

50 825-838

研究简报

电性指数、电性连接性指数及其应用

0641

冯长君*

(徐州教育学院化学系, 徐州 221006)

关键词: 电性指数 电性连接性指数 金属离子 无机物 水合热
溶解度 晶格能

分类号: O614.2

自 Wiener^[1]以来,拓扑指数法在有机物的构效关系研究中得到广泛应用^[2]。近年来,该法才被引入无机体系,取得颇有意义的研究成果^[3,4]。本文首先参考 Kier 等人^[5]的点价(δ_i)的定义,提出表征化合态原子结构特点的电性指数(f_i),用于 51 种金属离子水合热及 46 种金属氢氧化物溶解度的估算,优于文献方法^[6]。然后由 f_i 建构无机分子的电性连接性指数(${}^m F$),其 ${}^1 F$ 与 20 种碱金属卤化物晶格能的相关性优于他人的研究成果^[7,8]。用 ${}^0 F$ 、 ${}^1 F$ 与 47 种金属卤化物、氧化物晶格能关联,复相关系数为 0.9985,估算结果优于相应的理论值^[9]。用该方程给出 9 种复杂晶体晶格能的预测值,与相应的实验值^[10]非常吻合。

1 f_i 、 ${}^m F$ 的构建方法

笔者认为,化合态原子(氧化数不为零的原子)在其分子中或单独存在(即简单离子)的行为特性,可以用电性指数 f_i 表征:

$$f_i = \frac{m_i^2 \cdot x_p}{\sqrt{n_i}} \quad (1)$$

式中: x_p 、 n_i ^[11]为原子 i 的 Pauling 电负性、 S 价轨道的有效主量子数; m_i 为其氧化数,对于简单离子,就等于其电荷数。例如 Be^{2+} 离子的 m 、 x_p 、 n^* 依次为 2、1.57、1.99,代入式(1)得: $f_{\text{Be}^{2+}} = 4.4518$ 。

f_i 的定义式与 Coulomb 定律($F = k \frac{Z_1 Z_2}{r}$)相似,且 x_p 也是反映其吸引电子能力的。因此,可以认为 f_i 是一种电性力,而称为电性指数。

在分子图的邻接矩阵基础上,由 f_i 构造无机分子的电性连接性指数(${}^m F$)为若干个相邻原子的 f_i 乘积的平方根(取正值)之和:

$${}^m F = \sum (f_1 \times f_2 \times f_3 \times \dots)^{0.5} \quad (2)$$

它是一个系列,其中 0、1 阶指数为:

收稿日期:1999-06-17。 收修改稿日期:1999-08-17。

* 通讯联系人。

第一作者:冯长君,男,45岁,副教授;研究方向:拓扑指数及其在 QSPR、QSAR 中的应用。

$${}^0F = \Sigma(f_i)^{0.5} \quad (3)$$

$${}^1F = \Sigma(f_i \times f_i)^{0.5} \quad (4)$$

式(3)中“ Σ ”是对分子中所有的原子(点)求和;式(4)中“ Σ ”是对分子中全部的化学单键(边)求和。例如 BeCl_2 (Cl^- 的 f 为 1.85882):

$${}^0F = (4.4518)^{0.5} + (1.85882)^{0.5} \times 2 = 4.8367$$

$${}^1F = (4.4518 \times 1.85882)^{0.5} \times 2 = 5.7533$$

2 电性指数 f_i 与 ΔH_n 、 $\text{p}K_m$ 的相关性

将文献[6]中 51 种金属离子水合热($\Delta H_n, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)的实验值与相应的按式(1)计算的 f_i 关联,用最小二乘法拟合的直线方程为:

$$-\Delta H_n = 260.31 + 519.31f_i \quad (5)$$

$$n' = 51, r = 0.9693, F = 762.43, S = 377.8$$

式中: n' 、 r 、 F 、 S 依次为样本数、相关系数、Fischer 检验值、估计标准误差(下同)。

文献[6]的 46 种金属氢氧化物溶解度($\text{p}K_m$, 质量摩尔浓度 K_m 的负对数)与其金属离子 f_i 的回归方程为:

$$\text{p}K_m = 0.0285 + 1.1358f_i \quad (6)$$

$$n' = 46, r = 0.9642, F = 582.07, S = 0.73$$

3 0F 、 1F 与无机物晶格能的相关性

将文献[9][12][13]中 47 种涉及 s 、 p 、 d 、 ds 区金属卤化物、氧化物晶格能($U, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)的实验值分别与其 0F 、 1F 拟合得:

$$U = -1534.39 + 978.10{}^0F \quad (7)$$

$$n' = 47, r = 0.9739, F = 828.14, S = 510.9$$

$$U = 777.25 + 274.60{}^1F \quad (8)$$

$$n' = 47, r = 0.9876, F = 1786.50, S = 352.8$$

$$U = -228.41 + 407.62{}^0F + 169.38{}^1F \quad (9)$$

$$n' = 47, R = 0.9985, F = 7192.09, S = 125.7$$

按式(9)的计算值比其理论值,更接近于相应的实验值(文献[9][12])。

表 1 碱金属卤化物的晶格能与拓扑指数的相关性比较

Table 1 Comparison of Correlativity Between U and Topological Indices for Alkali Metal Halides

| compounds | r_1 | r_2 | r_3 | r_4 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| alkali metal halides | 0.9846 | 0.9912 | 0.2271 | 0.5457 |
| lithium halides | 0.9997 | 0.9991 | 0.9989 | 0.6231 |
| sodium halides | 0.9935 | 0.9987 | 0.9984 | 0.2859 |
| potassium halides | 0.9993 | 0.9974 | 0.9983 | 0.3281 |
| rubidium halides | 0.9989 | 0.9971 | 0.9977 | 0.3227 |
| caesium halides | 0.9984 | 0.9989 | 0.9987 | 0.1837 |

