

结构参数 X 的计算方法及与分子总键能和生成焓的关系杨 锋 王利亚^{*} 颜肖慈 罗明道 望天志 屈松生^{*}

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

本文借助于电负性 I 和有效主量子数 n_i^* 定义了有效价电子数 Z_i' 。由 Z_i' 、 n_i^* 及成键电子数 m 定义的原子结构参数 δ_i 和分子结构参数 X 被计算。发现 A_mB_n 型分子的 X 与它们的总键能, 标准摩尔生成焓分别有令人满意的线性关系。

关键词: 结构参数 总键能 标准生成焓 相关性

生成焓

0 引言

价连接性指数^{[1][2]} $^mX^*$ 在有机化学、环境化学等领域的构效关系研究中取得了较好的结果^[3-5]。 $^mX^*$ 的核心概念 δ^* 已发展成为与原子结构参数密切相关的量。但 δ^* 的不足之处表现在: 其一、对处理具有混合价态的体系感到困难, 尤其是同一元素具有不同的氧化态。其二、由于过渡元素的价电子数 Z_i 难以描述过渡元素的化学行为, 故 δ^* 不能较好地处理含过渡元素的体系。本文中我们试图用成键电子数和有效电子数来解决上述的两个问题。

1 计算方法简介

对主族元素, 设某元素的价层轨道的电子数, 即价电子数为 Z_i , 价层轨道电子的最高有效主量子数为 n_i^* (为徐光宪对 Slater 的改进值)^[6], 用鲍林电负性 I ^[7] 对 Z_i/n_i^* 进行线性回归, 得:

$$I = 0.4705 + 0.9327(Z_i/n_i^*) \quad (1)$$

其相关系数 $R = 0.9754$ 。显然它们的相关性是较好的。 I 可以描述分子中原子拉电子的能力。而在 Z_i/n_i^* 中, Z_i 越大, n_i^* 越小, 由该原子越易得到电子, 例如氟, 反之, 则越易失去电子, 例如 Cs。说明 I 与 Z_i/n_i^* 具有相同的变化趋势。

为了计算方便, 对式(1)进行近似处理。令 $0.4705 \approx 0.5$, $0.9327 \approx 1$, 则式(1)可改写成:

$$I = 0.5 + Z_i/n_i^* \quad (2)$$

由式(1)和(2)可见, I 是与 Z_i 和 n_i^* 有关的物理量, 说明电负性随价电子数目的增加而增加, 随有效主量子数的增加而减少。整理式(2), 并定义有效价电子数 Z_i' 为

$$Z_i' = (I - 0.5)n_i^* \quad (3)$$

收稿日期: 1997-04-14。 收修改稿日期: 1997-11-12。

国家自然科学基金资助项目。

现在洛阳师专工作。

* 通讯联系人。

第一作者: 杨 锋, 男, 33岁, 博士生, 研究方向: 热化学和量子化学。

Z' 虽然是通过主族元素的处理得到的,但假定它也适用于过渡元素。应说明的是,式(1)是相关关系而不是函数关系,重要的是 Z' 与 n^* 有关,考虑了价电子与内层电子、价电子与价电子屏蔽等相互作用。

以 m_i 表示分子中某原子成键电子数。在一般情况与 m_i 为原子的氧化态,它反映了原子的成键倾向。于是,分子中某原子的结构参数 δ_i 定义为:

$$\delta_i = m_i Z' / n_i^2 \quad (4)$$

其中, n_i 为价层轨道电子的最高主量子数,它反映随周期数增加,原子的体积随之增大。

对 $A_m B_n$ 型分子,其结构参数 X 定义为:

$$X = \sum_{i=1}^{m+n} \sqrt{\delta_i} \quad (5)$$

2 X 与一些化合物总键能和标准生成焓的关系

用式(4)和(5)求出下列化合物的 X ,并将 X 与总键能 ΔE 值(由文献[8]的平均键能求得)和标准生成焓^[7]列于表 1、表 2。拟合关系式见式(6)、(7)。

表 1 主族元素 AB_n 型化合物的 X 与总键能 ΔE

Table 1 X and $\Delta E(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ of Some AB_n Molecules

