

有机化合物分子体积的加和性

II. 常见官能团的拓扑体积¹

董 麒 叶大年

(中国科学院地质研究所, 北京 100029)

提要 有机化合物中各种常见官能团(羟基-OH, 巯基-SH, 醇根-COH, 羰基-CO-, 羧酸根-COOH, 酯-COO-, 酰基-COCl, -COBr, 腈-CN, 硝基-NO₂, 胺基-NH₂, =NH, ≡N, 卤取代基-F, -Cl, Br, -I 以及苯、酚环等)的拓扑体积都近于常数。这些官能团之间及其本身在拓扑体积方面具有和谐而统一的可加和性。得到了一套普适的官能团拓扑体积数值表。

关键词 分子体积 拓扑体积 官能团 加和性

第一作者简介 董 麒 男 25 岁 博士研究生 有机化学

早在 1926 年, Biltz (1926, 1927) 就曾提出化合物分子体积可加和的自然哲学思想。以后陆续有人研究过这个问题 (Komshilov, 1939, 1940; Joliet, 1950)。特别是无机含氧盐方面, 叶大年 (1982, 1989, 1992)、张金民 (1988, 1989) 张振禹 (1985, 1-11) 和董麒² 做了大量工作, 证明加和性规律的存在。但对有机物分子体积可加性的研究并不多见。笔者在上一篇文章中揭示出烃类有机化合物分子体积的加和性, 发现了甲基、亚甲基、烯基、炔基以及苯环的拓扑体积是常数。所谓拓扑体积是指一个离子或离子团(官能团)在分子中所摊到的体积(自身的体积与摊得的孔隙的体积之和)。为了进一步揭示有机化合物中分子体积的加和性, 本文中研究另些常见官能团的拓扑体积。

1 醇羟基 (-OH)、硫醇基 (-SH) 官能团

在各种有机化合物中, 甲基 (-CH₃), 亚甲基 (-CH₂-) 的拓扑体积都近乎常数, 分别为 55.11 Å³ 和 27.24 Å³。如果采用加和性原则, 就可以计算出醇羟基和硫醇基的拓扑体积。

例如: 正丁醇 CH₃(CH₂)₃OH

$$V_{-OH} = 151.72 - 55.11 - 27.24 \times 3 = 14.89 \text{ \AA}^3$$

正庚醇 CH₃(CH₂)₆OH

$$V_{-OH} = 234.32 - 55.11 - 27.24 \times 6 = 15.77 \text{ \AA}^3$$

1 国家自然科学基金资助项目。

2 董麒、叶大年, 1992, 中国科学 B 辑: 地质科学, 待刊。

丙硫醇 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}$

$$V_{-\text{SH}} = 150.02 - 55.11 - 27.24 \times 2 = 40.43 \text{ \AA}^3$$

戊硫醇 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$

$$V_{-\text{SH}} = 205.05 - 55.11 - 27.24 \times 4 = 40.98 \text{ \AA}^3$$

从有关手册和教科书中收集醇类和硫醇类化合物液态时 20℃ 的密度数据, 进行计算。结果表明, 官能团醇羟基和硫醇基的拓扑体积都接近常数, 分别是 15.65 \AA^3 和 40.84 \AA^3 (表 1) (篇幅有限, 表中只列出部分资料)。

表 1 醇、硫醇、醛、酮和醚类的分子体积 ($V_m, \text{ \AA}^3$)

Table 1 The molecular volume of alcohols, mercaptans, ethers, aldehydes and ketones ($V_m, \text{ \AA}^3$)

