

文章编号: 1006-9941(2010)02-0128-07

键参数法预估芳香族多硝基化合物生成焓

田德余, 王晓轩, 刘剑洪, 洪伟良, 黄贵森

(深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060)

摘要:用键参数法对芳香族多硝基化合物分子结构中的化学键进行编码,通过多元线性回归,得到回归模型,该模型经检验符合统计学规律。计算结果表明,此类化合物生成焓与键参数存在良好的相关性,回归方程相关系数 0.994,决定系数 0.988,绝大多数化合物计算值与文献值吻合得很好,相对误差大多数在 $\pm 10\%$ 以内。

关键词:物理化学; 芳香族多硝基化合物; 键参数; 生成焓; 多元线性回归

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.002

1 引言

芳香族多硝基化合物是重要的含能材料,是部分推进剂和炸药的主要成分,其生成焓数据可用于计算推进剂的比冲、特征速度以及炸药的爆压、爆速等性能参数,对于推进剂和炸药的发展有重要的意义。但是这些生成焓数据分散于各种数据手册中不易查询,实验测定需要花费大量时间及经费,从而发展了很多预估方法。

目前文献中提到的预估方法主要有基团加合法^[1-2]、原子加合法^[3]、分子拓扑法^[4-6]、键参数法等。其中基团加合法预测精度较高,但涉及到较多的编码,过程繁琐,基团贡献值需要在大量化合物数据基础上计算得到;原子加合法适用范围最广,但精度较差。

键参数法可应用于各类化合物生成焓的预估。本文从统计学的角度出发,总结出对芳香族多硝基化合物分子结构适用的键参数。用此方法对 51 种芳香族多硝基化合物分子结构中的化学键进行编码,通过多元线性回归拟合,求得回归模型。所得模型经各种统计检验符合统计学规律,相关系数达到 0.994,决定系数 0.988,计算相对误差绝大多数在 $\pm 10\%$ 以内。该回归模型对于芳香族多硝基化合物生成焓的预估具有实际应用价值。

收稿日期: 2009-08-13; 修回日期: 2009-11-16

基金项目: 973 子专题项目(61337-02-02-01)

作者简介: 田德余(1936-),男,教授,博导,现主要从事固体推进剂及计算化学研究。e-mail: tdy8181@sina.com

2 键参数法及修正

2.1 键参数法

化合物由各种不同化学键构成,在外界条件(温度、压强、场等)一定的情况下,其热力学性能主要由组成其分子的不同化学键键能决定。化合物的形成是反应物旧键断裂和生成物新键生成的过程,分别伴随着吸热与放热效应。不同化学键具有的键能不同,其断键或成键的热效应亦不同。由稳定态单质化合形成化合物的反应热效应,即为该化合物的生成焓。

根据这种理论,可将化合物分子结构中各类化学键进行编码,通过多元线性回归,得出不同类型化学键对生成焓的贡献值,从而得到回归模型。

2.2 键参数修正

此次用于分析的 51 种化合物分子结构所含各类化学键共 12 种(见表 1),其中苯环与硝基基团由于稳定的内部结构而作为整体进行分析。

根据键参数理论,以上 12 种化学键对化合物生成焓均有一定的贡献,但由于存在键饱和性的制约,不能将 12 种键参数全部纳入回归模型,否则将造成严重的多重共线性,使回归模型不符合统计学规律。

例如,在同一分子中, $n(\text{phe-NO}_2) + n(\text{phe-C}) + n(\text{phe-O}) + n(\text{phe-N}) + n(\text{phe-H}) = 6$, 即(phe-H)键可用其他 4 种键参数线性描述(其中 phe-代表苯环),此类情况可在回归过程中根据计算结果予以取舍。

