

价电子平均能级连接性指数及其应用

冯长君

(徐州教育学院化学系 徐州 221006)

摘要: 定义价电子平均能级($\bar{\delta}_i$)为: $\bar{\delta}_i = (n_i - 1)(n_i + \sum E_{ij})^{0.5} / (1 + m_i)$, 由 $\bar{\delta}_i$ 建构分子连接性指数(${}^m Q$), 其中, ${}^0 Q = \sum (\bar{\delta}_i)^{-0.5}$, ${}^1 Q = \sum (\bar{\delta}_i \bar{\delta}_j)^{-0.5}$. ${}^0 Q$ 与无机物总键能 ΔE , ${}^0 Q^2$ 与过渡元素卤化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$, ${}^1 Q^{0.5}$ 与碱金属卤化物晶格能 U , ${}^0 Q$ 及 ${}^1 Q$ 与无机氢化物 pK_a 的相关系数分别为 0.9734, 0.9769, 0.9906, 0.9945, 均优于文献方法, ${}^m Q$ 是一种结构选择性、性质相关性俱佳的拓扑指数。

关键词: 价电子平均能级; 连接性指数(${}^m Q$); 卤化物; 氢化物; 物理化学性质; 相关性

中图分类号: O6-051

文献标识码: A

1 引言

自 Wiener^[1] 以来, 人们已提出 100 余种分子拓扑指数^[2], 其中应用范围最广最有效的是著名的 Randic^[3] 连接性指数(${}^m X$), 但其仅适用于烃类化合物. 为了对烃类衍生物、无机物进行定量结构与性质相关性(QSPR)研究, 国内外学者对 Randic 指数的核心概念(δ_i , 与 i 碳原子直接相连的碳原子数)进行修正, 形成多种拓扑指数^[4-6]. 这些指数虽然改变了应用范围, 但需要查化学数据, 而且与性质相关性不高, 有的还改变了 Randic 指数的计算形式^[5-7]. 本文将 Randic 的 δ_i 修正为(原子的)价电子平均能级($\bar{\delta}_i$), 由其按 Randic 指数形式建构了分子的价电子平均能级连接性指数(${}^m Q$). 其中 ${}^0 Q$ 、 ${}^1 Q$ 不仅对无机物分子具有优异的结构选择性, 而且与无机物的多种性质(P)呈现高度相关性.

2 原子的价电子平均能级 $\bar{\delta}_i$

原子在分子中的特性, 主要是由其价电子数、价电子类型和价电子能级等因素共同决定的. 因此, 笔者定义 $\bar{\delta}_i$ 为:

$$\bar{\delta}_i = (n_i - 1)(n_i + \sum E_{ij})^{0.5} / (1 + m_i) \quad (1)$$

式中: n_i 为原子 i 所处的周期数, 即价电子层中 s 电子的主量子数; m_i 为基态原子 i 的价电子数; E_{ij} 为原子 i 的第 j 个价电子的能级值, 按徐光宪先生的 $n + 0.71$ 规则确定; $\sum E_{ij}$ 为原子 i 的除去成键电子后余下的全部价电子的能级之和, 对于主族元素的原子, 假定成键先用 p 电子后用 s 电子; 对于副族元素的原子, 则是先用 s 电子后用 d 、 p 电子(均未考虑杂化), 式(1)的分子可看作原子 i 的未成键价电子和 s 价电子能级之和的 $(n_i - 1)$ 倍. (1) 式近似看作为价电子能级和与价电子数之比, 而将 $\bar{\delta}_i$ 称为原子 i 的价电子平均能级.

例如 CrCl_3 分子中 Cr 原子的 $\bar{\delta}$ 为: 基态 Cr 原子的价电子为 $3d^4 4s^1$, 成键后为 $3d^3$, 其 $\sum E_j$ 为 $3 \times (3 + 0.7 \times 2) = 13.2$, 以及 $n = 4$, $m = 6$ 代入 (1) 式得 $\bar{\delta} = 1.7774$. 对于成键电子为 1 的 F 、

Cl, Br, I 的 $\bar{\delta}_i$ 依次为: 0.51235, 1.21963, 2.08117, 3.07409, H 原子的 $\bar{\delta}$ 指定为 1.

由式(1)可见, $\bar{\delta}_i$ 与原子 i 的价电子能级、周期数正相关, 与其成键电子数、价电子数负相关. 由于原子的价电子数、价电子能级以及成键电子数不会完全相同, 因此, 对 107 种元素的原子(除 H, He)呈现出优异的结构选择性; 而对其中未成键的原子达到唯一性表征, 实现 $\bar{\delta}_i$ 与原子结构的一一对应关系.