名称	结构式	V_m 实测	$V_{\text{官能团}}$	$V_{\text{骨架}}$	偏差 (%)	
醇类	甲醇	CH_3OH	67.13	12.02	70.76	5.40
	乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	96.76	14.41	98.00	1.28
	正丙醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	123.98	14.39	125.24	1.01
	异丙醇	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	126.82	17.23	125.24	1.24
	正丁醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	151.72	14.89	152.48	0.50
	异丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	153.23	16.40	152.48	0.50
	仲丁醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	152.37	15.54	152.48	0.07
	正己醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	207.95	16.64	206.96	0.47
	正辛醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	260.99	15.20	261.44	0.17
	正十二醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	371.66	16.91	370.40	0.34
	乙二醇	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	92.84	19.81	89.31	3.80
丙三醇	$(\text{CH}_2\text{OH})_3$	122.42	13.57	124.50	1.70	
平均 $V_{-\text{OH}} = 15.65 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.175$, $n = 21$						
硫醇	甲硫醇	CH_3SH	91.97	36.86	95.95	4.32
	乙硫醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	122.68	40.33	123.19	0.41
	丙硫醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}$	150.02	40.43	150.43	0.27
	丁硫醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	179.23	42.40	177.67	0.87
	戊硫醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$	205.05	40.98	204.91	0.06
	己硫醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SH}$	232.57	41.26	232.15	0.18
平均 $V_{-\text{SH}} = 40.84 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 0.95$, $n = 7$						

续表 1

名 称	结 构 式	$V_{\text{m实际}}$	$V_{\text{官能团}}$	$V_{\text{m计算}}$	偏差 (%)	
醛 类	甲 醛	HCOH	61.15	31.83	66.35	10.14
	乙 醛	CH ₃ COH	93.25	38.14	93.14	0.12
	丙 醛	CH ₃ CH ₂ COH	119.05	36.70	120.38	1.11
	丁 醛	CH ₃ (CH ₂) ₂ COH	146.32	36.73	147.62	0.88
	戊 醛	CH ₃ (CH ₂) ₃ COH	176.38	39.55	174.86	0.86
	苯甲醛	C ₆ H ₅ COH	168.98	38.98	168.03	0.56
	苯乙醛	C ₆ H ₅ CH ₂ COH	193.96	36.72	195.27	0.67
平均 $V_{-\text{COH}} = 38.03 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.28$, $n = 7$						
酮 类	丙 酮	CH ₃ COCH ₃	121.91	11.69	121.01	0.74
	丁 酮	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	148.43	10.97	148.25	0.12
	2-戊酮	CH ₃ CO(CH ₂) ₂ CH ₃	176.52	11.82	175.49	0.58
	3-戊酮	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	175.46	10.76	175.49	0.01
	苯乙酮	C ₆ H ₅ COCH ₃	193.79	8.60	195.98	1.13
平均 $V_{-\text{CO-}} = 10.77 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.29$, $n = 8$						
醚 类	乙 醚	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	172.3	7.62	174.47	1.24
	正丙醚	C ₃ H ₇ OC ₃ H ₇	230.10	10.92	228.95	0.49
	正丁醚	C ₄ H ₉ OC ₄ H ₉	279.22	5.56	283.43	1.50
	正戊醚	C ₅ H ₁₁ OC ₅ H ₁₁	338.92	10.78	337.91	0.29
	二乙基醚	CH ₃ CHOCHCH ₃	150.35	10.11	150.01	0.03
	甲乙醚	CH ₃ OCH ₂ CH ₃	137.40	-0.06	137.46	0.04
	甲正丙醚	CH ₃ O(CH ₂) ₂ CH ₃	167.61	2.91	164.71	1.73
	甲异丙醚	CH ₃ OCH(CH ₃) ₂	167.38	2.61	164.77	1.56
	苯甲醚	C ₆ H ₅ OCH ₃	170.37	-4.63	166.76	2.72
平均 $V_{-\text{O-}} = 9.0 \text{ \AA}^3$ 和 $\text{O} \text{ \AA}^3$						

2 醛类和酮类中-COH, -CO-官能团

用上述方法计算醛类和酮类的分子体积和官能团-COH和-CO-的拓扑体积,其部分数据也列于表1中。同样发现这两个官能团的拓扑体积仍是常数,分别是 38.03 \AA^3 和 10.77 \AA^3

