

信息拓扑指数与烷烃分子热力学性质的关系

倪才华 冯致云

(湖北省荆州师范专科学校化学系, 荆沙市 434100)

关键词: 信息拓扑指数, 热力学性质, 烷烃

作为分子结构的粗略近似, 拓扑指数作为结构参数与物质的热力学性质有一定的关系. 自从 Wiener 指数提出以来, 已有百余种拓扑指数问世, 这些指数被广泛用于关联和预测分子的物理化学及生理药理学等方面的性质^[1-3]. 作者曾经分别用某些拓扑指数研究过某些类有机化合物的沸点、密度、折光率等物理化学性质, 得到一些有意义的结果^[4-6]. 本文考虑到, 信息论是描述不同结构的一种有效工具, 分子的拓扑结构实际上是一种信息, 在一定程度上反映了物质的理化性质. 不少化学先师们从不同角度出发, 对分子的结构因素, 例如边 (即化学键) 或点 (即原子) 的类型和数目进行分类和统计, 从而构造出一些拓扑指数. 信息拓扑指数反映了较多结构信息, 因此可期待其与理化性质有较好的相关性. 本文基于对烷烃的 Randic 连通性指数和 Wiener 指数的分析, 分别得到两种信息拓扑指数, 用此类指数作为结构参数, 分别与烷烃的标准生成热、标准焓、标准生成自由能相关联, 得到一系列结果.

1 拓扑指数的定义及求算

1.1 分子连通性及信息拓扑指数

1975 年, Randic 曾提出分子连通性指数^[3], 定义为

$$X = \sum_{i=1}^k (p_i \times q_i)^{-1/2} \quad (1)$$

X 为分子的一阶连通性指数, p_i, q_i 分别是分子图中第 i 边上两顶点的度. k 为边的数目. 例如 2, 3- 二甲基戊烷, 连通性指数为

$$X = 3 \times (1 \times 3)^{-1/2} + (3 \times 3)^{-1/2} + (2 \times 3)^{-1/2} + (1 \times 2)^{-1/2} = 3.1807$$

若将 Randic 指数 X 作为集合, 按不同边指数 X_i 进行分类, 则可得到 X 数值的一种分解. $C_{1-2}, C_{2-5}, C_{3-7}$ 有相同的边指数 $X_1 = (1 \times 3)^{-1/2} = 0.5774$, $C_{2-3}, C_{3-4}, C_{4-5}$ 的边指数分别为 $X_2 = (3 \times 3)^{-1/2} = 0.3333$, $X_3 = (3 \times 2)^{-1/2} = 0.4082$, $X_4 = (2 \times 1)^{-1/2} = 0.7071$. 定义信息拓扑指数为

$$I_x = - \sum C_i \times (X_i/X) \log_2(X_i/X) \quad (2)$$

1995-08-14 收到初稿, 1995-10-09 收到修改稿.

C_i 为具有边指数为 X_i 的数目, $X = \sum C_i \times X_i$

1.2 Wiener 指数及其信息拓扑指数

基于对 Wiener 指数的分析构造了另一类信息拓扑指数. Wiener 指数定义为

$$W = 1/2 \sum d_{ij} \quad (3)$$

d_{ij} 为距离矩阵元. 如上述烷烃, $W=46$, 并定义

$$I_w = \sum k_i \times (d_i/W) \log_2(d_i/W) \quad (4)$$

I_w 是信息拓扑指数, k_i 为具有长度为 d_i 的边数目. $W = \sum k_i \times d_i$

2 与热力学性质的相关性

根据式 (1)-(4), 分别求算 C_2 至 C_9 的 74 个烷烃支链异构体, C_{10} 至 C_{20} 的 11 个直链型烷烃分子的拓扑指数及信息拓扑指数, 并分别与上述分子的气态 (液态) 标准生成热 $\Delta_f H_{298}^\ominus(g)$ ($\Delta_f H_{298}^\ominus(l)$), 气态 (液态) 标准熵 $S_{298}^\ominus(g)$ ($S_{298}^\ominus(l)$), 气态 (液态) 标准生成自由能 $\Delta_f G_{298}^\ominus(g)$ ($\Delta_f G_{298}^\ominus(l)$) 相关联, 用计算机进行回归分析.

