

# 烷烃衍生物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, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 文中定义烷烃衍生物分子中非氢原子的染色序数( $f_i$ ), 它对于非氢原子具有优异的选择性。由  $f_i$  建构 1 阶染色序数自相关拓扑指数( ${}^1F$ )的定义式为: ${}^1F = [(1+k)^{-0.25} \cdot (f_i \cdot f_j)^{-1}]^{0.5}$ , 它对烷烃衍生物分子具有良好的结构选择性。32 种脂肪族胺、醇、醚、硫醇、硫醚类化合物的第一电离能( $I_p$ , eV)与  ${}^1F$  及 O, N, S 原子的电负性( $X_{PL}$ )的关系式为: $I_p = 13.0264 - 3.8208 {}^1F + 0.1773 X_{PL}$ ,  $R = 0.9929$ 。令人满意的 27 种卤代烷(F, Cl, Br, I)的关系式为: $I_p = 8.2727 - 2.6406 {}^1F + 1.5168 X_{PL}$ ,  $R = 0.9979$ 。这两个模型较好地揭示了烷烃衍生物第一电离能的递变规律。经 Jackknife 法检验, 具有模型稳健性, 并对 23 种烷烃衍生物  $I_p$  估算, 显示良好的预测能力。因此, 文中为烷烃衍生物第一电离能的预测提供一种有效方法。上述 59 种烷烃衍生物物的  $I_p$  与  ${}^1F$  的相关系数为 0.9791, 明显优于著名的 Kier 指数( ${}^1X^v$ ) (其  $R$  仅为 0.4190)。结果表明, 所建定量结构-性质相关(QSPR)模型的相关性高、稳健性好、预测能力强。

**关键词:** 原子染色序数; 染色系数; 自相关拓扑指数; 烷烃衍生物; 第一电离能

**中图分类号:** O605.1; O625.1

对于有机分子的第一电离能( $I_p$ ), 人们已提出多种估算方法, 如量子化学方法、极化效应指数法<sup>[1-2]</sup>等。但存在计算复杂工作量大、估算准确率低、适用范围窄等局限。本文定义单取代烷烃衍生物分子(隐氢分子式:  $R_dL$ , 其中  $R$  为隐氢的烷基, 可以互不同的,  $d$  为烷基数)中每个非氢原子的染色序数( $f_i$ ), 由此建立新的自相关拓扑指数( ${}^mF$ )。其中的 1 阶指数( ${}^1F$ )不仅对烷烃衍生物分子的结构差异具有很强的区分能力, 而且同杂原子(即非氢非碳原子,  $L$ )的电负性( $X_{PL}$ , Pauling 标度)与文献[1]的 32 种脂肪族胺、醇、醚的  $I_p$  关联, 再与文献[2]的 27 种卤代烷的  $I_p$  关联, 都获得优于文献的良好相关性。利用所建模型对 23 种烷烃衍生物  $I_p$ <sup>[3]</sup>估算, 显示良好的预测能力。将  ${}^1F$ 、 $X_{PL}$  与这 59 种烷烃衍生物物的  $I_p$  关联, 相关因数为 0.98。按通常评价直线方程关联程度的标准<sup>[4]</sup>, 属优级相关。

## 1 染色序数自相关拓扑指数的建立

拓扑指数是化学图的某种特征的不变量, 可以

不同程度地反映分子的大小、形状及分支等结构特征, 籍以进行物质的定量结构-性质/活性相关性(QSPR/QSAR)研究<sup>[5-6]</sup>。目前最为广泛使用的是由 Randic<sup>[7]</sup>提出、经 Kier<sup>[8]</sup>等人进一步完善的连接性指数( ${}^mX^v$ ), 而对自相关拓扑指数的开发与应用的研究较少<sup>[9]</sup>。若将分子的隐氢图作为一拓扑空间, 自相关拓扑指数可表示为

$$F(t) = f(i) \cdot f(j) \quad (1)$$

式中:  $i, j$  为相距边(化学键)数为  $t$  ( $=0, 1, 2, \dots$ ) 的两个非氢原子,  $f(i), f(j)$  为其某种结构特征函数或某种理化性质函数。

