文章编号: 1000- 2243(2006)02- 0280- 04

修正的连接性指数 G 用于脂肪醇气相色谱保留指数的预测

陈 艳

(徐州教育学院化学系, 江苏 徐州　221006)

摘要: 修正的连接性指数被定义为: $G = {}^0G + (\delta - 1)^{-0.5}$, G 与 25 种脂肪醇在 6 种固定相(SE- 30, OV- 3、OV- 7、OV- 11、OV- 17、OV- 25)上的气相色谱保留指数显著相关, 相关系数分别为 0.993 1、0.992 5、0.991 4、0.989 1、0.988 7 和 0.984 3. 所建定量结构- 保留关系模型为脂肪醇气相色谱保留指数的预测提供了有效的方法.

关键词: 连接性指数; 气相色谱; 保留指数; 相关性

中图分类号: O658　　文献标识码: A

Prediction of gas chromatography retention index of alcohol by a new connectivity index G

CHEN Yan

(Department of Chemistry, Xuzhou Education College, Xuzhou, Jiangsu 221006, China)

Abstract: A novel connectivity index is defined as $G = {}^0G + (\delta - 1)^{-0.5}$ in this paper, G has very good correlation for gas chromatography retention index of 25 alcohols on six stationary phases (SE- 30, OV- 3, OV- 7, OV- 11, OV- 17, OV- 25), the correlation coefficient are 0.993 1, 0.992 5, 0.991 4, 0.989 1, 0.988 7, 0.984 3 respectively. This model provides an effective method to forecast the gas chromatography retention index of alcohol.

Keywords: connectivity index; gas chromatography; retention index; correlativity

色谱保留指数是色谱技术定性鉴定有机化合物特征的重要参数, 在固定相和流动相一定时, 其值与色谱操作条件无关, 而只与化合物本身的结构有关. 分子连接性指数是由化合物结构经理论计算而得的, 所以与色谱保留指数有一定的定量关系[1]. 近年来, 这种定量关系的研究已经成为色谱科学的一个新的研究分支, 杨锋、余训民等[2-4]用线性回归法建立定量结构- 色谱保留关系模型来预测化合物在不同固定相上的色谱保留值, 获得了满意的结果.

本文在文献[5]连接性指数 ${}^0G$ 的基础上, 考虑到羟基的存在对保留值的影响, 提出修正的连接性指数 G. G 具有更好的结构选择性和更低的简并度, 并且与 25 种脂肪醇在 6 种固定相(SE- 30, OV- 3、OV- 7、OV- 11、OV- 17、OV- 25)上的气相色谱保留指数显著相关, 相关系数均大于 0.98.

1　G 的建构

作者在文献[5]中, 用叔碳原子取代醇中的羟基构造出结构和原化合物相似、极性很小的分子, 并定义醇分子中各个碳原子的特征值 (f_i) 为与碳原子 i 直接连接的碳原子 j 上键合的氢原子数之和加 1.

$$f_i = 1 + \Sigma h_{ij} \qquad (1)$$

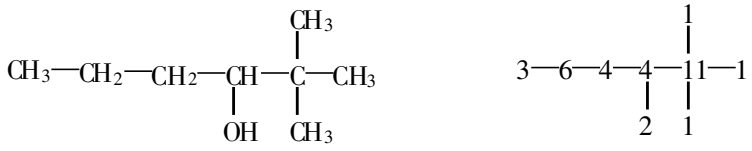
例如: 2, 2- 二甲基- 3- 己醇(A)的结构式和 f_i 矩阵为:

收稿日期: 2005- 03- 08

作者简介: 陈 艳(1968-), 女, 硕士.

基金项目: 徐州市科技情报研究资助项目(20058217); 徐州教育学院院长基金资助项目(200506HX02)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



原子特征值 f_i 具有以下特点: ①当碳原子周围的质子为全同磁核时, f_i 恰等于该磁核在 NMR 谱上的信号因受相邻磁核的自旋偶合而裂分的峰数; ②f_i 反映分子中碳原子所处的化学环境. 如 A 分子中同为仲碳原子, 由于所连接的其它碳原子不同, 其 f_i 分别为 6, 4. 说明它对碳原子的区分能力优于 Randic 的支化度 (δ)[6]. Randic 的 δ_i 仅能区分伯、仲、叔、季碳原子, 不论其化学环境如何, 均依次为 1、2、3、4.

根据分子图的邻接矩阵, 由 f_i 建构新的连接性指数 ${}^mG$:

$$ {}^mG = \Sigma(f_i \cdot f_j \cdot f_k \cdot \cdots)^{-0.5} \tag{2} $$

其中 0 阶指数为:

$$ {}^0G = \Sigma(f_i)^{-0.5} \tag{3} $$

式中的"Σ" 是对分子中全部碳原子求和.