3. 醛基-COH 处于链状分子的端部, 因而其氢原子是端部氢, 前一篇文章中指出, 端部氢的拓扑体积 $V_{H\text{端部}} = 29.32 \text{ \AA}^3$, 于是醛基的拓扑体积

$$V_{-\text{COH}} = V_{-\text{CO-}} + V_{H\text{端部}} = 10.77 + 29.32 = 40.05 \text{ \AA}^3$$

此值与 38.03 \AA^3 十分接近, 表明官能团的拓扑体积可以进一步分解为次一级的基团的体积之和。醛基可以看成醛基减去一个端部氢

$$V_{-\text{CO-}} = 38.03 - 29.32 = 8.71 \text{ \AA}^3 \text{ (实测是 } 10.77 \text{ \AA}^3)$$

表 2 羧酸及其衍生物、酯类、硝基物、胺和卤代烃的分子体积 (V_m , \AA^3)

Table 2 The molecular volume of the carboxylic acids and their derivated carbonitriles, nitro-compounds aminates and halohydrocarbons (V_m , \AA^3)

名称	结构式	$V_{\text{实测}}$	$V_{\text{计算}}$	$V_{\text{理论}}$	偏差 (%)	
羧酸	乙酸	CH_3COOH	91.78	36.67	93.92	2.33
	丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	120.34	37.99	121.16	0.68
	丁酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	149.09	39.50	149.78	0.46
	庚酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	230.99	39.68	230.12	0.38
	壬酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	285.97	40.18	284.60	0.48
	丙二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	106.65	39.71	105.75	0.84
	苯甲酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	160.02	39.94	158.89	0.71
平均 $V_{-\text{COOH}} = 38.81 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.30$, $n = 23$						
酯类	甲酸乙酯	HCOOC_2H_5	133.19	22.81	136.31	2.34
	乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	162.29	24.83	163.40	0.68
	乙酸正丙酯	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	190.75	26.05	190.63	0.06
	乙酸丁酯	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	218.24	26.30	217.87	0.17
	苯甲酸乙酯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	237.91	25.56	238.28	0.15
	甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	175.88	24.55	177.26	0.78
平均 $V_{-\text{COO-}} = 25.93 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.66$, $n = 14$						
酰氯	乙酰氯	CH_3COCl	117.94	62.83	118.45	0.43
	丙酰氯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	134.93	64.81	133.46	1.08
	苯甲酰氯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	192.47	62.39	193.42	0.49
平均 $V_{-\text{COCl}} = 63.34 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.27$, $n = 3$						
卤代物	乙酰溴	CH_3COBr	122.84	67.73	123.76	0.75
	苯甲酰溴	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$	195.64	65.64	196.81	0.60
	丙二酰溴	$\text{CH}_2(\text{COBr})_2$	161.35	67.06	161.10	0.15
平均 $V_{-\text{COBr}} = 66.81 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.17$, $n = 4$						

续表 2

名 称	结 构 式	$V_{\text{实测}}$	$V_{\text{官能团}}$	$V_{\text{m计算}}$	偏差 (%)	
腈	丙 腈	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	118.28	35.93	121.37	2.61
	乙二腈	$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	186.40	38.72	186.70	0.16
	丙烯腈	CH_2CHCN	109.18	39.06	109.14	0.04
	苯甲腈	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	169.28	39.28	169.02	0.15
	平均 $V_{-\text{CN}} = 39.02 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 0.32$, $n = 5$					
硝基物	硝基苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	169.91	39.82	169.60	0.18
	间二硝基苯	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	177.10	38.50	178.11	0.57
	邻硝基甲苯	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_3$	195.60	40.60	194.51	0.56
	2, 4, 6-三硝基甲苯	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	227.86	37.08	230.29	1.07
	硝基乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	119.18	36.83	121.84	2.24
平均 $V_{-\text{NO}_2} = 39.51 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.56$, $n = 16$						
胺	乙 胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	109.41	27.06	110.44	0.94
	乙二胺	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	110.75	28.13	110.79	0.04
	己 胺	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	218.92	27.61	119.40	0.22
	苯 胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	151.12	31.04	148.17	1.95
	联苯胺	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	244.39	32.27	240.21	1.71
	二苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$	241.89	1.73	242.58	0.24
	二甲胺	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	113.13	2.91	112.54	0.52
	甲基苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	179.62	4.51	177.43	1.22
	二甲苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	210.20	-20.10	204.18	2.86
	三甲基胺	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	135.50	-29.83	139.21	2.74
平均 $V_{-\text{NH}_2} = 28.09 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.47$, $n = 10$ $V_{-\text{NH}-} = 2.32 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.67$, $n = 3$ $V_{=\text{N}} = -26.12 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 2.10$, $n = 3$						

