel. er. - the relative error.

值越小. 仔细分析 0Y 与分支情况的关系还会发现: 当分支数相同, 0Y 随分支位置不同而不同, 因此, 0Y 能反映链烷烃的分子大小及分支等分子结构信息. 由于 q_i 与碳原子所处的化学环境(相邻碳原子数及相邻碳原子上的氢原子数)有关, 由 q_i 建构的 0Y 便蕴含了碳原子所处化学环境信息. 如 2- β -二甲基己烷、2- β -二甲基己烷、2- β -二甲基己烷、3- β -二甲基己烷的 Randic 的 ${}^0\chi$ 同为 6.569, 它们的 0Y 依次为 13.402、13.335、13.262、13.492. 拓扑指数对分子结构差异的区分能力是衡量其优劣的一个重要标准. 为了定量表征拓扑指数的简并程度, Razinger 提出选择性系数:

$$\alpha(s) = N(\text{val})/N(\text{str})$$

其中, $N(\text{str})$ 为同碳异构体数, $N(\text{val})$ 为拓扑指数可区分的异构体数. 我们计算了 C2 ~ C10 的 157 种链烷烃的 0Y 值, 尚未出现简并, 说明 0Y 指数的惟一性较好, 优于 Randic 的 ${}^0\chi$ 及 ${}^1\chi$.

4.2 0Y 揭示了影响气态链烷烃标准熵的本质因素

熵与体系中粒子的运动状态有关. 其中与体系的状态变化有关的熵称为热熵, 而与体系的状态无关的熵称为构型熵. 因此, 在恒温恒压及不发生相变、化学变化的情况下, 影响不同物质的标准熵的因素实质上是影响构型熵的因素. 本工作的 157 种气态链烷烃的标准熵包含热熵和构型熵. 我们认为, 在温度、压力相同的条件下, 不同(分子)体系的热熵主要受构型熵的影响, 且与构型熵应是同向变化. 因此, 在 298.2 K 及标准压力下各种影响体系构型熵的因素, 也间接影响体系的热熵, 最终影响体系的标准熵.

考察 157 种链烷烃的气态标准熵, 发现影响其 $S_m^\theta(g)$ 的因素(即直接影响构型熵的因素)有三: 其一是链烷烃的分子大小, 碳原子数(N)越大, 其 $S_m^\theta(g)$ 越大, 这与 0Y 的变化方向一致. 其二, 对于同碳数异构体, 主链中碳原子数(N')越小, 使其分子中碳原子的最大支化度(δ_{\max})增大, 且使这些碳原子增多. 与之对应的 $S_m^\theta(g)$ 是随 N' 减小、 δ_{\max} 增大而

降低, 即 $S_m^\theta(g)$ 是与碳原子数支化度负相关. 0Y 与之相同, 因此, $S_m^\theta(g)$ 与 0Y 正相关. 其三, 在取代基及取代基数目相同情况下, 其 $S_m^\theta(g)$ 随取代基之间距离增大而呈现不规则性变化. 与之对应的 0Y 亦是不规则性. 然而这两个不规则性却是基本一致. 例如 2- β -二甲基辛烷、2- β -二甲基辛烷、2- β -二甲基辛烷、2- β -二甲基辛烷、2- β -二甲基辛烷和 2- β -二甲基辛烷的 $S_m^\theta(g)$ 依次为: 511.7、527.2、527.2、527.2、527.2、515.7, 而其 0Y 依次为: 16.436、17.143、17.067、17.079、17.089、17.004. 可见分子的大小、分子的支化程度、取代基的位置及分支之间距离等因素, 都对标准熵 $S_m^\theta(g)$ 有不同程度的影响. 新建的拓扑指数 0Y 又能够较准确表征这些结构信息, 表现出与标准熵变化的一致性. 这与回归方程中 0Y 前的系数为正是吻合的. 式(5)的削减误差比例(R^2)为 99.7%, 说明 0Y 与常数项共同揭示了影响链烷烃 $S_m^\theta(g)$ 的 99.7% 的因素, 仅有不足 0.3% 的随机因素尚未包含. 因此, 可以认为 0Y 较为准确地反映了链烷烃标准熵的递变规律.

Mihalic 等人提出一个好的定量结构与性质相关(QSPR)模型的标准^[6], 应该使 $R > 0.99$. 我们建立的 2 个模型即式(5)、式(6)的 R 均在 0.998 以上, 符合 Mihalic 的 QSPR 模型要求.