${}^0G$ 蕴含了丰富的环境信息. 它对于脂肪醇有较好的结构选择性, 能很好地反映醇分子中烷基部分的大小和支化度, 所以和醇的许多性质具有很好的相关性, 例如 ${}^0G$ 与 59 种醇的溶解度、辛醇/水分配系数[5] 的相关系数分别为 0.990 0、0.993 0; 与 10 种醇的毒性、疏水参数的相关系数[5] 分别为 - 0.993 5、0.999 6. 但是在 ${}^0G$ 的建构过程中, 用叔碳取代了醇中的氧, 忽略了—OH 所引起的分子的极性和氢键对醇的性质的影响. 本文作者考虑到羟基对物质性质的影响, 通过对 ${}^0G$ 进行修正, 提出改进的连接性指数 G:

$$ G = {}^0G + (\delta_i - 1)^{-0.5} \tag{4} $$

其中, δ_i 为与羟基相连的碳原子的支化度

$$ \delta_i = 4 - h_i \tag{5} $$

例如: 分子 A 的 ${}^0G$、G 值分别为:

$$ {}^0G = 1^{0.5} \times 3 + 2^{0.5} + 3^{0.5} + 4^{0.5} \times 2 + 6^{0.5} + 11^{0.5} = 15.912 $$

$$ G = 15.912 + (3 - 1)^{-0.5} = 16.619 $$

文献[7] 中 25 种醇的 G 值列于表 1(Exp 为实验值, Cal 为计算值, Re 为相对偏差).

表 1　25 种醇的 G 值及其在 6 种固定相上的保留指数值 I

Tab. 1　The G values and retention index (I) data on six different stationary phases of 25 alcohols

编号	醇	G	I_{SE-30}			I_{OV-3}	I_{OV-7}	I_{OV-11}	I_{OV-17}	I_{OV-25}
			Exp	Cal	Re%					
1	1-丁醇	11.150	650	647	- 0.46	672	702	725	748	792
2	1-己醇	15.622	856	847	- 1.05	881	907	935	959	1 003
3	1-庚醇	17.858	960	947	- 1.35	985	1 010	1 038	1 062	1 104
4	2-丁醇	10.129	586	602	2.73	607	633	656	675	711
5	2-戊醇	12.363	689	702	1.89	711	735	756	777	811
6	3-戊醇	12.507	689	708	2.76	708	733	756	777	808
7	3-己醇	14.720	785	807	2.80	807	830	853	878	904
8	3-庚醇	16.956	886	907	2.37	909	929	955	975	1 008
9	4-庚醇	16.984	880	908	3.18	904	924	946	968	999
10	2-甲基-2-丁醇	10.471	628	617	- 1.75	652	674	692	709	738
11	2-甲基-2-己醇	14.889	822	814	- 0.97	848	862	884	904	930

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(续表 1)

12	2-甲基-2-庚醇	17.125	920	914	-0.32	944	961	982	1 001	1 026
13	2-甲基-3-己醇	16.196	858	873	1.75	876	897	920	939	969
14	3-甲基-1-丁醇	12.560	725	710	-2.07	747	771	798	817	855
15	4-甲基-1-戊醇	14.794	827	810	-2.06	849	876	902	923	960
16	2-乙基-1-己醇	19.496	1 019	1 020	0.09	1 046	1 067	1 092	1 116	1 156
17	3-乙基-3-戊醇	15.602	853	846	-0.82	876	898	920	939	974
18	2,2-二甲基-3-戊醇	14.406	814	793	-2.58	834	855	874	890	919
19	2,2-二甲基-3-己醇	16.619	906	892	-1.55	926	944	962	977	1 004
20	1-丙醇	8.914	544	548	0.73	574				
21	1-戊醇	13.386	751	747	-0.53	777		806	856	900
22	2-己醇	14.599	787	810	2.92	811	835		878	914
23	2-甲基-1-丙醇	10.293	612	609	-0.49	641	654		680	740
24	2-甲基-2-戊醇	12.656	726	714	-1.65	748	767		801	827
25	2-乙基-1-丁醇	15.049	834	822	-1.44	857		907	928	

2 *G* 与保留指数的相关性

以 I 表示醇在固定相上的保留指数，一元线性回归模型为:

$$I = a + bG \tag{6}$$

将文献[7]中的 25 种醇在 6 种不同固定相(SE-30、OV-3、OV-7、OV-11、OV-17、OV-25)上的保留指数 I 的实验值(列于表 1)分别对连接性指数 G 作一元线性回归，相关结果列于表 2.