作者曾建立烷烃、环烷烃的碳原子序数拓扑指数, 并与其多种理化性质呈现显著相关<sup>[10]</sup>。在文献[10]基础上, 建议单取代烷烃衍生物( $R_dL$ )分子中非氢原子的编号规则如下: 将  $R_dL$  看作以杂原子  $L$  为圆心的由若干个同心圆环组成, 每个同心圆环上的碳原子与  $L$  相距的边数(即单键数, 以  $k$  表示,  $k=1, 2, 3, \dots$ ) 均相同。按边数可分为第 1, 2, 3, ... 等同心圆环。以  $L$  为始点, 其序数  $f_i=1$ 。然后由近及远, 先编第一圆环上碳原子, 再编第二、三等圆环上碳原子。即离  $L$  越近的碳原子, 其序数  $f_i$  越小。对于同一个的同心圆周上的碳原子, 将处于较长碳链上的碳原子优先编号。在, 均相同情况下, 各支链上的碳原子交替编号。此编号规则

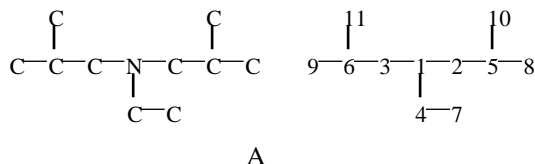
收稿日期: 2004-07-16

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(02 KJB150008)

作者简介: 男, 1954 年生, 教授

E-mail: Fengcjxznz @xznz. edu. cn

表面上看,对于同一分子中所处位置完全相同的若干个碳原子的编号,存在随意性。这并不影响其拓扑指数值的唯一性。例如乙基二异丁基胺(A)的同心圆环隐氢图及  $f_i$  矩阵为



由 A 的同心圆环图可见,与氮原子直接相连的 3 个碳原子构成第一圆环:两个异丁基中的碳及一个乙基中碳。按规则,可定其序数为 2,3 及 4。对于第 2,3 圆环上碳原子的序数便随之而定。为了区分杂原子与碳原子及不同杂原子之间的差别,需对它们予以染色,形成原子的染色序数( $f_i$ ), $f_i$  与  $f_i$  的关系式为

$$f_i = f_i \cdot X_i \quad (2)$$

式(2)中的  $X_i$  为原子  $i$  的染色因数,定义为

$$X_i = (m_e \cdot x_{pe} / m_i \cdot x_{pi})^i \cdot (t_e / t_i)^i \cdot (n_i - 1)^i \quad (3)$$

$$i = 1 / t_i, \quad i = 2 t_i, \quad i = - (n_i - 2)^{0.2}$$

式中  $n_i, m_i, t_i, x_{pi}$  依次为  $i$  原子的电子层数( $s$  价电子的主量子数)、价电子数、自旋平行的单电子数、Pauling 电负性,  $m_e, t_e, x_{pe}$  为碳原子的相应值。如溴原子的  $n, m, t, x_p$  依次为 4, 7, 1, 2.96, 碳原子的  $m, t, x_p$  为 4, 2, 2.55, 代入式(3)得  $X_{Br} = 0.55745$ 。对于 O, S, N, F, Cl, I 的  $X_i$  依次为 0.70298, 0.40587, 0.31881, 1.16447, 0.92224, 0.38965。

由于 L 的  $f_L = 1$ , 其  $f_L = X_L$ ; 对于碳原子, 据(3)式得,  $X_c = 1$ , 即  $f_{ci} = f_{ci}$ 。因此, 对于 A 分子的  $f_i$  矩阵, 只需将  $f_i$  矩阵中的“1”改为“0.31881”即可。

作者以  $f_i^{-1}$  代替式(1)中的  $f(i)$ , 并引入分子中 C—L 键数( $k$ )的影响, 定义染色序数自相关拓扑指数( ${}^m F$ )为

$${}^m F = [ (1 + k) \cdot (f_i \cdot f_j)^{-1} ]^{0.5}, j - i = m, \\ = 0.25 ( - 1 )^m \quad (4)$$

式中的  $m$  为阶数,  $m = 0, 1, 2, \dots$ ; 对于 0 阶项、1 阶项的计算公式为

$${}^0 F = [ (1 + k) \cdot (f_i)^{-2} ]^{0.5} \quad (5)$$

$${}^1 F = [ (1 + k) \cdot (f_i \cdot f_j)^{-1} ]^{0.5} \quad (6)$$

例如甲基乙基胺的  ${}^0 F, {}^1 F$

$${}^0 F = [ (1 + 2) \cdot 0.31881^{-2} + 2^{-2} + 3^{-2} + 4^{-2} ]^{0.5} = 3.657$$