统计学计算结果显示,分析所用 51 种芳香族多硝基化合物分子结果可用 8 种键参数描述,所得回归

模型满足统计学检验,解决了多重共线性问题。

芳香族多硝基化合物分子编码规则见表 2,并通过此规则对 51 种多硝基化合物进行编码,结果见表 3 (为节省篇幅,这里只列出部分化合物)。

3 多元线性回归模型及检验

3.1 回归模型

本研究对 51 种芳香族多硝基化合物进行编码,通过多元线性回归得到回归方程如下:

$$\Delta H_f = 14.959 - 10.817a_1 - 235.903a_2 - 206.507a_3 - 43.591a_4 - 166.026a_5 - 158.856a_6 - 223.906a_7 + 65.848a_8$$

相关系数 $R = 0.994$, 决定系数 $R^2 = 0.988$

3.2 模型检验

3.2.1 F 检验

所得回归模型 F 值为 428.34, $P < \alpha$ ($\alpha = 0.05$)。

3.2.2 Durbin-Watson 检验

$D-W$ 统计量取值在 0~4 之间,如果残差间相互独立,则取值在 2 附近。本模型 $D-W$ 统计量大小为

1.797, 接近 2, 可见残差间没有明显的相关性。

3.2.3 T 检验与多重共线性检验

对回归系数进行 T 检验及多重共线性检验,所得结果见表 4。表 4 表明,回归模型中的各自变量 T 值均满足统计学意义,对模型有显著影响;常数项虽然没有统计学意义,但由于其代表苯环自身贡献值与共线性影响等因素的加合,具有一定的理论意义,因此将其保留在方程中。多重共线性检验显示各系数容忍度 (Tolerance) 均大于 0.1, 方差膨胀因子 (VIF) 均很小;对于自变量进行主成分分析,最小特征根 (Eigenvalue) 0.038, 最大条件指数 (Condition Index) 10.488, 远小于 30, 由此可判断模型不存在多重共线性问题。

4 计算结果及讨论

4.1 计算结果

回归模型表明此类化合物生成焓与键参数存在良好的相关性,相关系数 0.994, 决定系数 0.988, 计算相对误差绝大多数在 $\pm 10\%$ 以内。具体结果见表 5 及图 1。

表 1 芳香族多硝基化合物的化学键

Table 1 Bonds of aromatic polynitro compounds

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
phe-NO ₂	phe-C	phe-O	phe-N	phe-H	C-C	C-O	C-N	C-H	N-H	O-H	C=O

表 2 芳香族多硝基化合物分子编码规则

Table 2 Molecule encoding rules of aromatic polynitro compounds

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
phe-NO ₂	phe-C	phe-O	phe-N	C-C	C-O	C-N	C-H

表 3 芳香族多硝基化合物分子编码表

Table 3 Molecules encoding of aromatic polynitro compounds

No.	compounds	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
1	2,4,6-trinitro- <i>m</i> -xylene	3	2	0	0	0	0	0	6
2	3-nitroaniline	1	0	0	1	0	0	0	0
3	2,4,6-trinitro- <i>m</i> -cresol	3	1	1	0	0	0	0	3
21	2,5-dinitroaniline	2	0	0	1	0	0	0	0
22	2,6-dinitroaniline	2	0	0	1	0	0	0	0
23	2-nitro- <i>p</i> -cresol	1	1	1	0	0	0	0	3
28	2,4,6-trinitroresorcinol	3	0	2	0	0	0	0	0
29	2,6-dinitrophenol	2	0	1	0	0	0	0	0
30	<i>o</i> -nitrophenetole	1	0	1	0	1	1	0	5
49	3,5-dinitrobenzoic acid	2	1	0	0	0	1	0	0
50	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene	3	0	0	2	0	0	0	0
51	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene	3	0	0	3	0	0	0	0

