

12625-630

原子连接性指数与对镧系元素理化性质的预测

冯长君*

(徐州教育学院化学系, 徐州 221006)

0614.33

以原子为研究对象的原子连接性指数(aAt)被定义为: $^aAt = \sum (E_i \times E_j \times E_k \times \dots)^{-0.5}$, E 为价电子的能级值。其中: $^0At = \sum (E_i)^{-0.5}$, $^1At = \sum (E_i \times E_j)^{-0.5}$ 。 0At 、 1At 对所有的原子具有优异的选择性, 达到唯一性表征, 并与镧系元素的 12 种理化性质(P)显示高度相关性。用最小二乘法建立的 12 个 P 与 1At 的线性回归方程均在 $\alpha=0.01$ 显著水平下通过 F 检验。本方法计算简单, 物理意义明确, 预测结果令人满意。

关键词: 原子连接性指数 镧系元素 物理化学性质 价电子能级
相关性
分类号: O614.33

稀土

自 1947 年 Wiener^[1] 的论文发表以来, 迄今已报道的拓扑指数已逾百种^[2]。它们都以分子为其研究对象, 而且绝大多数用于有机化合物的定量结构与性质相关性(QSPR)研究^[3], 其中最重要的拓扑指数之一为 Randic^[4] 连接性指数(aX)。本文参考了 Randic 指数的定义, 提出原子连接性拓扑指数(aAt)。它以原子作为研究对象, 不仅对 109 种元素的原子实现唯一性表征, 而且用于元素理化性质的相关性研究, 获得令人满意的结果。笔者使用 1At 与镧系元素的 12 种物理化学性质(P)关联, 均呈现高度的线性相关性(其中优级占 58.4%), 所建立的回归方程都在 $\alpha=0.01$ 显著水平下通过 F 检验。

1 原子连接性指数的建构方法

1.1 原子连接性指数与 Randic 连接性指数的比较

原子连接性指数是原子结构拓扑图的某种特征的不变量, 即 aAt 是以原子为其研究对象。这与以分子为研究对象的 Randic 指数在本质上不同。Randic 连接性指数与原子连接性指数的比较见表 1。

表 1 两指数拓扑图含义的比较

Table 1 Comparison Between Topological Figures of Two Indices

topological figure	Randic's index	atomic connectivity index
point, line	carbon atoms, C—C bonds	(valence) electrons, interactions among (valence) electrons
characteristic value	branching degrees	(valence) electronic energy levels, quantum numbers

收稿日期: 1998-12-31。 收修改稿日期: 1999-03-29。

* 通讯联系人。

第一作者: 冯长君, 男, 45 岁, 副教授, 研究方向: 拓扑指数与物质理化性质的相关性分析。

中还列入他人类似的研究成果^[7](没有方程序号)。

表 2 镧系元素的理化性质和⁰At, ¹At 的相关性

Table 2 Correlativity between Physico-chemical Properties and ⁰At, ¹At for Lanthanide