${}^1 F = [ (1 + 2) \cdot 0.31881 \times 2^{-1} + (1 + 2) \cdot 0.31881 \times 3^{-1} + (2 \times 4)^{-1} ]^{0.5} = 1.453$   
由于  ${}^0 F$  的结构选择性较差, 本文只研究  ${}^1 F$ 。

## 2 胺、醇、醚的 $I_p$ 与其 ${}^1 F, X_{PL}$ 的相关性

用最小二乘法拟合文献[1]中 32 种脂肪族胺、醇(硫醇)、醚(硫醚)的  $I_p$  与  ${}^1 F$  的直线方程为

$$I_p = 13.6787 - 2.9118 {}^1 F \quad (7)$$

$$n = 32, R = 0.9913, F = 1701.9, s = 0.1158$$

式中  $n, R, F, s$  依次为样本数、相关因数、Fischer 检验值、估计标准误差。文献[1]使用总的烷基极化效应指数(PEI)、杂原子的电负性及所带电荷( $q_L$ )与  $I_p$  回归的三元方程, 其复相关因数仅为 0.9904,  $s = 0.1303$ 。于式(8)中引入杂原子(如 O, N, S 等)的电负性( $X_{PL}$ ), 使相关程度有所改善

$$I_p = 13.0264 - 3.8208 {}^1 F + 0.1773 X_{PL} \quad (8)$$

$$n = 32, R = 0.9929, F = 1010.0, s = 0.1047$$

式(8)给出的估算值与其实验值基本吻合。

## 3 卤代烷的 $I_p$ 与其 ${}^1 F, X_{PL}$ 的定量关系

建立文献[2]中 27 种卤代烷的  $I_p$  与相应  ${}^1 F$  的回归方程为

$$I_p = 15.1215 - 5.0169 {}^1 F \quad (9)$$

$$n = 27, R = 0.9751, F = 482.7, s = 0.1878$$

于式(9)中引入卤原子的  $X_{PL}$ , 使相关性大为提高

$$I_p = 8.2727 - 2.6406 {}^1 F + 1.5168 X_{PL} \quad (10)$$

$$n = 27, R = 0.9979, F = 2820.2,$$

$$s = 0.0551$$

文献[2]使用烷基的 PEI 及卤原子的  $p$  价电子能级( $E_p$ )、所带电荷( $q_L$ )及原子极化度( $\alpha_L$ )与  $I_p$  关联, 复相关因数为 0.9976, 比式(10)的 0.9979 稍差。

## 4 模型(8)、(10)的稳健性检验

为了排除“异常值”及是否存在机会相关, 需对所建模型(8)、(10)进行稳健性检验。由于模型(8)涉及化合物数较少, 采用逐一剔除(Leave-one-out)的 Jackknife 法<sup>[11]</sup>。即每次只剔除一个化合物, 用余下数据建模, 得一个相关因数( $R$ )或可决因数( $R^2$ )。对模型(8)重复 32 次, 得到其相关因数( $R$ )分布图(见图 1)。图 1 中横坐标为相关因数, 纵坐标为频数( $f_i^h$ , 即第  $i$  组中相关因数出现的次数), 矩形中的数字为被剔除化合物的序号(图 2 亦是)。

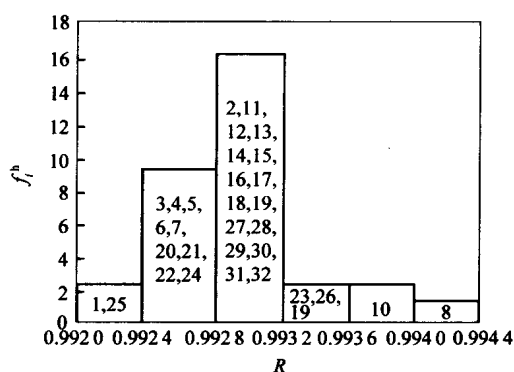


图 1 胺、醇、醚电离能的 Jackknife 检验的相关因数分布

Fig. 1 Correlation coefficient distribution of Jackknife test for  $I_p$  of amines, alcohols and ethers with removing only one chemical each time