续表 2

名称	结构式	$V_{\text{实测}}$	$V_{\text{官能团}}$	$V_{\text{m计算}}$	偏差 (%)
氟乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	110.96	28.61	107.21	3.38
1-氟丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{F}$	162.00	25.17	161.69	0.19
氟苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	155.88	25.88	154.86	0.65
平均 $V_{-F} = 24.86 \text{ \AA}^3$, $\sigma = 1.68$, $n = 4$					
3-氯丙烯	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$	135.47	38.11	136.60	0.83
氯苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	168.91	38.91	169.24	0.19
氯甲苯	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_3$	195.42	29.63	195.03	0.20
二氯甲烷	CH_2Cl_2	106.38	29.57	105.05	1.25
平均 $V_{-Cl} = 39.24$, $\sigma = 1.45$, $n = 19$					
溴乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	123.92	41.57	125.42	1.21
1-溴丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	150.85	41.26	152.66	1.19
1-溴丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	178.29	41.46	179.90	0.90
溴苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	174.36	44.36	173.07	0.74
平均 $V_{-Br} = 43.07$, $\sigma = 1.90$, $n = 9$					
碘乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	133.80	51.45	134.47	0.50
1-碘丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{I}$	189.11	52.28	188.95	0.08
碘代异丁烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{I}$	190.70	53.87	189.95	0.92
碘苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	185.00	54.92	182.20	1.51
平均 $V_{-I} = 52.12$, $\sigma = 1.92$, $n = 9$					

3 羧酸及其衍生物、含氮化合物、卤代烃及苯和酚中的各种官能团

计算同样表明其中的官能团都有近于常数的拓扑体积。其中部分数据列于表 2 中。

特别有趣的是这些官能团可以进一步分解为次级“官能团”，其拓扑体积依旧符合加和性原则。

3.1 在羧酸根 ($-\text{COOH}$)、脂基团 ($-\text{COO}-$)、酰基 ($-\text{CO}-$)

立体化学的研究表明在上述官能团中不存在独立的典型羰基 ($-\text{C}=\text{O}$)，而醛基是典型的羰基。我们姑且把这种不典型的羰基称为“类羰基”。于是，羧酸根可以看为是“类羰基”加醇羟基，卤酰基看成是“类羰基”加卤代基，脂基团看成是“类羰基”加一个桥氧 $-\text{O}-$ 。

从表 2 的数据可以看出，

在羧酸中, $V_{\text{类羰基}} = 38.81 \text{ \AA}^3 - 15.65 \text{ \AA}^3 = 23.26 \text{ \AA}^3$

在氯酰中, $V_{\text{类羰基}} = 63.34 \text{ \AA}^3 - 39.24 \text{ \AA}^3 = 24.10 \text{ \AA}^3$

在溴酰中, $V_{\text{类羰基}} = 66.81 \text{ \AA}^3 - 43.07 \text{ \AA}^3 = 23.74 \text{ \AA}^3$

由此可见“类羰基”-CO-有固定的拓扑体积 23.4 \AA^3 , 它不同于典型的羰基(即醛基) 10.77 \AA^3 。从脂基团可以得出结论, 其中的桥氧的体积 $V_{\text{-O-}} = 2.53 \text{ \AA}^3$