2.1 与熵的关联性

考虑到信息拓扑指数与熵有类似的表达式, 因此首先研究了 $S_{298}^\ominus(g)$ 与 X 、 I_x 和 W 、 I_w 的关系, 结果见表 1. 通过用不同方次的参数作回归变量进行比较, 发现用 X 、 I_x^3 或 W 、 I_w^2 分别作变量, 结果较好.

表 1 不同参数与 $S_{298}^\ominus(g)$ 的回归结果
Table 1 The regressive results for $S_{298}^\ominus(g)$ using different parameters

| Parameters | r | d | Parameters | r | d |
|------------|----------|------|------------|---------|------|
| X^2, I_x | 0.993 60 | 10.7 | W^2, I_w | 0.960 5 | 24.2 |
| X, I_x | 0.998 56 | 4.6 | W, I_w | 0.983 8 | 16.9 |
| X, I_x^2 | 0.998 62 | 4.4 | W, I_w^2 | 0.988 4 | 15.4 |
| X, I_x^3 | 0.998 70 | 4.2 | W, I_w^3 | 0.987 0 | 16.0 |
| X, I_x^4 | 0.998 56 | 4.6 | W, I_w^4 | 0.982 7 | 23.3 |

r : Coefficient of relativity, d : Average deviation ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

2.2 与其它热力学性质的相关性

为了验证拓扑指数的普适性, 本文还研究了其它热力学性质与拓扑指数的相关性. 设热力学性质的表达式分别为

$$P = aX + bI_x^3 + c \quad (5)$$

$$P' = aW + bI_w^2 + c \quad (6)$$

用已知数据^[7]作回归分析, 得到一系列计算烷烃热力学性质的公式, 结果见表 2, 两类拓扑指数和信息拓扑指数与烷烃分子的六种热力学性质都有不同程度的良好相关性.

如果用 X 、 I_x 、 W 、 I_w 四参数一起分别与 $\Delta_f H_{298}^\ominus(g)$ 、 $S_{298}^\ominus(g)$ 、 $\Delta_f G_{298}^\ominus(g)$ 关联, 得到三个更为准确的计算热力学性质的公式

$$\Delta_f H_{298}^\ominus(g) = 17.677X - 8.176I_x^2 - 0.095W - 4.846I_w^2 - 109.32 \quad (7)$$

表 2 拓扑指数与不同热力学性质的关联结果

Table 2 The regressive results for different thermodynamic properties using topological indices

| | $P = aX + bI_x^3 + c$ (or $P' = aW + bI_w^2 + c$) | | | | |
|--------------------------------------|--|----------------|-----------------|------------------|-----------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>r</i> | <i>d</i> |
| $\Delta_f H_{298}^\ominus(\text{g})$ | 13.00(-0.052 7) ^{a)} | -5.791(-5.544) | -139.91(-94.77) | 0.988 6(0.994 2) | 5.3(4.6) |
| $S_{298}^\ominus(\text{g})$ | 91.67(0.196 2) | -1.472(8.937) | 138.61(237.86) | 0.998 7(0.988 4) | 4.2(15.4) |
| $\Delta_f G_{298}^\ominus(\text{g})$ | -0.055(0.023 4) | 1.879(2.372) | -24.73(-36.74) | 0.983 9(0.988 3) | 3.7(3.3) |
| $\Delta_f H_{298}^\ominus(\text{l})$ | 17.175(-0.082 8) | -7.335(-6.59) | -160.46(-107.4) | 0.997 3(0.994 7) | 3.6(4.6) |
| $S_{298}^\ominus(\text{l})$ | 91.880(0.141 4) | -2.951(8.012) | 67.15(164.51) | 0.998 1(0.990 8) | 4.1(13.5) |
| $\Delta_f G_{298}^\ominus(\text{l})$ | -0.605(0.007 5) | 1.246(1.920) | -18.79(-30.88) | 0.986 0(0.990 0) | 2.7(2.4) |

a) These are values of properties P' in the parentheses.