模型(10)的相关因数分布图为图 2。由图 1, 2 可见, 它们基本上呈正态分布。这就说明数据中不存在对模型有显著影响的“异常值”, 也不存在机会相关。可以认为所建模型具有可接受的总体稳健性。

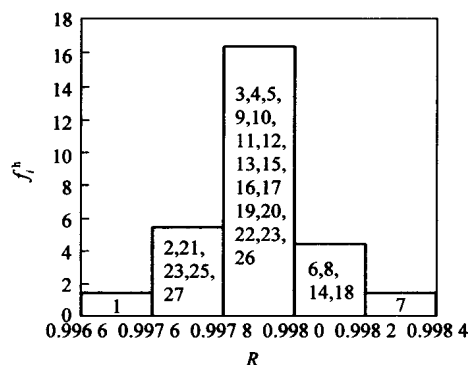


图 2 卤代烷电离能的 Jackknife 检验的相关因数分布

Fig. 2 Correlation coefficient distribution of Jackknife test for the haloalkanes with removing only one chemical each time

## 5 $^1F$ 的适用范围及与 $^1X^v$ 比较

一种良好的拓扑指数不仅要具有较高的结构选择性和性质相关性, 而且要具有较广的适用范围。这里的适用范围包括两个方面: 一是物质的理化性质与生物活性类型, 二是化合物的类型与数量。迄今能兼具以上条件的拓扑指数是很少见的, 本文的  $^1F$  基本上具备这些条件。将文献[1-2]中 59 种烷烃衍生物的  $I_p$  与其  $^1F$  拟合得

$$I_p = 14.5457 - 4.5461^1F \quad (11)$$

$n = 59$ ,  $R = 0.9791$ ,  $F = 1319.9$ ,  $s = 0.2162$  可见  $^1F$  与  $I_p$  显著相关。

为了适应含杂原子的有机分子, Kier 等<sup>[8]</sup>提出原子点价( $v_i$ )及其连接性指数( $^mX^v$ )。作者计算了这 59 种化合物的 1 阶指数  $^1X^v$ , 并与  $I_p$  关联

$$I_p = 10.5875 - 0.4983^1X^v \quad (12)$$

$n = 59$ ,  $R = 0.4190$ ,  $F = 6.0$ ,  $s = 0.9649$

式(11)与(12)比较,  $^1F$ (比  $^1X^v$ )不仅与  $I_p$  的相关性好, 而且对  $I_p$  的适用范围更广(指化合物的类型与数量)。为了进一步说明  $^1F$  对  $I_p$  具有的广泛适应性, 将文献[3]中 23 种烷基衍生物的  $I_p$  与  $^1F$  关联, 建立的直线方程为

$$I_p = 14.8674 - 4.8809^1F \quad (13)$$

$n = 23$ ,  $R = 0.9893$ ,  $F = 963.0$ ,  $s = 0.1001$

估计值与相应文献值基本吻合, 表现出良好相关性。

## 6 模型(8), (10)的预测能力

建立一个好的 QSPR 模型, 不仅要求建模的估算误差小, 相关性好, 而且要求有良好的预测能力。许多学者<sup>[12]</sup>对于直链同系物电离能的递变规律已作了深入探讨, 所建模型的估算与预测准确程度较高。对直链卤代烷  $H(CH_2)_nL$  的  $I_p$ , 式(10)给出的预测结果见表 1 中的“ $I_p^a$ ”。表 1 中的“ $I_p^b$ ,  $I_p^c$ ”为文献[2, 13]的预测值, 与之相比, 本文的预测值偏低。从  $H(CH_2)_4Cl$  的  $I_p$  为 10.67 eV 看, 文献[2, 13]对  $H(CH_2)_{10}Cl$ ,  $H(CH_2)_{20}Cl$  的  $I_p$  的预测值似是不合理的, 因随碳原子数增多, 卤代烷的  $I_p$  应是逐渐减小的。根据文献[14]第 125 页上公式预测溴癸烷、溴二十烷的  $I_p$  为 9.82, 9.65 eV, 则与本文的预测值更为接近。