表 4 回归系数

Table 4 Regression Coefficients

model	parameter	unstandard coefficients B	T		collinear statistics		collinear diagnostics			
			t	sig.	tolerance	VIF	dimension	eigenvalue	condition index	
constant	Constant	14.959	1.932	0.06				1	4.230	1.000
phe-NO ₂	a_1	-10.817	-4.140	0.00	0.868	1.152	2	1.406	1.734	
phe-C	a_2	-235.903	-38.395	0.00	0.193	5.183	3	1.198	1.879	
phe-O	a_3	-206.507	-38.167	0.00	0.397	2.520	4	0.995	2.062	
phe-N	a_4	-43.591	-8.499	0.00	0.382	2.615	5	0.544	2.788	
C-C	a_5	-166.026	-21.328	0.00	0.433	2.309	6	0.377	3.351	
C-O	a_6	-158.856	-32.137	0.00	0.632	1.581	7	0.129	5.727	
C-N	a_7	-223.906	-22.277	0.00	0.682	1.467	8	0.082	7.172	
C-H	a_8	65.848	40.992	0.00	0.282	3.547	9	0.038	10.488	

表 5 芳香族多硝基化合物生成焓预估

Table 5 Predicted enthalpy of formation of aromatic polynitro compounds

No.	formula	compound	structure	enthalpy of formation / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		error/%
				reference[7-9]	calculated	
1	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$	2,4,6-trinitro- <i>m</i> -xylene		-102.6	-94.208	-8.18
2	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	3-nitroaniline		-38.3	-39.450	3.00
3	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$	2,4,6-trinitro- <i>m</i> -cresol		-262.8	-262.358	-0.17
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$	2-amino-4,6-dinitrophenol		-257.8	-256.774	-0.40
5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$	2,4-dinitrophenol		-232.76	-213.183	-8.41
6	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$	2,6-dinitrophenol		-209.9	-213.183	1.56
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	3-nitrophenol		-210.5	-202.366	-3.86
8	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$	2,4-dinitroanisole		-185.7	-174.494	-6.03
9	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$	<i>p</i> -nitrophenetole		-222.2	-198.006	-10.89
10	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$	2-ethyl-1,3,5-trinitrobenzene		-83.7	-90.180	7.74
11	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$	1,3,5-trimethyl-2,4,6-trinitrobenzene		-127.6	-132.565	3.89

续表 5 (Continued Table 5)

No.	formula	compound name	structure	enthalpy of formation / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		error/%
				reference[7-9]	calculated	
12	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	4-nitrobenzenamine		-38.49	-39.450	2.49
13	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$	2,6-dinitro- <i>p</i> -cresol		-252	-251.54	-0.18
14	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$	2,6-dinitroanisole		-189.3	-174.494	-7.82
15	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$	<i>N</i> -methyl-2,4-dinitroaniline		-67.5	-76.628	11.91
16	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	2,4-dinitro-1,3-dimethylbenzene		-85.6	-83.391	-2.58
17	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	2-nitroaniline		-36.3	-39.450	8.68
18	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$	2,4,6-trinitroaniline		-74.5	-61.084	-18.01
19	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$	2-(2,4-dinitrophenoxy) ethanol		-424.9	-433.527	2.03
20	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	2,4-dinitroresorcinol		-415.6	-419.69	0.98
21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$	2,5-dinitroaniline		-44.3	-50.267	11.87
22	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$	2,6-dinitroaniline		-50.6	-50.267	-0.66
23	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$	2-nitro- <i>p</i> -cresol		-200.4	-240.723	16.75
24	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_8$	2,3,4,6-tetranitroaniline		-68.23	-71.901	5.38
25	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$	2,4,6-trinitroanisole		-166.5	-185.311	10.15
26	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$	2,4,6-trinitro- <i>m</i> -cresol		-252.3	-262.358	3.99

续表 5 (Continued Table 5)