Ln	valence electrons	⁰ At	¹ At	r+, pm		ΔH _f ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)		pK ₁	pK _m	-φ _f ⁰	z _p	
				exp.	cal.	exp.	cal.				exp.	exp.
La	5s ² 5d ¹	1.2118	0.3280	105.1	104.4	3368	3391	9.0	5.1	2.522	1.10	1.11
Ce	5s ² 4f ¹ 5d ¹	1.6167	0.4881	103.4	103.0	3410	3416	9.0	5.3	2.483	1.12	1.12
Pr	5s ² 4f ³	2.0312	0.5598	101.3	101.4	3452	3443	8.6	5.3	2.462	1.13	1.13
Nd	5s ² 4f ⁴	2.4360	0.8238	99.5	100.0	3469	3468	8.4	5.5	2.431	1.14	1.14
Pm	5s ² 4f ⁵	2.8409	0.9877	97.9	98.5				5.6	2.423		
Sm	5s ² 4f ⁶	3.2458	1.1516	96.4	97.0			8.3	5.7	2.414	1.17	1.17
Eu	5s ² 4f ⁷	3.6507	1.3156	95.0	95.6			8.3	5.8	2.407		
Gd	5s ² 4f ⁷ 5d ¹	4.0460	1.4756	93.8	94.1	3507	3570	8.4	5.8	2.397	1.20	1.19
Tb	5s ² 4f ⁹	4.4605	1.6434	92.3	92.6			8.2	5.8	2.391		
Dy	5s ² 4f ¹⁰	4.8654	1.8074	90.8	91.2	3623	3622	8.1	5.8	2.353	1.22	1.22
Hu	5s ² 4f ¹¹	5.2703	1.9713	89.4	89.7	3651	3648	8.0	5.9	2.319	1.23	1.23
Er	5s ² 4f ¹²	5.6752	2.1352	88.1	88.2	3674	3673	8.0	6.1	2.296	1.24	1.24
Tm	5s ² 4f ¹³	6.0800	2.2992	86.9	86.7	3674	3699		6.2	2.278	1.25	1.25
Yb	5s ² 4f ¹⁴	6.4849	2.4531	85.8	85.3			7.9	6.3	2.267		
Lu	5s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	6.8802	2.6232	84.8	83.9	3740	3749	7.9		2.255	1.27	1.28
lgK ₁		lgK ₂		-φ _f ⁰		-Δ _f H _f ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)		-Δ _f H ₂ ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)		-Δ _f G ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)		
exp.	cal.	exp.	cal.	exp.	exp.	cal.	exp.	exp.	cal.			
15.50	15.62	16.35	16.55	2.90	1102.9	1100.1	4197.0	3672.2	3657.3			
15.98	15.91	16.76	16.88	2.87	1089.1	1089.1	4176.9	3652.6	3657.1			
16.40	16.22	17.23	17.24	2.85	1078.6	1077.2	4167.7	3640.9	3646.2			
16.61	16.52	17.69	17.58	2.84	1064.0	1065.9	4155.1	3628.4	3635.7			
				2.84	1053.9	1054.6						
17.14	17.11	18.63	18.26	2.83	1045.2	1043.2	4143.4	3614.1	3614.8			
17.35	17.41	18.77	18.60	2.83	1033.9	1031.9	4139.2	3607.4	3604.4			
17.37	17.70	18.80	18.93	2.82			4135.0	3603.3	3594.2			
17.93	18.01	19.30	19.27	2.79	1010.9	1009.2	4131.7	3597.4	3583.5			
18.30	18.30	19.69	19.61	2.78	995.0	997.9	4111.6	3574.8	3573.1			
18.74	18.60	19.89	19.95	2.77	974.0	986.6	4092.4	3558.1	3562.6			
18.85	18.90	20.20	20.29	2.75			4080.7	3543.8	3552.2			
19.32	19.20	20.46	20.63	2.74	960.2	963.9						
19.51	19.49	20.80	20.97	2.73			4066.4	3527.1	3531.3			
		21.51	21.30	2.72	953.5	941.5	4062.2	3522.9	3521.1			

镧系元素的 12 种理化性质的实验值列于表 2,并给出本文较好的估算值。pK₁ 与¹At 的对数回归方程为:

$$pK_1 = 8.43 - 1.28 \lg^1 At \quad (6)$$

相关指数 $R = -0.970$, 略优于文献^[7]的 0.968(笔者按其 H₂ 拟合)。

3 结果与讨论

3.1 0At 、 1At 对所有元素的原子呈现唯一性表征

由于各种元素的原子所具有的价电子数、价电子能级值不完全相同,因此, 0At 、 1At 值也必然不同(氢原子的 1At 为 0,这与分子拓扑指数的隐氢图一致)。说明 0At 、 1At 能把所有元素的原子在结构上的差异予以区分,实现了原子的价电子结构的数字化表达。