3.2 腈根(-CN)和硝基(-NO₂) (即亚硝酸根)

其拓扑体积为 39.02 \AA^3 与 39.51 \AA^3 , 与在无机物中得到的数值 43.03 \AA^3 与 41.73 \AA^3 非常接近。因此可以看出, 在有机物和无机物中相同的基团可能有相同的拓扑体积。

3.3 胺基(-NH₂), 亚胺基(=NH)和次胺基(≡N)

它们的拓扑体积分别是 28.09 \AA^3 , 2.32 \AA^3 和 -26.12 \AA^3 。它们之间的差值分别为 25.78 \AA^3 和 28.44 \AA^3 , 这个值很接近端部氢的值 29.32 \AA^3 。至于 $\equiv \text{N}$ 的体积是负值, 是引起分子体积收缩所致。

3.4 苯环与酚环

当苯环上的取代基-R为烃基时, 其拓扑体积 $V_{\text{C}_6\text{H}_5-} = 120.08 \text{ \AA}^3$ 。但是, 当-R不是烃基时, 如是腈基(-CN)、硝基(-NO₂)、胺(-NH₂), 卤代基(-Cl, -Br, -I), 苯环的体积则是 130.08 \AA^3 。造成这个结果的原因, 显然是由于取代基的线性结构和非线性结构的差异所致。

如果把苯类和相应的苯酚类的分子体积作一比较,

苯	147.39 \AA^3	氯苯	168.91 \AA^3
苯酚	147.57 \AA^3	邻氯苯酚	168.87 \AA^3
甲苯	176.30 \AA^3	间氯苯酚	168.26 \AA^3
对甲苯酚	172.91 \AA^3	对氯苯酚	168.64 \AA^3
间二硝基苯	177.10 \AA^3	硝基苯	169.90 \AA^3
间二硝基苯酚	181.51 \AA^3	硝基苯酚	169.19 \AA^3

就会发现, 一般地说, 苯类与相应的苯酚类的分子体积十分接近。也就是说, 酚羟基 OH 的氧实际体积接近为零 (-3 \AA^3 — 3 \AA^3 之间)。

所周知酚中的氧参加到苯环形成的 π 键中, 所以其体积很小, 近于零。可以说苯环与相应的“酚环”有同样的拓扑体积。在萘与萘酚的比较中也能看到相似的结果。

3.5 醚类的分子体积

表 1 的最后附有醚类的分子体积。醚可以分为简单醚 R-O-R, 和混合醚 R-O-R', 前者两个取代基是相同的, 后者却不相同。甲乙醚、甲丙醚, 苯甲醚就是混合醚, 这时求得的桥氧体积 -3.0 — 3.0 \AA^3 , 即近于零, 与“酚环”边上的氧相同。乙醚、正丙醚、正丁醚、正戊醚、二乙烯基醚属简单醚。其中的桥氧的体积接近于 10 \AA^3 , 平均值是 9.0 \AA^3 。这个体积与半径为 1.30 \AA 的氧的实有体积相近。

3.6 氧的体积问题

在上述有机化合物中, 有两种氧原子体积, 分别是 0 和 9.0 \AA^3 。如前所述, 醇羟基的体积为 15.65 \AA^3 , 正好是 9.0 \AA^3 与 6.67 \AA^3 之和 (氢体积, 见前文)。醛基 $V_{\text{-COH}} = 38.03 \text{ \AA}^3$, 其中的羰基体积是 $38.03 \text{ \AA}^3 - 29.32 \text{ \AA}^3 = 9.71 \text{ \AA}^3$ 。从前一篇文章中可知, 一个碳原子的体积贡献是 12.71 \AA^3 , 也就是说氧在此时的贡献是 -3 \AA^3 , 与简单醚中的情况相似。

羧酸根 $-\text{COOH}$ ，即可以看成是一个类羰基加一个醇羟基，也可以看成是 $\text{C}+2\text{O}+\text{H}$ 即 $12.71+2\times 9.0+6.67=37.38\text{\AA}^3$ 。