r: Coefficient of relativity, d: Average deviation, the units see Table 3.

$$S_{298}^\ominus(\text{g}) = 87.606X + 2.091I_x^3 + 0.0131W - 0.665I_w^3 + 143.51 \quad (8)$$

$$\Delta_f G_{298}^\ominus(\text{g}) = 20.320X^{1/2} - 1.457I_x^3 - 0.950W^{1/2} + 0.651I_w^3 - 49.767 \quad (9)$$

对于三种性质的回归及重新计算, 得相关系数分别为 0.995 3, 0.999 0, 0.991 4, 平均偏差分别为 3.78 kJ·mol⁻¹, 3.79 J·mol⁻¹·K⁻¹, 2.6 kJ·mol⁻¹. 具体计算结果见表 3.

3 分析与讨论

从回归系数和计算结果来看, 烷烃的几种热力学性质与本文拓扑指数均有良好的相关性, 绝大多数分子的计算值与实验值较为接近, 少数有一定的偏差. 除方法本身原因外, 也可能是某些实验数据的偶然性所致. 下面简略探讨热力学性质与拓扑指数的内部联系.

先以标准熵为例. 宏观上, 熵是一种容量性质, 具有加和性. 它通过关系式 $S = k \ln \Omega$ 与微观状态数 Ω 发生联系. 这种微观状态数取决于体系的质点数目及其内能分布. 当质点数目一定时, 就只与质点的内能分布有关. 在一定的条件下, 这种分布完全由分子的结构所决定. 烷烃分子没有不饱和键, 不含杂原子, 无氢键和顺反异构等, 因此其次极结构因素可排除或忽略. 在描述它们的结构时, 只要考虑其 C-C 键的多少及其类型, 即用拓扑指数就足以给出分子结构的主要信息. 本文 (2) 式的信息拓扑指数中, X_i 对边的类型作了很好的区分; X_i/X 是一种几率, 是某一条边指数 X_i 占整个拓扑指数 X 中的份额, $C_i(X_i/X)$ 相当于权重, (2) 式中的某一项 $C_i(X_i/X) \log_2(X_i/X)$ 反映了边指数为 X_i 的各边对结构的一种贡献. 通过求和, 将分子中的每条边对结构的贡献都进行了归类统计. 由此得到的信息拓扑指数比较全面准确地反映了烷烃的分子结构, 将它们与烷烃分子的熵相关联, 应该是可靠的.

标准生成热和标准生成自由能也是热力学容量性质, 也可作如上分析. 例如标准生成热, 影响其变化的主要涉及 C-C 键的数量及其每种键的键能, 这类键的键能差别也可由边指数 X_i 很好区分, 键的类型及数量两类因素都在信息拓扑指数中得到描述.

信息拓扑指数的 (4) 式与 (2) 式有相同的形式, 不同的是结构因素的分类. (2) 式是以两端的度 (即点价) 不同来区别各边的, 而 d_i 是以边的长短不同来分类的. 然而由此得到的信息拓

表 3 烷烃分子三种热力学性质的计算值与实验值比较

Table 3 The calculated and experimental values of the three thermodynamic properties of alkanes