No.	formula	compound name	structure	enthalpy of formation / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		error/%
				reference[7-9]	calculated	
27	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	<i>p</i> -nitrophenol		-194.3	-202.366	4.15
28	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_8$	2,4,6-trinitroresorcinol		-434.7	-430.507	-0.96
29	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$	2,6-dinitrophenol		-206.7	-213.183	3.14
30	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$	<i>o</i> -nitrophenetole		-174.5	-198.006	11.87
31	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_7$	2,4,6-trinitrophenetole		-204.4	-219.64	7.46
32	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	3,4-dimethylnitrobenzene		-66.9	-72.574	8.48
33	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	3,5-dinitrotoluene		-41.4	-45.033	8.78
34	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$	<i>p</i> -nitroanisole		-157.7	-163.676	3.79
35	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	4,6-dinitro-1,3-dimethylbenzene		-99.2	-83.391	-15.94
36	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$	2,6-dinitro-4-methylphenol		-252	-251.54	-0.18
37	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	1-ethyl-2,4-dinitrobenzene		-89.1	-79.363	-10.93
38	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$	<i>m</i> -nitrophenetole		-208.8	-198.006	-5.17
39	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	2,6-dinitrotoluene		-43.93	-45.033	2.51
40	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	<i>m</i> -nitro- <i>p</i> -toluidine		-72	-77.807	8.07
41	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$	2,4-dinitro-1-methoxybenzene		-186.6	-174.494	-6.49
42	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$	4,6-dinitro- <i>p</i> -cresol		-288.5	-251.54	-12.81

续表 5 (Continued Table 5)

No.	formula	compound name	structure	enthalpy of formation / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		error / %
				reference [7-9]	calculated	
43	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	3-nitroacetanilide		-235.1	-231.836	-1.39
44	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	4-nitroacetanilide		-237.7	-231.836	-2.47
45	$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_8$	2,3,6-trinitrobenzoic acid		-403	-412.252	2.30
46	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	2-nitrobenzoic acid		-378.8	-390.617	3.12
47	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	3-nitrobenzoic acid		-414	-390.617	-5.65
48	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$	p-nitrobenzaldehyde		-151	-165.913	9.88
49	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	3,5-dinitrobenzoic acid		-406.8	-401.434	-1.32
50	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6$	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene		-98.74	-104.675	6.01
51	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene		-154.2	-148.267	-3.85

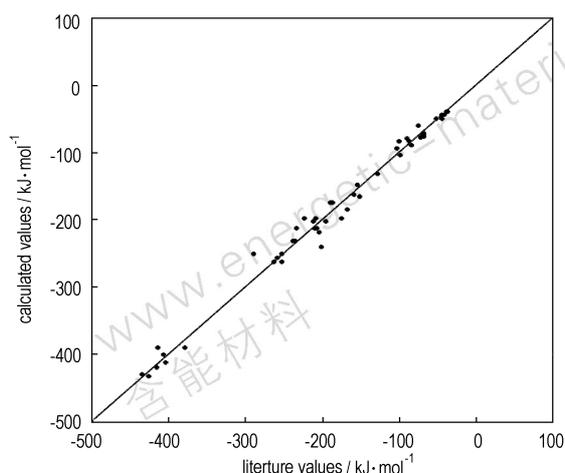


图 1 芳香族多硝基化合物生成焓预估值的误差弥散度分析
Fig. 1 Dispersion analysis of the predicted enthalpy of formation of aromatic polynitro compounds

4.2 讨论

键参数法预估化合物生成焓,重点在于分子结构编码的合理性。编码规则选择恰当与否对生成焓预估精度有着重要影响。若选择不当,将会引起很大的误差。此次研究从键饱和度角度对键参数进行调整,得到了很好的计算结果。

按照键参数思想,求得模型偏回归系数即相应化学键贡献值。在实际计算中,由于键饱和性会导致多重共线性问题,不能将各类化学键全部作为参数纳入模型,偏回归系数由相应化学键贡献值以及多重共线性等问题产生的其他因素共同决定。