酯基团 $-\text{COO}-$ ，看成是类羰基加一个体积为零的桥氧时， $V_{-\text{COO}-}=23.4\text{\AA}^3$ 。如果看成是 $\text{C}+2\text{O}$ ，即 $12.71+2\times 9.0=30.71\text{\AA}^3$ ，前者与实验值一致，后者偏差略大。

3.7 卤代基的拓扑体积

从表 2 和图 1 看出，卤代基的拓扑体积与离子半径呈线性关系。

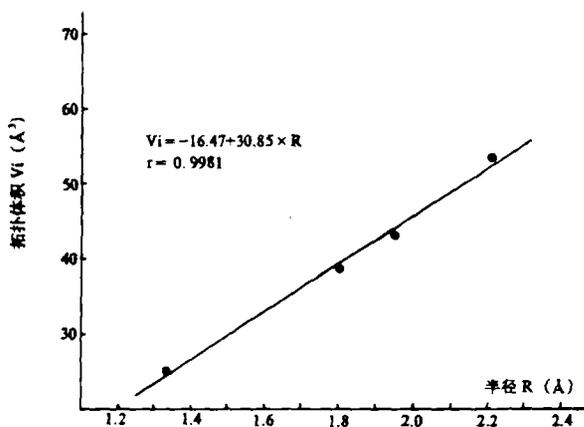


图 1 卤代基拓扑体积 V_i 与基离子半径之间的关系

Fig. 1 Relation between the topological volume and the radius of halogen

结 论

1. 有机化合物（液态时）分子体积具有很好的加和性，即有机化合物分子体积等于其组份的官能团的拓扑体积之和。现将常见的官能团列于表 3。

表 3 有机化合物(液态)中常见官能团的拓扑体积 (\AA^3)Table 3 The topological volume of common functional groups in the organic compound (\AA^3)

官 能 团	拓 扑 体 积	官 能 团	拓 扑 体 积
甲基 $-\text{CH}_3$	55.11	胺基 $-\text{NH}_2$	28.09
亚甲基 $-\text{CH}_2-$	27.24	$=\text{NH}$	2.32
羟基 $-\text{OH}$	15.65	$\equiv\text{N}$	-26.12
硫醇基 $-\text{SH}$	40.84	卤取代基 $-\text{F}$	24.86
桥氧 $-\text{O}-$	9.77	$-\text{Cl}$	39.24
醛基 $-\text{COH}$	38.03	$-\text{Br}$	43.07
羰基 $-\text{CO}-$	10.77	$-\text{I}$	52.12
羧基 $-\text{COOH}$	38.81	苯、酚环 $-\text{C}_6\text{H}_5$	130.08
酯 $-\text{COO}-$	25.93	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	(120.08)
氯酰 $-\text{COCl}$	63.93	$=\text{C}_6\text{H}_4$	99.92
溴酰 $-\text{COBr}$	66.81	$=\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	(89.92)
腈基 $-\text{CN}$	39.02	$\equiv\text{C}_6\text{H}_3$	71.51
硝基 $-\text{NO}_2$	39.51	$\equiv\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	(61.51)

注: 括号中的值只适用于芳烃化合物

2. 官能团的拓扑体积等于其次级“官能团”拓扑体积之和, 亦等于组成原子拓扑体积之和。

3. 苯环的拓扑体积因其取代基不同而异, 取代基是非烃基时, $V_{-\text{C}_6\text{H}_5}$, $V_{=\text{C}_6\text{H}_4}$, $V_{\equiv\text{C}_6\text{H}_3}$ 分别是 130.08\AA^3 , 99.92\AA^3 和 71.51\AA^3 , 取代基是烃基时, 则为 120.08\AA^3 , 89.92\AA^3 和 61.51\AA^3 。酚环与相应的苯环有相同的拓扑体积。