| No | Molecules ^{a)} | $-\Delta_f H_{298}^\ominus(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | $S_{298}^\ominus(\text{g})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | | $\Delta_f G_{298}^\ominus(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | |
|----|-------------------------|---|-------|--|-------|--|-------|
| | | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. |
| 1 | 2 | 84.7 | 91.7 | 229.5 | 231.1 | -32.9 | -30.4 |
| 2 | 3 | 103.8 | 103.8 | 269.9 | 267.3 | -23.5 | -26.8 |
| 3 | 4 | 126.1 | 125.5 | 310.1 | 309.6 | -17.2 | -20.7 |
| 4 | 2M3 | 134.5 | 130.5 | 294.6 | 293.3 | -20.9 | -21.5 |
| 5 | 5 | 146.4 | 148.5 | 348.9 | 350.7 | -8.4 | -13.5 |
| 6 | 2M4 | 154.5 | 152.8 | 343.6 | 337.3 | -14.8 | -13.4 |
| 7 | 22MM3 | 165.9 | 159.4 | 306.4 | 312.8 | -15.2 | -14.1 |
| 8 | 6 | 167.2 | 170.9 | 388.4 | 390.9 | -0.3 | -5.3 |
| 9 | 22MM4 | 185.6 | 179.4 | 358.2 | 356.8 | -9.6 | -4.1 |
| 10 | 23MM4 | 177.8 | 177.9 | 365.8 | 364.5 | -4.1 | -4.1 |
| 11 | 2M5 | 174.3 | 174.4 | 380.5 | 377.2 | -5.0 | -4.9 |
| 12 | 3M5 | 171.6 | 173.6 | 379.8 | 379.4 | -2.1 | -3.6 |
| 13 | 7 | 187.8 | 192.3 | 427.9 | 430.4 | 7.9 | 3.3 |
| 14 | 22MM5 | 206.1 | 200.1 | 392.9 | 396.5 | 0.1 | 4.6 |
| 15 | 23MM5 | 199.2 | 197.9 | 414.0 | 406.1 | 0.7 | 6.0 |
| 16 | 24MM5 | 202.0 | 199.9 | 396.6 | 402.2 | 3.1 | 5.1 |
| 17 | 23MM5 | 201.5 | 198.8 | 399.7 | 399.7 | 2.6 | 6.7 |
| 18 | 3E5 | 189.7 | 194.3 | 411.5 | 420.5 | 11.0 | 6.8 |
| 19 | 2M6 | 194.9 | 195.5 | 419.9 | 416.8 | 3.2 | 3.6 |
| 20 | 3M6 | 192.3 | 194.8 | 424.1 | 418.7 | 4.6 | 5.1 |
| 21 | 223MMM4 | 204.8 | 194.2 | 383.3 | 375.6 | 4.3 | 11.9 |
| 22 | 8 | 208.4 | 212.7 | 466.7 | 469.4 | 16.4 | 12.2 |
| 23 | 22MM6 | 224.7 | 219.8 | 431.2 | 435.8 | 10.7 | 13.4 |
| 24 | 23MM6 | 213.9 | 217.9 | 444.0 | 445.0 | 17.7 | 15.1 |
| 25 | 24MM6 | 219.4 | 218.3 | 445.6 | 444.1 | 11.7 | 14.6 |
| 26 | 25MM6 | 222.6 | 219.1 | 439.0 | 442.4 | 10.5 | 12.8 |
| 27 | 33MM6 | 220.1 | 218.7 | 438.1 | 438.7 | 13.3 | 15.9 |
| 28 | 34MM6 | 213.0 | 217.0 | 448.3 | 447.1 | 17.3 | 16.5 |
| 29 | 3E6 | 210.9 | 214.5 | 458.2 | 459.6 | 16.5 | 16.2 |
| 30 | 3E2M5 | 211.2 | 217.6 | 441.1 | 446.7 | 21.2 | 16.9 |
| 31 | 3E3M5 | 256.8 | 217.2 | 433.0 | 442.1 | 19.9 | 17.9 |
| 32 | 2M7 | 215.5 | 215.7 | 455.3 | 455.9 | 12.7 | 12.4 |
| 33 | 3M7 | 212.6 | 214.9 | 461.6 | 457.8 | 13.7 | 14.0 |
| 34 | 4M7 | 212.1 | 215.1 | 453.3 | 457.5 | 16.7 | 14.4 |
| 35 | 223MMM5 | 220.1 | 222.1 | 425.2 | 425.5 | 17.1 | 16.3 |
| 36 | 224MMM5 | 224.1 | 223.7 | 423.2 | 422.0 | 13.1 | 14.1 |
| 37 | 233MMM5 | 216.4 | 221.6 | 431.5 | 426.7 | 18.9 | 17.2 |
| 38 | 234MMM5 | 217.4 | 221.0 | 428.1 | 432.5 | 18.9 | 16.1 |
| 39 | 2233MMMM4 | 225.9 | 227.8 | 389.4 | 404.4 | 22.0 | 16.3 |
| 40 | 9 | 229.0 | 232.5 | 505.6 | 508.2 | 24.8 | 21.2 |
| 41 | 33EE5 | 233.0 | 235.3 | 461.5 | 483.3 | 35.1 | 30.2 |
| 42 | 22MM7 | 246.8 | 238.9 | 473.1 | 474.9 | 16.7 | 22.2 |
| 43 | 23MM7 | 235.6 | 236.9 | 488.6 | 484.7 | 23.3 | 24.0 |
| 44 | 24MM7 | 240.5 | 237.6 | 438.6 | 482.7 | 18.5 | 23.9 |
| 45 | 25MM7 | 240.5 | 237.3 | 488.6 | 483.1 | 18.5 | 23.4 |
| 46 | 26MM7 | 243.4 | 238.2 | 477.1 | 481.4 | 19.0 | 21.7 |
| 47 | 33MM7 | 241.6 | 237.6 | 482.2 | 477.7 | 19.3 | 24.9 |
| 48 | 34MM7 | 232.8 | 236.1 | 491.5 | 485.7 | 25.3 | 25.8 |
| 49 | 35MM7 | 237.6 | 236.5 | 485.8 | 484.8 | 22.2 | 25.2 |
| 50 | 44MM7 | 241.6 | 237.9 | 476.4 | 477.1 | 21.0 | 25.5 |