表 1 部分直链卤代烷  $H(CH_2)_nX$  电离能的预测值

Table 1 Predicated values of  $I_p$  for Some  $n$ -Haloalkanes

L	n	$^1F$ /eV	$X_H$ /eV	$I_p^a$ /eV	$I_p^b$ /eV	$I_p^c$ /eV
Cl	10	0.930	3.16	10.61	10.69	10.76
	20	0.953	3.16	10.55	10.64	10.74
Br	10	1.079	2.96	9.91	10.03	10.09
	20	1.098	2.96	9.86	9.98	10.07
I	10	1.220	2.66	9.09	9.15	9.18
	20	1.238	2.66	9.04	9.12	9.12

使用式(8)对二癸硫醚  $H(CH_2)_{10}S(CH_2)_{10}H$  及正二十醇  $H(CH_2)_{20}OH$  的  $I_p$  预测, 结果为 8.18, 9.72 eV。文献[1]给出的预测值分别为 8.16, 10.07 eV; 前者与本文的 8.18 eV 非常接近, 后者似不合

理,因正丁醇的  $I_p$  (实验值) 仅为 10.04 eV。根据刘亚军<sup>[13]</sup>等人拟合的公式,为 8.08 eV,可能偏小;为 10.23 eV,此比正丙醇 10.10 eV 还大,显然是不合理的。对文献[1]中 5 种胺、醇、醚的  $I_p$ ,用式(8)的预测结果见表 2 的“ $I_p^a$ ”,其中的“ $I_p^b$ ”为文献[1]的预测值,“ $I_p^c$ ”为在不同电离条件下的  $I_p$  实验值。本文的平均预测误差为 0.306 eV,比文献[1]的 0.270 eV 要大。究其原因有二:其一是  $I_p^c$  的电离条件与文献[1]中的  $I_p$  (Exp.) 是不同的;其二是<sup>1</sup>F 中没有考虑环的影响。

表 2 某些胺、醇、醚电离能( $I_p$ )的预测值Table 2 Predicted values of  $I_p$  for amines, alcohols and ethers

化合物	N	<sup>1</sup> F/eV	$X_R$ /eV	$I_p^a$ /eV	$I_p^b$ /eV	$I_p^c$ /eV
t-Butanol	10	0.930	3.16	10.61	10.69	10.76
环 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	20	0.953	3.16	10.55	10.64	10.74
Pyrroldine	10	1.079	2.96	9.91	10.03	10.09
环 C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	20	1.098	2.96	9.86	9.98	10.07
环 hexylamine	10	1.220	2.66	9.09	9.15	9.18

用模型(8),(10)分别对文献[3]中 23 种烷烃衍生物的  $I_p$  进行估算,其预测值与文献值较为接近,这也说明模型(8),(10)具有良好的预测能力。

## 7 结果讨论

### 7.1 <sup>1</sup>F 对烷烃衍生物分子具有良好的结构选择性

原子的染色序数( $f_i$ )可对分子中的非氢原子呈现唯一性表征,这是 Kier 的  $\chi_i$  所不及的。如 A 分子中 5 个伯碳原子的  $f_i$  分别为 7,8,9,10,11;3 个仲碳原子的  $f_i$  分别为 2,3,4;2 个叔原子的  $f_i$  分别为 5,6;而伯、仲、叔、季碳原子的  $\chi_i$  依次为 1,2,3,4,是不随其所处位置而变。因此, $f_i$  还具有反映非氢原子所处的化学环境功能。由  $f_i$  按同一数学公式——式(6)计算的<sup>1</sup>F,对于不同的烷烃衍生物分子,其值通常不同。本文计算了 95 种烷烃衍生物分子的<sup>1</sup>F,仅出现 2 对简并。说明<sup>1</sup>F 对烷烃衍生物分子的结构差异具有较强的区分能力。作者计算 C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>共 149 种烷烃分子的<sup>1</sup>F 值互不相同,此优于 Kier 的<sup>1</sup>X<sup>v</sup>。即<sup>1</sup>F 对烷烃及其单取代衍生物具有很低的简并度,具有一定的科学性、合理性。