3 价电子平均能级连接性指数 ${}^m Q$

Randic 指数 (${}^m x$) 的 0 阶指数 (${}^0 x$), 1 阶指数 (${}^1 x$) 的计算公式为:

$${}^0 x = \sum (\delta_i)^{-0.5} \quad (2)$$

$${}^1 x = \sum (\delta_i \times \delta_j)^{-0.5} \quad (3)$$

本文以 $\bar{\delta}_i$ 替代 δ_i , 并按 Randic 指数的计算形式建构分子的价电子平均能级连接性指数 (${}^m Q$), 其中 0 阶指数 (${}^0 Q$), 1 阶指数 (${}^1 Q$) 的计算公式为:

$${}^0 Q = \sum (\bar{\delta}_i)^{-0.5} \quad (4)$$

$${}^1 Q = \sum (\bar{\delta}_i \times \bar{\delta}_j)^{-0.5} \quad (5)$$

式(4)中“ Σ ”是对分子中所有原子求和; 式(5)中“ Σ ”是对分子中化学键求和. 例如 CrCl_3 分子的 ${}^0 Q$, ${}^1 Q$ 分别为:

$${}^0 Q = (1.7774)^{-0.5} + 3 \times (1.21963)^{-0.5} = 3.4666$$

$${}^1 Q = 3 \times (1.7774 \times 1.21963)^{-0.5} = 2.0376$$

4 ${}^0 Q$, ${}^1 Q$ 与无机物理化性质的相关分析

4.1 ${}^0 Q$, ${}^1 Q$ 与 ΔE 的相关性

将文献[6]中的 56 种主族元素 AB_m 型化合物的总键能的实验值 (ΔE) 与按(1)、(4)、(5)式求出相应的 ${}^0 Q$, ${}^1 Q$ 关联, 用最小二乘法分别拟合 ${}^0 Q$, ${}^1 Q$ 与 ΔE 的线性回归方程为:

$$\Delta E = -293.8090 + 377.0787 {}^0 Q \quad (6)$$

$$n = 56, \quad r = 0.9734(0.9444), \quad F = 973.20$$

$$\Delta E = 198.3730 + 296.0381 {}^1 Q \quad (7)$$

$$n = 56, \quad r = 0.9374, \quad F = 391.51$$

$$\Delta E = -282.0945 + 367.2592 {}^0 Q + 8.3292 {}^1 Q \quad (8)$$

$$n = 56, \quad R = 0.9734, \quad F = 478.10$$

括号中为文献[6]的相关系数值(笔者按其数据拟合为 0.9441). 结果表明, ${}^0 Q$ 与 ΔE 的相关程度明显优于文献[6], 说明 ${}^0 Q$ 较其 X 更为客观地揭示了影响 ΔE 的因素. (8)式的相关性比(6)式略有提高, 说明 ${}^0 Q$ 是影响 ΔE 的主要因素.

4.2 ${}^0 Q$ 与 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的相关性

将 33 种 $\text{A}_n \text{X}_m$ 型过渡元素卤化物的标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$)^[9] 以及按式(1)、(4)计算的(相应的) ${}^0 Q$ 关联, 拟合 ${}^0 Q$, ${}^0 Q^2$ 与 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的关系式为:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -479.9831 + 325.2854 {}^0 Q \quad (9)$$

$$n = 33, \quad r = 0.9395(0.9235, 0.9400), \quad F = 233.11$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -14.9898 + 49.3477 {}^0 Q^2 \quad (10)$$

$$n=33, R=0.9769, F=646.31$$

括号中为文献[5]给出的相关系数值。按文献[5]的 X 值, 笔者拟合其 X^2 与 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的 $R=0.3764$ 。由此可见, 本文给出的相关性更优。

4.3 0Q 、 1Q 与 U 的相关性

将 20 种碱金属卤化物的晶格能 (U)^[9] 以及按 (1)、(4)、(5) 式计算的 0Q 、 1Q 关联拟合它们之间的回归方程如下:

$$U=355.7001+249.7233 {}^0Q \quad (11)$$

$$n=20, r=0.9758, F=357.89$$

$$U=552.8440+73.7509 {}^0Q^2 \quad (12)$$

$$n=20, R=0.9837, F=538.08$$

$$U=559.3358+311.4178 {}^1Q \quad (13)$$

$$n=20, r=0.9841, F=552.58$$

$$U=346.3931+533.9653 {}^1Q^{0.5} \quad (14)$$

$$n=20, R=0.9906, F=941.03$$

4.4 0Q 、 1Q 与 pK_a 的相关性

将 13 种无机氢化物在水溶液中的酸性强度 pK_a ^[9] 以及按式 (1)、(4)、(5) 计算的 0Q 、 1Q 关联建立的数学关系式:

$$pK_a = -33.9480 + 14.5156 {}^0Q \quad (15)$$

$$n=13, r=0.9909 (0.9365), F=594.49$$

$$pK_a = -35.4627 + 32.9142 {}^1Q^{0.5} \quad (16)$$

$$n=13, R=0.9902, F=555.49$$

括号中为笔者按文献[8]的 Y 值拟合的相关系数值。 pK_a 与 0Q 、 ${}^1Q^{0.5}$ 的二元回归方程为:

$$pK_a = -35.0543 + 7.6090 {}^0Q + 15.9190 {}^1Q^{0.5} \quad (17)$$

$$n=13, R=0.9945, F=446.75$$

式 (17) 的相关性有较大的改善, 非常接近完全相关。

5 结果讨论

5.1 $\bar{\delta}_i$ 是表征原子的特征指数

未成键的基态原子, 其价电子数、价电子类型、价电子能级及所处的周期不会完全相同, 因此, $\bar{\delta}_i$ 对除 H、He 外的所有原子呈现唯一性表征, 即使对成键原子也具有优异的选择性。这些因素也是决定基态原子及其在分子中特性的主要因素, 对于后者还应包含成键电子数。根据“结构决定性质”这一化学基本规律可以推得, $\bar{\delta}_i$ 与基态原子或简单离子的理化性质必然存在数量关系, 作者将另文讨论。

5.2 mQ 是一种较为理想的拓扑指数

作者计算了 100 余种 A_nB_m 型无机分子的 0Q 、 1Q 不存在简并现象, 说明 mQ 对无机分子的结构差异具有很强的区分能力, 呈现出优异的结构选择性。

0Q 与 ΔE 的线性相关系数为 0.9734, 远大于文献[6]的 0.9444; 0Q 对 $\Delta_f H_m^\ominus$ 估算的平均误

差为 54, 文献[5]为 86; 1Q 对 U 的(平均)预测误差仅为 10.9, 其相关指数高达 0.9906; 0Q 、 1Q 与 pK_a 的复相关系数为 0.9945, 估算误差小于已报道的文献方法^[6]。由此可得两点结论: ① mQ 与无机物理化性质具有优异的相关性, 源于 $\bar{\delta}_i$ 能准确地反映成键情况中的行为特征; 以及 mQ 是按照 Randic 指数形式建构的, 能客观地揭示无机分子中原子之间的连接情况, ② mQ 对无机物性质预测具有广泛的适用性, mQ 与无机物的多种性质呈现优异的相关性, 并均优于文献方法, 体现了 Randic 指数的应用范围广的特点。

因此, mQ 的确是一种选择性、相关性俱佳的新的图论指数。

5.3 计算简单、使用方便

建构 $\bar{\delta}_i$, mQ 及无机物性质估算, 一是不涉及高深复杂的数学知识; 二是不需要查找任何化学数据。因此, 本文方法计算简单、应用方便。

参 考 文 献

- [1] Wiener H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**: 17
- [2] Xu Lu (许禄). *Stoichiometry Methods* (化学计量学方法), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1995: 355
- [3] Randic M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**: 6609
- [4] Kier L B, Hall H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic Press, New York, 1976: 82
- [5] Yang Feng (杨锋), Yan Xiaoci (颜肖慈), Luo Mingdao (罗明道), et al. *J. Atomic and Molecular Phys.* (原子与分子物理学报), 1998, **15**: 110
- [6] Yang Feng (杨锋), Wang Liya (王利亚), Yan Xiaoci (颜肖慈), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1998, **14**: 199
- [7] Yang Feng (杨锋), Yan Xiaoci (颜肖慈), Ouyang Li (欧阳礼), et al. *J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 221
- [8] Wu Qixun (吴启勋), Qi Zhengxing (祁正兴), Pan Guoqing (潘国庆), et al. *Chinese Chemistry* (化学通报), 1998, **4**: 44
- [9] Zheng Nengwu (郑能武), Lin Qinglang (刘清亮), Lin Shuanghuai (刘双怀). *Inorganic Chemistry Principles* (无机化学原理), University of Science and Technology of China Press (中国科学技术大学出版社), Hefei (合肥), 1988: 369
- [10] Philip L B. *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**(7): 546
- [11] Yang Pin (杨频). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1977, **22**: 546
- [12] Randic M. *J. Math. Chem.*, 1997, **22**: 348

The Connection Index of Average Energy Level for Valence Electron and Its Applications

Feng Changjun

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

Abstract The average energy level ($\bar{\delta}_i$) of valence electron is defined as $\bar{\delta}_i = (n_i - 1)(n_i + \sum E_{ij})^{0.5} / (1 + m_i)$. The new connection index 0Q and 1Q which are set up by $\bar{\delta}_i$ are defined as ${}^0Q = \sum (\bar{\delta}_i)^{-0.5}$ and ${}^1Q = \sum (\bar{\delta}_i \bar{\delta}_j)^{-0.5}$. The correlation coefficients of 0Q and ΔE , ${}^0Q^2$ and ΔE , ${}^1Q^{0.5}$ and U , pK_a and 0Q , 1Q are 0.9734, 0.9769, 0.9906, 0.9945 respectively. Their correlativities are even more ideal than those of the literature methods. mQ is a new molecular topological index which have good structure selectivity and highly property correlativity.

Keywords Valence electron average energy level, Connection index (mQ), Halide, Hydride, Physico-chemical property, Correlativity