续表 3 (Table 3 Cont.)

| No | Molecules ^{a)} | $-\Delta_f H_{298}^\ominus(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | $S_{298}^\ominus(\text{g})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | | $\Delta_f G_{298}^\ominus(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | |
|----|-------------------------|---|-------|--|-------|--|-------|
| | | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. |
| 51 | 3E7 | 230.5 | 233.8 | 495.9 | 497.7 | 26.3 | 25.3 |
| 52 | 4E7 | 230.5 | 234.2 | 495.9 | 497.4 | 26.3 | 26.0 |
| 53 | 3E22MM5 | 238.2 | 240.4 | 460.1 | 465.5 | 29.1 | 27.7 |
| 54 | 3E23MM5 | 233.6 | 238.9 | 469.2 | 467.9 | 31.2 | 29.3 |
| 55 | 3E24MM5 | 235.1 | 243.1 | 469.9 | 454.4 | 29.5 | 26.6 |
| 56 | 3E2M6 | 232.8 | 236.7 | 488.6 | 484.9 | 26.2 | 26.7 |
| 57 | 3E3M6 | 236.3 | 236.5 | 482.2 | 480.2 | 24.6 | 27.8 |
| 58 | 4E3M6 | 229.9 | 235.6 | 488.6 | 487.0 | 29.1 | 27.8 |
| 59 | 4E2M6 | 237.6 | 237.0 | 482.9 | 484.1 | 23.1 | 25.9 |
| 60 | 2M8 | 233.3 | 238.2 | 495.9 | 480.0 | 20.6 | 20.6 |
| 61 | 3M8 | 233.3 | 234.3 | 501.7 | 496.7 | 21.7 | 22.9 |
| 62 | 4M8 | 241.2 | 234.5 | 501.7 | 496.2 | 21.7 | 23.5 |
| 63 | 223MMM6 | 243.2 | 240.8 | 465.8 | 464.4 | 24.5 | 25.4 |
| 64 | 224MMM6 | 254.0 | 241.5 | 465.8 | 462.7 | 22.5 | 24.6 |
| 65 | 225MMM6 | 238.8 | 242.4 | 460.1 | 461.3 | 13.4 | 22.7 |
| 66 | 233MMM6 | 235.1 | 240.4 | 469.2 | 465.4 | 25.9 | 26.4 |
| 67 | 234MMM6 | 242.8 | 238.9 | 478.5 | 473.1 | 26.9 | 26.7 |
| 68 | 235MMM6 | 240.8 | 237.3 | 469.9 | 484.9 | 21.8 | 25.5 |
| 69 | 244MMM6 | 235.9 | 241.1 | 469.2 | 463.8 | 23.9 | 25.6 |
| 70 | 334MMM6 | 237.2 | 239.4 | 474.9 | 467.4 | 27.1 | 27.9 |
| 71 | 2233MMMM5 | 237.2 | 244.5 | 446.4 | 446.3 | 34.3 | 27.8 |
| 72 | 2234MMMM5 | 237.0 | 244.0 | 452.8 | 451.7 | 32.6 | 26.5 |
| 73 | 2244MMMM5 | 242.0 | 247.2 | 431.5 | 440.9 | 34.0 | 24.1 |
| 74 | 2334MMMM5 | 236.2 | 242.0 | 450.4 | 452.1 | 34.1 | 28.7 |
| 75 | 10 | 249.7 | 249.7 | 544.6 | 546.7 | 33.2 | 30.4 |
| 76 | 11 | 270.2 | 270.8 | 583.6 | 585.1 | 41.6 | 39.5 |
| 77 | 12 | 290.9 | 289.8 | 622.5 | 623.5 | 50.0 | 48.6 |
| 78 | 13 | 311.5 | 309.0 | 661.4 | 661.9 | 58.4 | 57.6 |
| 79 | 14 | 332.1 | 328.4 | 700.4 | 700.4 | 66.8 | 66.5 |
| 80 | 15 | 352.7 | 348.4 | 739.3 | 739.1 | 75.2 | 75.2 |
| 81 | 16 | 373.3 | 369.1 | 778.3 | 777.8 | 83.7 | 83.9 |
| 82 | 17 | 393.9 | 390.7 | 817.3 | 816.8 | 92.1 | 92.3 |
| 83 | 18 | 414.6 | 413.2 | 856.2 | 856.0 | 100.5 | 100.6 |
| 84 | 19 | 435.1 | 436.8 | 895.2 | 895.4 | 108.9 | 108.8 |
| 85 | 20 | 455.8 | 461.7 | 934.1 | 935.0 | 117.3 | 116.8 |