表 3 12 个线性回归方程的有关参数

Table 3 Parameters Relate to 12 Linear Regression Equations

P	a	b	r	F	n	No.
r_+	1.0735	-0.0896	-0.995	1418.20	15	1
x_p	1.082	0.074	0.997	1705.26	11	2
ΔH	3339.5	156.3	0.991	473.54	10	3
	957.63	-57.34H _E	-0.977			
pK_1	8.99	-0.47	-0.937	86.25	13	4
	6.930	0.773H _E	0.965			
pK_m	5.04	0.49	0.974	241.26	14	5
	7.080	-0.749H _E	-0.946			
$\lg K_1$	15.023	1.815	0.995	1086.10	13	6
	22.370	-2.646H _E	-0.937			
$-\varphi_1^P$	2.5432	-0.1105	-0.987	508.38	15	7
$-\varphi_2^P$	2.9121	-0.0731	-0.988	508.46	15	8
$\lg K_2$	15.873	2.070	0.994	998.10	14	9
$-\Delta_f H_1^P$	1122.81	-69.10	-0.994	812.37	12	10
$-\Delta_f H_2^P$	4209.84	-56.58	-0.986	389.00	13	11
$-\Delta_f G^P$	3688.17	-63.68	-0.990	556.45	13	12

3.2 1At 与镧系元素性质具有优良的相关性

通常评价直线方程关联程度的标准: $r \geq 0.99$ 为优, $0.95 \leq r < 0.99$ 为良, $0.90 \leq r < 0.95$ 为中, $0.85 \leq r < 0.90$ 为差, $r < 0.85$ 为劣^[10]。本文中拟合的 12 个线性回归方程,达优级的有 7 个,占 58.4%;属良级的有 4 个,占 33.3%;为中级的只有 1 个,占 8.3%。明显优于文献[7]给出的关联程度。例如关于 Ln^{3+} 离子水化能的估算,文献[11]的平均误差为 24.7,文献[7]为 19.7,本文中的仅为 12.5。这对于无机物的 QSPR 研究,可以说是非常成功的,可与有机物的 QSPR 研究水平^[12~14]相比拟。

物质结构决定物质性质是化学中的一条基本规律。 0At 、 1At 对 Ln 原子的价电子结构实现定量化表征,它们与镧系元素理化性质呈现优良相关性成为必然。从 0At 与 1At 的计算公式(3)与(4)可以看出 0At 反映了价电子的权重、 1At 反映了价电子间紧邻相互作用对其理化性质的影响。 0At 、 1At 与镧系元素的 12 种理化性质具有的高度相关性,说明 0At 对元素性质的预测具有普遍适用性,体现出 Randic 指数应用范围广泛的特点。这源于 0At 对原子结构的唯一性表征及其所蕴含的原子结构信息。

镧系元素的 0At 与 1At 的几乎完全相关性,说明了价电子的权重与其间紧邻作用的权重对理化性质的影响几乎是完全等同的,这与 Ln 的价电子的高度相似性——可区分性较低相一致。 0At 与 1At 的相关程度远高于 Randic 指数的 0x 与 1x 的相关程度。原因是在隐核图中,每个电

子的相邻电子数均为2(除端电子为1),而且 E_i 值变动幅度不大,电子间的紧邻作用随电子数改变而有规律地递变,故 0At 与 1At 紧密相关。

3.3 mAt 模糊元素氧化态

元素的电负性标度已有多种,最为常用的是 Pauling 电负性标度。每种元素只有一个 x_e 值与之对应,而每种元素至少存在两种氧化态,说明 x_e 模糊了元素的价态,适用于同种元素的不同氧化态。 0At 、 1At 与 Ln 的 x_e 的线性相关系数均为0.997,如此优异的线性相关性,充分说明 mAt 也是模糊元素的氧化态,可用于同种元素的不同价态的性质预测。 1At 与 Ln^{3+} 离子的11种性质(除 x_e)的优良相关,便是有力的证据。前已述及, 1At 在周期表中的递变规律,这与 x_e 的递变一致,并且每种元素也只有一个 1At 值。总之, mAt 同 x_e 一样模糊了元素的价态。