表 2 6 个回归方程的有关参数

Tab. 2 Parameters relate to 6 linear regression equations

公式编号	保留指数 I	a	b	样本数 n	相关系数 R	标准偏差 S
(7)	I_{SE-30}	149.653 1	44.648 4	25	0.993 1	13.944 7
(8)	I_{OV-3}	174.845 1	44.516 7	25	0.992 5	14.508 6
(9)	I_{OV-7}	198.541 7	44.327 6	22	0.991 4	15.084 4
(10)	I_{OV-11}	214.433 0	44.858 0	21	0.989 1	16.325 0
(11)	I_{OV-17}	229.206 2	45.223 9	24	0.988 7	16.956 9
(12)	I_{OV-25}	274.794 1	44.455 2	23	0.984 3	20.127 0

可以看出，回归方程(7)、(8)、(9)的相关系数大于 0.99；(10)、(11)、(12)的相关系数大于 0.98，均属于优级相关，根据方程(7)~(12)计算的保留指数的估算值和实验值接近，其中根据回归方程(7)计算的 I_{SE-30} 值(Cal)列于表 1，其平均相对偏差仅为 1.61%.

为了检验模型的普适性，对不在拟合集中的 10 种醇的分子保留指数进行预测，预测值和实验值列于表 3，平均相对偏差为 1.68% . 可以看出预测值和实验值吻合得很好.

表 3 部分脂肪醇气相色谱保留指数的预测

Tab. 3 Prediction of intention indexes of some aliphatic alcohols

醇	G	I_{SE-30}		Re/%	醇	G	I_{SE-30}		Re/%
		Exp	Cal				Exp	Cal	
乙醇	6.700 2	439	433	-1.37	1-壬醇	22.330	1 166	1 148	-1.54
2-甲基-1-丁醇	12.674 9	727	706	-2.89	2-辛醇	19.071	982	999	+1.7
2-甲基-1-戊醇	15.710 1	824	845	+2.5	1-癸醇	24.566 1	1 264	1 250	-1.11
1-辛醇	20.093 9	1 064	1 046	-1.69	2-庚醇	16.835	889	897	+0.9
4-辛醇	19.170 0	982	1 003	+2.1	2-壬醇	21.307	1 091	1 101	+0.9

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3　讨论

3.1　G 对脂肪醇具有良好的结构选择性

建构 G 的碳原子的特征值(f_i) 为与碳原子 i 直接连接的碳原子 j 上键合的氢原子数之和加 1, 它较好地反映了原子 i 在分子中所处的不同化学环境, 对碳原子的选择性优于 Randic[6] 的碳原子支化度, 所以 G 对有机物分子具有较好的结构选择性, 表 1 中 25 个醇的 G 值未出现任何简并现象, 达到唯一性表征.

3.2　G 蕴含了丰富的分子结构信息

G 反映了醇分子的大小, 其值随着碳原子个数的增加而增加, 同时随着 – OH 连接碳原子支化度的增大而减少. 气相色谱保留指数的大小决定于组分与固定相之间的作用力, 在非极性固定相上, 主要取决于色散力的大小; 在极性固定相上, 除色散力外, 还有诱导力和取向力. 醇分子中碳原子个数越多, 分子的支化度越小, 分子间作用力越大, 保留指数值也越大; 反过来, 碳原子数越少, 分子的支化度越大, 分子之间的接触面越小, 分子间作用力越小, 保留指数也越小. 这个变化规律和 G 的变化规律一致, 所以, G 和保留指数 I 正相关, 这与回归方程(7) ~ (12) 中 G 前面的系数为正是一致的.

3.3　G 对气相色谱保留指数具有良好的相关性

由于 G 中蕴含了醇分子丰富的结构信息, 所以由 G 和气相色谱保留指数建立的一元线性回归模型相关性好, 预测力强, 和多元线形回归法[7] 以及人工神经网络模型比起来, 本法计算简单, 使用方便, 不需查找其它的化学数据, 避免了由于某些数据的缺乏而影响估算与预测, 而且还克服了人工神经网络外推能力较弱的缺点, 为保留指数的估算和预测提出了有效的方法.

参考文献:

[1] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
[2] 杨 锋, 颜肖慈, 欧阳礼, 等. 拓扑指数 $F(F)$ 与气相色谱保留指数 RI 的相关性研究[J]. 分析化学, 1998, 26(5): 497– 500.
[3] 余训民, 杭义萍. 多氯代二苯并呋喃在不同色谱柱上的气相色谱保留行为定量结构– 色谱保留关系的研究[J]. 色谱, 2002, 20(1): 6– 11.
[4] 堵锡华. 有机物气相色谱保留指数的定量结构与性质的相关性研究[J]. 化学世界, 2001, 42(8): 403– 406.
[5] 陈 艳, 冯长君. 连接性指数对脂肪醇的 QSPR/QSAR 研究[J]. 环境化学, 2000, 19(6): 538– 563.
[6] Randic M. On characterization of molecular branching[J]. J Amer Chem Soc, 1995, 97(23): 6 609.
[7] 郭伟强, 卢 鸯, 郑小明. 饱和醇定量结构– 保留相关研究中人工神经网络的应用[J]. 分析化学, 2001, 29(4): 416– 420.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net