a) M methyl, E: ethyl, 3E2M5: 3-ethyl-2-methyl-pentane.

续指数, (4) 式比 (2) 式出现较多的简并, 即对异构体的区分性略差. 这也可解释为什么用 I_w 与热力学性质相关联, 结果不如用 I_x 满意.

关于烷烃的热力学性质与分子结构的理论研究, 前人已作过不少工作. 例如 Franklin 曾作过计算烷烃生成焓和生成自由能的研究^[8], 所用方法是将分子中的甲基、亚甲基、次甲基等基团对热力学性质的贡献值进行统计加和, 但各基团的贡献值求算比较复杂.

本文用信息拓扑指数与烷烃的六种热力学性质相关联, 方法简便, 所用参数较少, 计算容易, 有一定的物理意义, 而且得到的结果比较准确可靠. 该方法可用于烷烃热力学性质的粗略估算, 在物质的结构与性能研究中有一定的意义. 但拓扑指数对分子结构的描述只是一种近似, 它对性质计算的精确性有待进一步提高, 拓扑指数与各性质之间在理论上的联系也有待进一步探讨.

参 考 文 献

- 1 Wiener H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**:17
- 2 Hosoya H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**:2332
- 3 Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**:6609
- 4 倪才华, 杜彦明, 张新祥. 化学通报, 1988, (3): 39
- 5 倪才华, 梅 平. 新疆大学学报, 1990, 7(1): 55
- 6 倪才华. 原子与分子物理学报, 1995, 12(2): 213
- 7 姚允斌等. 物理化学手册, 上海: 上海科技出版社, 1985
- 8 Franklin J L. *Ind. Engi. Chem.*, 1949, **41**(5): 1071

Studies on the Correlations between Information Indices and the Thermodynamic Properties of Alkanes

Ni Cailua Feng Zhiyun

(Department of Chemistry, Jingzhou Teachers' College, Jingsha City 434100)

Abstract Two topological information indices were constructed based on Randic and Wiener indices, and the values of topological information indices for 85 alkanes were calculated. The thermodynamic properties such as the standard enthalpies of formation, the standard entropies and the standard free energies of formation for these alkanes were also correlated with these topological and information indices. It is found that the thermodynamic properties calculated for both gaseous and liquid states of the 85 alkanes are in excellent agreement with the experimental values through the regression analysis.

Keywords: Topological information index, Thermodynamic property, Alkane