### 7.2 <sup>1</sup>F 揭示了影响烷烃衍生物 $I_p$ 的本质因素

根据分子轨道理论,烷烃衍生物分子  $I_p$  应是从最高占有分子轨道(MO)上失去第一个电子所吸收的能量。对于仅由 C,H 及 L 组成的烷烃衍生物,其

分子只有 C—H,C—C 及 C—L,L—H 等 4 种键构成,它们都占据成键分子轨道,其电子的能级较低。而 L 中的(价)孤对电子占据非键 MO,相应能级较高。因此,可以认为 R<sub>d</sub>L 分子的  $I_p$  是从 L 的孤电子对上失去一个电子所吸收的能量。显然,影响 L 的孤对电子能级( $E_L$ )高低的因素便是影响 R<sub>d</sub>L 分子  $I_p$  的主要因素。根据物质结构理论,影响  $E_L$  的因素有两个方面:L 本身及所键合的烷基(R—)。

**7.2.1 杂原子的结构特征** L 具有的电子层数越少,价电子数越多,其电负性越大,L 的孤对电子能级( $E_L$ )越低, $I_p$  越大。这些因素在 L 的染色因数( $X_L$ )中均已包含。又因 L 的染色序数  $f_L = X_L$ , C—L 键的<sup>1</sup>F 为: ${}^1F = [(1+k)^{-0.25}(f_L \cdot f_C)^{-1}]^{0.5}$ ,可见<sup>1</sup>F 与  $f_L$  成反比关系。例如卤甲烷的 C—F,C—Cl,C—Br,C—I 的<sup>1</sup>F (即<sup>1</sup>F)依次为 0.536,0.675,0.868,1.039,相应的  $I_p$  是依次递减的,即<sup>1</sup>F (<sup>1</sup>F)与  $I_p$  负相关。

**7.2.2 烷基的结构特征** 根据 Taft 的取代基极性效应常数( $\sigma^*$ )<sup>[15]</sup>,烷基的  $\sigma^*$  均小于零(除甲基的  $\sigma^* = 0$ ),为排斥电子即供电子基团。烷基的供电子能力越强(即  $\sigma^*$  的负值越大),L 的电子密度越大,其  $E_L$  越高,相应  $I_p$  越小。 $\sigma^*$  与  $I_p$  的关系见表 3。

表 3 碘代烷的  $I_p$  与  $\sigma^*$ ,<sup>1</sup>F 参数Table 3  $I_p$ ,  $\sigma^*$  and <sup>1</sup>F of some iodoalkanes

碘代烷	$\sigma^*$	<sup>1</sup> F/eV	$I_p$ /eV	<sup>1</sup> X <sup>v</sup> /eV
CH <sub>3</sub> I	0	1.039	9.54	2.535
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	-0.10	1.116	9.33	2.500
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I	-0.12	1.153	9.26	3.000
H(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> I	-0.13	1.174	9.21	3.500
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHI	-0.19	1.171	9.17	2.619
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CI	-0.30	1.213	9.02	2.768

由表 3 可见,在 L 相同情况下, $\sigma^*$  与  $I_p$  (在数值上)正相关( $R = 0.9722$ )。表中还列出<sup>1</sup>F,<sup>1</sup>F 与  $\sigma^*$  的相关系数  $R = -0.9191$ ,呈显著负相关( $R > 0.8$ )。说明<sup>1</sup>F 揭示了烷基的极性效应,并与  $I_p$  负相关。从表 3 还可得两点递变规律

a. 对于直链烷基,随碳原子数增多, $\sigma^*$ , $I_p$  递减,<sup>1</sup>F 递增;但递变幅度减小。而<sup>1</sup>X<sup>v</sup> 的增加值不变,始终为 0.5,并与  $I_p$  负相关。

b. 对于同分异构体, $I_p$ , $\sigma^*$ ,<sup>1</sup>X<sup>v</sup> 与碳原子支化度( $i$  或  $\nu_i$ )负相关,<sup>1</sup>F 与其正相关。

从 a,b 两点看,<sup>1</sup>F 与  $I_p$  总呈负相关,而<sup>1</sup>X<sup>v</sup> 与  $I_p$  则是 a 呈负相关,b 呈正相关。所以,<sup>1</sup>F 与  $I_p$  的

相关性必然优于 $^1X^v$ 。

总结 7.2.1 及 7.2.2 两点, $^1F$  与  $I_p$  均为负相关,这与方程(7)~(11)及(13)中 $^1F$  前的因数小于零是一致的。可以说, $^1F$  揭示了影响烷基衍生物电离能的本质因素,所建模型为估算与预测脂肪族胺、醇、醚、卤代烷第一电离能提供了一种有效方法。