compd.	X	ΔE	compd.	X	ΔE	compd.	X	ΔE	compd.	X	ΔE
LiCl	1.350	486.16	I ₂	0.98	150.48	SiCl	1.463	321.86	AlBr ₃	2.851	1091.0
LiBr	1.140	418.00	NaF	1.663	476.52	SiBr	1.253	292.60	PBr ₃	3.098	790.02
LiI	0.990	355.30	MgF	1.773	447.26	PS	1.293	292.60	GaBr ₃	2.687	902.88
BeF	2.030	518.32	AlF	1.860	664.62	BrCl	1.490	221.54	AsBr ₃	2.816	764.94
BI	1.356	434.72	SiF	1.936	543.40	ICI	1.340	213.18	InBr ₃	2.578	865.26
BO	2.957	723.14	BN	3.437	635.36	BrI	1.130	179.74	SbBr ₃	2.630	790.02
CF	2.323	530.68	NaCl	1.190	409.64	BF ₃	5.469	2018.9	SIF ₄	6.517	2340.80
CSi	1.619	434.72	NaBr	0.980	363.66	AlF ₃	4.900	1843.4	SiCl ₄	4.625	1605.10
CP	1.680	585.20	NaI	0.830	305.14	BCl ₃	4.050	1454.6	GeCl ₄	4.362	1354.30
CS	1.760	731.50	MgCl	1.300	263.34	PCl ₃	3.727	953.04	SnCl ₄	4.189	1254.00
CBr	1.640	401.28	MgBr	1.090	246.62	GaCl ₃	3.316	840.18	CBr ₄	4.560	1086.80
NBr	1.758	280.06	AlCl	1.387	493.24	AsCl ₃	3.445	927.96	SiBr ₄	3.786	1320.90
MgO	2.369	392.92	AlBr	1.178	447.26	SbCl ₃	3.295	940.50	GeBr ₄	3.523	1120.20
AlO	2.492	501.60	AlI	1.027	367.84	BBr ₃	3.420	1103.5	SnBr ₄	3.350	1086.80

表 2 过渡元素 A_mB_n 型化合物的 X 和 $\Delta_f H_m$

Table 2 X and $\Delta_f H_m(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ of Some A_mB_n Molecules

compd.	X	$-\Delta_f H_m$	compd.	X	$-\Delta_f H_m$	compd.	X	$-\Delta_f H_m$	compd.	X	$-\Delta_f H_m$
CdF ₂	3.183	690	CoF ₂	3.326	665	CuBr	1.140	105	AgF	1.733	203
CdCl ₂	2.236	389	CoCl ₂	2.380	326	FeBr ₂	1.961	251	AgBr	1.050	99.5
CdBr ₂	1.817	314	CuF ₂	3.352	531	MnI ₂	1.577	248	AgI	0.900	62.4
CrCl ₂	2.326	396	CuCl ₂	2.406	206	Hg ₂ Br ₂	1.969	207	HgI ₂	1.467	105
CrCl ₃	3.316	563	CuCl	1.349	135	HgBr ₂	1.967	170	UF ₄	5.860	1850

$$\Delta E = -119.8015 + 344.5480X \quad R = 0.9444 \quad (6)$$

$$\Delta_f H_m = -367.5945 + 329.5626X \quad R = 0.9530 \quad (7)$$

3 讨 论

3.1 用 δ^v 和 δ_i 构成的分子结构参数相关系数表 2 所列分子的标准生成焓相关数分别为 0.9289 和 0.9530, 说明引入 m_i 和 Z_i' 是合理的。进一步的例子如气相 SiI、SiCl、SiF₃、SiBr₄ 体系的标准生成焓^[9], 同上处理相关系数分别为 0.9394 和 0.9866。

3.2 δ_i 是与原子结构(Z_i' , n_i)和成键倾向(m_i , l)有关的一个无量纲的量, 在 δ_i 的定义中, n_i 反映了原子的大小, Z_i' 和 m_i 反映了电荷的多少(成键电子数和有效价电子数所具有的电荷数), 因为 n^2 正比于原子半径 r_i , 则 δ_i 正比于 $m_i Z_i' / r_i$, 具有能量的含义。 X 可看成组成分子的每一个原子 $\sqrt{\delta_i}$ 的总和。由于能量具有加和性, 所以 X 和 ΔE , $\Delta_f H_m$ 有好的相关性。

参 考 文 献

- [1] Randic, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 6609.
- [2] Kier, L. B.; Hall, L. H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, 82, Academic Press, New York, 1976.
- [3] Diudea, M. V.; Minaihue, O.; Balaban, A. T. *J. Computer Chem.*, 1991, 12, 527.
- [4] Rouvray, D. H. *Acta Pharm. Jugos*, 1986, 36, 239.
- [5] 张大仁, 环境化学, 1996, 15(6), 536.
- [6] 徐光宪、赵学庄, 化学学报, 1956, 22, 441.
- [7] Stark, J. G.; Wallace, H. G. 著; 杨厚昌译, 化学数据手册, 化学工业出版社, 1980, 36.
- [8] 尹敬执、申泮文, 基础无机化学(下), 高等教育出版社, 1980, 653.
- [9] 李良超、罗明道、屈松生等, 西北大学学报, 1993, 23, 437.

A CALCULATION METHOD OF STRUCTURAL PARAMETER X AND RELATIONSHIP BETWEEN X AND TOTAL BOND ENERGY OR STANDARD MOLAR ENTHALPY OF FORMATION OF $A_m B_n$ MOLECULES

Yang Feng Wang Liya Yan Xiaoci Luo Mingdao Wang Tianzhi Qu Songsheng

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

The number of effective valence electron Z_i' is defined by means of electronegativity and effective principal quantum number n_i^* . The structure parameter δ_i of the atoms and X of the molecules, which are defined by Z_i' , n_i and bonded electron number m_i , are calculated. It is found that the linear relationships between X and total bond energies of $A_m B_n$ molecules and between X and $\Delta_f H_m$ are satisfactory.

Keywords: structural parameter total bond energy $\Delta_f H_m$ correlativity