3.4 本文中所用的方法计算简单、使用方便

0At 、 1At 及其回归方程都不涉及高深复杂的数学知识。因此,计算方法非常简单。建构 0At 、 1At 并不需要查找任何化学数据,直接根据原子的价电子结构与徐光宪教授的 $n+0.7l$ 规则,便可获得相应的值。所以, mAt 的应用极其方便。

综上所述,原子连接性指数是 Randic 指数拓扑退化的产物,它以元素的原子及其理化性质作为研究对象,显示出优良的结构选择性和性质相关性。

参 考 文 献

- [1] Wiener H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 17.
- [2] WANG Lian-Sheng(王连生) *Progress in Environmental Chemistry*(环境化学进展), Beijing: Chemical Industry Press, 1995, p104.
- [3] XU Lu(许 禄) *Stoichiometry Methods*(化学计量学方法), Beijing: Science Press, 1995, p287~369.
- [4] Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 6609.
- [5] XU Guang-Xian(徐光宪) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, 1956, 22, 80.
- [6] Beijing Normal University(北京师范大学) et al *Inorganic Chemistry*(无机化学), 3rd Ed, Beijing: Higher Education Press, 1992, p246, p906.
- [7] WU Qi-Xun(吴启勋), QI Zheng-Xing(祁正兴), PAN Guo-Qing(潘国庆) et al *Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry)*, 1998, 4, 44.
- [8] Wuhan University(武汉大学) et al *Inorganic Chemistry, Vol. 1*(无机化学,上册), 3rd Ed, Beijing: Higher Education Press, 1994, p504.
- [9] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解 涛), GAO Ying-Min(高英敏) *Physics and Chemistry Handbook*(物理化学手册), Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985, p834, p853~909.
- [10] LIU Ya-Jun(刘亚军), ZHENG Shi-Jun(郑世钧) *Huaxue Yanjiu he Yungong*(Chemical Research and Application), 1999, 11, 108.
- [11] ZHOU Zhi-Hua(周志华) *Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry)*, 1978, 5, 35.
- [12] Seybold P. G., May M., Bagal U. A. *J. Chem. Educ.*, 1987, 64, 575.
- [13] NI Cai-Hua(倪才华), FENG Zhi-Yun(冯志云) *Huagong Xuebao(Chinese J. Chem. Industry)*, 1997, 48, 227.
- [14] LIU Shu-Shen(刘树深), CAO Chen-Zhong(曹晨忠), YANG Wan-Ping(杨万平) et al *Huagong Xuebao(Chinese J. Chem. Industry)*, 1998, 49, 245.

ATOMIC CONNECTIVITY INDEX AND PREDICTING PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF LANTHANIDE

FENG Chang-Jun

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

Atomic connectivity index (mAt) which studies atoms is defined as $^mAt = \sum (E_i \times E_j \times E_k \times \dots)^{-0.6}$, and E is valence energy level in atom. Among them the formulas of zero and first index are $^0At = \sum (E_i)^{-0.6}$, $^1At = \sum (E_i \times E_j)^{-0.6}$. 0At and 1At have good selectivity, and appear solivity for all atoms, and highly correlativity for 12 physico-chemical properties (P) of lanthanides. The 12 linear regression equations between P and 1At are set up by the least square method. These regression models are proved authentic according to the F test under the significance level $\alpha = 0.01$. It has been demonstrated that the method possesses the advantage of easy computation and clear physical significance. The predicting results with 1At are also satisfactory.

Keywords:

atomic connectivity index
valence energy level

lanthanide
correlativity

physico-chemical property