### 参 考 文 献

- [1] 曹晨忠. 胺、醇和醚类化合物电离能的估算[J]. 有机化学, 1999, 19(6): 616
- [2] 曹晨忠, 曾荣今, 刘胜利. 卤代烷第一电离能的变化规律研究[J]. 化学物理学报, 2000, 13(3): 288
- [3] 周再春, 曹晨忠. 卤代烃、醇、硫醇和胺气相色谱相对保留时间定量关系的研究[J]. 湘潭师范学院学报(自然科学版), 2003, 25(1): 55
- [4] 吴启勋, 祁正兴, 潘国庆, 等. 铜系元素的键参数拓扑指数及应用[J]. 化学通报, 1998(4): 44
- [5] 冯长君, 李鸣建, 陈 艳, 等. 取代芳烃对五种生物急性毒性的 QSAR 研究[J]. 化学学报, 2001, 59(6): 853
- [6] 梁逸曾, 俞汝勤. 分析化学手册(10)——化学计量学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 401
- [7] Randic M. On characterization of molecular branching[J]. J Am Chem Soc, 1975, 97(25): 6609
- [8] Kier L B, Hall H. Molecular connectivity in chemistry and drug research[M]. New York: Academic Press, 1976, 18
- [9] 王 鹏, 苏建成, 单俊杰. 用于 QSAR 的自相关拓扑指数研究[J]. 化学通报, 1998(10): 40
- [10] 冯长君. 碳原子序号拓扑指数对环烷烃物性的预测[J]. 江苏石油化工学院学报, 1999, 10(3): 23
- [11] 冯长君, 堵锡华. 胺类化合物 Kovats 指数的拓扑研究[J]. 色谱, 2001, 19(2): 124
- [12] 徐光宪, 黎乐民. 同系线性规律的量子化学基础[J]. 中国科学(B), 1980, 3(2): 136
- [13] 刘亚军, 郑世均. 一个新的有机同系物电离能拟合公式[J]. 化学学报, 1998, 56(3): 223
- [14] 聂长明, 范明航. 有机同系物性质的递变规律研究[J]. 有机化学, 2000, 20: 123
- [15] Effler J E, Grunwald E. Rates and equilibria of organic reactions[M]. New York: John Wiley Sons Inc, 1963, 178

## Autocorrelation topological study on the first ionization potentials for aliphatic amines, alcohols, ethers and haloalkanes

FENG Chang-jun

(Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Jiangsu Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** An atomic colouring number ( $f_i$ ) was defined in this paper. It has an excellent selectivity for non-hydrogen atoms in alkane and alkyl derivative molecules. The first order autocorrelation topological index ( $^1F$ ) of the colouring number was defined as:  $^1F = [(1+k)^{-0.25} \cdot (f_{ii} \cdot f_{jj})^{-1}]^{0.5}$ , which showed a good structural selectivity for alkyl derivatives. The first ionization potentials ( $I_p$ , eV) of 32 compounds of aliphatic amines, alcohols, ethers, thio-alcohols and thio-ethers could be expressed as a function of  $^1F$  and the electronegativity ( $X_{PL}$ ) of O, N and S atoms:  $I_p = 13.0264 - 3.8208 ^1F + 0.1773 X_{PL}$ ,  $R = 0.9929$ . A satisfactory equation for 27 compounds of haloalkanes was developed as follows:  $I_p = 8.2727 - 2.6406 ^1F + 1.5168 X_{PL}$ ,  $R = 0.9979$ . These two models elucidate the rule for variation of  $I_p$  for different alkyl derivatives. Furthermore, a modified Jackknife test was performed to validate the model robustness, and the values of  $I_p$  of 23 compounds of alkyl derivatives are estimated with a good predictability. Therefore, this paper provides an effective method to predicate the first ionization potentials of alkyl derivatives. A correlation coefficient between  $I_p$  and  $^1F$  for above 59 alkyl derivatives is equal to 0.9791, which is much better than that of the famous Kier's index  $^1X^v$  ( $R = 0.4190$ ). These results demonstrate that the quantitative structure-property relationship (QSPR) models have a high correlativity, fine stability and precise predictability.

**Key words:** atomic colouring number; colouring coefficient; autocorrelation topological index; alkyl derivative; the first ionization potential

(责任编辑 曾宪玉)