4.3 0Y 与 Randic 的 ${}^0\chi$ 及信息拓扑指数的比较

将表 1 中 157 种链烷烃的 Randic 指数 ${}^0\chi$ 与其标准熵关联得一元回归方程:

$$S_m^\theta(g) = 86.290 + 53.655{}^0\chi \quad (7)$$

$$n' = 157, R = 0.9471, R^2 = 0.8970,$$

$$S = 30.108, F = 1349$$

如只对文献[5]中的 85 种烷烃进行回归得方程:

$$S_m^\theta(g) = 74.059 + 56.656{}^0\chi \quad (8)$$

$$n' = 85, R = 0.9710, R^2 = 0.9428,$$

$$S = 29.824, F = 1368$$

比较式(5)、(6)和(7)、(8)发现: Randic 指数 ${}^0\chi$ 虽然与链烷烃的标准熵有一定的相关性, 但远低于我

们提出新的拓扑指数 0Y . 可见本工作构建的拓扑指数 0Y 更能准确地估算与预测链烷烃的标准熵.

文献^[5]使用 Randic 的 ${}^1\chi$ 、Wiener 的 W 及其提出的信息拓扑指数 I_x 、 I_w 分别与 85 种链烷烃的熵进行关联三组非线性方程:

$$S_m^\theta(g) = a^1\chi + bI_x^3 + c$$

$$S_m^\theta(g) = aW + bI_w^2 + c$$

$$S_m^\theta(g) = a^1\chi + bI_x^3 + cW + dI_w^2 + e$$

相关系数依次为 0.9987、0.9884、0.9990, 均低于本工作的相关性 0.9993. 可以认为 I_x 或 I_w 与 $S_m^\theta(g)$ 的相关程度必然低于 0Y . 信息拓扑指数 I_x 、 I_w 通过求和将分子中的每条边对结构的贡献进行归类统计, 来反映分子的部分结构特征, 配合 Randic 的 ${}^1\chi$ 共同决定分子结构. 而我们提出的原子特征 q_i 既包含了碳原子的个性特征又反映了与相邻各个碳原子的连接情况, 因此, 由它构建的 0 阶拓扑指数 0Y 通过求和将分子中的各个原子的特征值进行归类统计, 就能较准确地反映烷烃的分子结构. 另外, 我们的拓扑指数 0Y 与信息拓扑指数 I_x 、 I_w 相比还有计算简单、方便等特点.

5 结 论

1. 根据核磁共振的峰数及 Randic 的碳原子支化度提出碳原子特征值 q_i , 既包含每个碳原子的个性特征, 又能反映各个碳原子的连接情况. 因此, q_i 相对于 δ_i 能够较好地地区分每个碳原子所处的化学环境.

2. 由 q_i 构建的 0Y , 显然其中也包含每个碳原子的个性特征及连接情况. 因此, 0Y 能够较准确地反映链烷烃的分子大小及分支程度等结构信息, 而对链烷烃分子的结构差异具有很强的区分能力.

3. 烷烃的 $S_m^\theta(g)$ 与 0Y 在分子大小、分支程度等方面均同向变化. 根据结构决定性质的规律, 链烷烃的 0Y 与 $S_m^\theta(g)$ 其的显著相关成为必然, 所建的数学模型完全符合 Mihalic 提出的标准.

4. 所建 0Y 与 $S_m^\theta(g)$ 的数学模型具有可接受的总体稳健性, 预测值与实验值非常吻合.

综上所述, 我们所建的连接性指数 0Y 与 Randic 的 ${}^0\chi$ 及 ${}^1\chi$ 相比, 具有良好的结构选择性与性质相关性, 可用于气态链烷烃标准熵的估算与预测.

参 考 文 献

- [1] Feng Changjun (冯长君). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**:66
- [2] Feng Changjun (冯长君). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**:687
- [3] Randic M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**:6609
- [4] Yao Yunbing (姚允斌), Xie Tao (解涛), Gao Yingming (高英敏). *The Handbook of Physical Chemistry* (物理化学手册), Shanghai (上海): Science and Technology Press (科学技术出版社), 1985. 12, 923
- [5] Ni Caihua (倪才华), Feng Zhiyun (冯志云). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1996, **12**:440
- [6] Mihalic Z, Trinajstic N. *J. Chem. Educ.*, 1992, **69**:701