4. 氧原子的拓扑体积有两个值。在典型羰基中的氧, 其拓扑体积为零 (实为 -3\AA^3 — 3\AA^3)。在类羰基中为 9.0\AA^3 。在简单醚中桥氧的拓扑体积为 9.0\AA^3 , 而混合醚中桥氧的拓扑体积则为 -3.0 — 3.0\AA^3 。因此有机化合物中氧原子的拓扑体积有两个数值, 一个为零 (实为 -3.0 — 3.0\AA^3); 另一个约为 9.0\AA^3 恰好就是半径为 1.30\AA 的氧的实有体积。

5. 由此可见, 所谓 Biltz 定律有其丰富的内容, 有必要继续深入的研究。

此文在研究过程中得到李任伟教授的帮助, 他审阅了全稿并提出宝贵意见, 作者在此表示深切的谢意。

收稿日期: 1991 年 12 月 31 日

参 考 文 献

- (1) 天津大学化学教研室等, 1978, 有机化学, 人民教育出版社。
- (2) 叶大年, 1982, 地质科学, 3期, 290—298页。
- (3) 叶大年, 张金民, 1989, 矿物学报, 9卷4期, 289—295页。
- (4) 叶大年, 张金民, 1989, 中国科学, B 辑12期, 1309—16页。

-
- (5) 叶大年, 董麒, 1992, 沉积学报, 10卷, 4期, 1-10页。
- (6) 张金民, 1989, 中国科学, B辑6期, 645-651页。
- (7) 张金民, 叶大年, 1989, 岩石学报, 2卷2期, 9-17页。
- (8) 张金民, 叶大年, 1989, 矿物学报, 9卷2期, 112-118页。
- (9) 张金民, 叶大年, 1988, 中国科学, B辑9期, 975-983页。
- (10) 张振禹, 叶大年, 1985, 地质科学, 2期, 180-190页。
- (11) 季鸿昆等, 1982, 有机化学, 上下册, 上海科学技术出版社。
- (12) 尼柯尔斯基 (曾昭伦译), 1985, 苏联化学手册, 第二册, 科学出版社。
- (13) Biltz W., 1926, Z.anorg.allgem.Chem, V.159, p.96-102.
- (14) Biltz W., 1927, Ann.V.453, p.259-78.
- (15) Joliet, J., F 1950, Compt.rend.V.231, p.618-619.
- (16) Komshilov N.F., 1939, J.Gener.Chem (U.S.S.R), V.9, p.701-7.
- (17) Komshilov N.F., 1940, J.Gener.Chem (U.S.S.R), V.10, p.945-9.

Additivity of Molecular Volume for the Organic Compound

II. The Topological Volume of Ordinary Functional Groups in the Organic Compound

Dong Qi Ye Danian

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Everyone of the ordinary functional groups in the organic compound approximates to a constant respectively. The topological volume of common functional groups themselves or between themselves are of harmonious and unified additivity. The authors have given a series of universal topological volume values of the common functional groups in the organic compound (see table)

The topological volume of common functional groups (\AA^3)

Functional Group	Volume	Functional Group	Volume
$-\text{CH}_3$	55.11	$-\text{NH}_2$	28.09
$=\text{CH}_2$	27.24	$=\text{NH}$	2.32
$-\text{OH}$	15.65	$\equiv\text{N}$	-26.12
$-\text{SH}$	40.84	$-\text{F}$	24.86
$-\text{O}-$	9.77	$-\text{Cl}$	39.24
$-\text{COH}$	38.03	$-\text{Br}$	43.07
$=\text{CO}$	10.77	$-\text{I}$	52.12
$-\text{COOH}$	38.81	$-\text{C}_6\text{H}_5$	130.08
$-\text{COO}-$	25.93	&. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	(120.08)*
$-\text{COCl}$	63.93	$=\text{C}_6\text{H}_4$	99.92
$-\text{COBr}$	66.81	&. $=\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	(89.92)
$-\text{CN}$	39.02	$\equiv\text{C}_6\text{H}_3$	71.51
$-\text{NO}_2$	39.51	&. $=\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	(61.51)

* . Only for the hydrocarbon.