对于新型芳香族多硝基化合物生成焓的预估,可利用键参数思想,参照表 2 编码规则对分子结构中的化学键进行编码,根据求得回归模型计算加合,即可得到预估结果。

5 结 论

利用键参数法将化合物分子结构中各类化学键进行编码,通过多元线性回归得到回归模型。该模型经检验符合统计学规律,相关系数 0.994,决定系数 0.988,计算结果表明此类化合物生成焓与键参数存在良好的相关性,计算相对误差大多数在 $\pm 10\%$ 以内,说明选取的编码规则能够较好地反应分子结构,从而能够达到较高的预估精度。研究表明键参数法在化合物生成焓预估方面具有较高的应用价值。

参考文献:

- [1] Muthurajan H, Sivabalan R, Talawar M B, et al. Prediction of heat of formation and related parameters of high energy materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006,133(A): 30-45.
- [2] 谭瑾, 陈敏伯, 郑崇直. BENSON 法预测标准生成焓的改进与程序实现[J]. *计算机与应用化学*, 1999,16(6):426-434.
TAN Jin, CHEN Min-bo, ZHENG Chong-zhi. Software estimating standard enthalpy of formation based on an improved benson method[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 1999,16(6): 426-434.
- [3] Vatani A, Mehrpooya M, Gharagheizi F. Prediction of standard enthalpy of formation by a QSPR model[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2007, 8: 407-432.
- [4] 邵柯, 田德余, 刘剑洪, 等. 分子拓扑法预估多硝基烷烃化合物的生成焓[J]. *含能材料*, 2006,14(4):290-293.
SHAO Ke, TIAN De-yu, LIU Jian-hong, et al. Prediction of enthalpy of formation of multi-nitro-alkane compounds by a molecular topology method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006,14(4):290-293.
- [5] 王芳, 刘剑洪, 田德余, 等. 用人工神经网络法预估芳香族多硝基化合物生成焓[J]. *含能材料*, 2004,12(4):207-213.
WANG Fang, LIU Jian-hong, TIAN De-yu, et al. Prediction of the enthalpy of formation for aromatic polynitro compounds with artificial neural network [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2004,12(4):207-213.
- [6] 蔡弘华, 田德余, 林振天, 等. 用 ANN 法预估芳香族多硝基化合物的密度[J]. *火炸药学报*, 2007,30(3):9-15.
CAI Hong-hua, TIAN De-yu, LIN Zhen-tian, et al. Prediction on density of aromatic polynitro compounds with the artificial neural networks [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007,30(3):9-15.
- [7] 田德余, 刘剑洪. 化学推进剂计算能量学[M]. 郑州:河南科技出版社, 1999.
TIAN De-yu, LIU Jian-hong. Calculation energetics of propellants chemistry[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1999.
- [8] 田德余. 常用化合物性能数据手册[M]. 长沙:湖南科技出版社, 1998.
TIAN De-yu. Common Compounds Properties Data Handbook [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.
- [9] Pedley J B, Naylor R D, Kirby S P, et al. Thermochemical data of organic compounds (second edition) [M]. Great Britain, Cambridge: University Press, 1986.

Prediction of Enthalpy of Formation of Aromatic Polynitro Compounds by Bond Parameter Method

TIAN De-yu, WANG Xiao-xuan, LIU Jian-hong, HONG Wei-liang, HUANG Gui-sen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Via the molecular structure analysis of aromatic polynitro compounds, bonds in the molecules were coded by bond parameter method and fitted with mathematics method. The obtained regression model was tested and corresponded to the statistics rules. The results of multiple linear regression show a good correlation between the enthalpy of formation and the bond parameters. Correlation coefficient $R = 0.994$, determination coefficient $R^2 = 0.988$. And the relative error between the predicted values and literature ones of the enthalpy of aromatic polynitro compounds is mostly within $\pm 10\%$.

Key words: physical chemistry; aromatic polynitro compound; bond parameter; enthalpy of formation; multiple linear regression

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.002