20 种碱金属卤化物的 U 与 1P 的相关系数 r_1 列于表 1。文献[7]的 $\ln(1/U)$ 与本文的 1P 、与文献[7]的 F_{11} 、与文献[8]的 H_{11} 的相关系数依次为 r_2, r_3, r_4 ，一并列于表 1，以便比较。

表 1 中的“0.2271”为笔者按其数据拟合，原文中为 0.9105。由表 1 可见， 1P 与 U 的相关程度明显优于 F_{11}, H_{11} 。

4 ${}^0P, {}^1P$ 对复杂晶体晶格能的预测

文献[10]认为，目前对复杂晶体晶格能尚无有效的计算方法。他们给出的较复杂的公式为：

$$U = U_k \cdot f_i^2 + E_c \cdot f_i \quad (10)$$

其中 U_k, E_c 等是由多个参数构成的函数式。该式给出 9 种复杂晶体晶格能的计算值为表 2 中的“cal. 1”，它与实验值的平均误差为 524。笔者对未参与回归的这 9 种复杂晶体，按式(9)给出 U 的预测值(表 2 的“cal. 2”)，与实验值的平均误差仅为 409。应说明计算 V^{5+} 的 f_i ，其 x_p 取 1.9 未用 1.63。

表 2 一些复杂晶体晶格能的预测值
Table 2 Predicting Values of Lattice Energy for some Complex Crystals

| complex crystals | 0P | 1P | $U/(kJ \cdot mol^{-1})$ | | |
|----------------------------------|---------|----------|-------------------------|--------|--------|
| | | | exp. | cal. 1 | cal. 2 |
| MgAl ₂ O ₄ | 20.0873 | 65.6744 | 19128 | 18923 | 19084 |
| FeAl ₂ O ₄ | 20.3169 | 67.1079 | 19216 | 19012 | 19420 |
| CaMoO ₄ | 20.2555 | 127.1333 | 29521 | 30644 | 29562 |
| SrMoO ₄ | 20.1796 | 126.6596 | 29403 | 30618 | 29451 |
| CaCO ₃ | 16.2150 | 76.3515 | 20784 | 19716 | 19314 |
| ZrSiO ₄ | 20.0147 | 93.9697 | 24058 | 24724 | 23847 |
| YVO ₄ | 19.5422 | 95.3077 | 25846 | 25882 | 25019 |
| Ce ₂ O ₃ S | 13.1045 | 38.2751 | 12131 | 12206 | 11596 |
| YPO ₄ | 20.5333 | 110.7847 | 27207 | 27408 | 26906 |

5 结果与讨论

5.1 电性指数是表征化合态原子的结构与性质的特征参数

由于各种化合态原子(包括简单离子)的 m_i, x_{pi} 及 n_i^* 不会完全相同，按同一数学规则——式(1)计算的 f_i 值也不会相同。即 f_i 对化合态原子表现出很强的结构差异区分能力，基本实现结构与数值的一一对应关系。本文中 f_i 值不存在简并现象，便是证明。对于镧系离子(An^{m+})，因其 x_{pi} 存在相等，而有 f_i 简并现象。

在 f_i 公式中， $m_i^2 / \sqrt{n_i^*}$ 近似为离子势($\Phi_i = z_i^2 / r$)，引入 x_{pi} ，进一步提高了 f_i 对离子极化力的区分能力。因此， f_i 比 Φ_i 更为客观地反映化合态原子的极化能力。显然，在其许多理化性质中，由离子极化起主导作用而表现出的那些性质，应与 f_i 密切相关。本文的 $-\Delta H_{11}, pK_m$ 与 f_i 的 $r > 0.96$ ，属良级相关便是证明。按式(6)得 pK_m 的估算值与实验值基本吻合，平均偏差为 0.52。陈与德等人^[9]的类似研究，所需参数多，公式复杂，平均偏差为 0.75，约为本文的 1.5

倍。

5.2 0F 、 1F 对无机分子呈现良好的结构选择性

由于不同的无机分子所含的原子种类和数目不会完全相同,则由 f_1 建构的 0F 、 1F 也不会相同(除一小部分铜系元素化合物)。即 0F 、 1F 对无机分子基本实现唯一性表征。

5.3 0F 、 1F 与无机物的 U 具有优异的相关性

晶格能在无机化学等领域具有广泛的应用,但一般难以由实验直接测定。这就促使国内外许多学者进行深入研究,提出了多种晶格能的理论求法。但引入的参数越来越多,公式形式越来越庞大复杂。如目前认为比较完整的晶格能公式^[9]为:

$$U = U_c + U_R + U_P + U_D + U_Z \quad (11)$$

式中逐项为库仑能、排斥能、极化能、偶极能、零点能,且每一项都是由多个参数构成的复杂函数式。计算极其麻烦,很不实用。

只要将 f_1 的公式代入 0F 、 1F ,并与文献[9]的 17、18 页上公式比较,可以认为 0F 中含有 U_P , 1F 中含有 U_c 。 U 的主要来源是 U_c 、 U_P ,一般是 U_c 大于 U_P 。本文给出 U 与 1F 的 r 为 0.9876,大于 U 与 0F 的 0.9739。可见这两者是一致的,也说明前面的推论是正确的。

根据 U 与 0F 、 1F 的复相关系数高达 0.9985,几乎是完全相关,可以认为 0F 、 1F 及常数项几乎揭示了影响晶格能的全部因素。对复杂晶体晶格能预测,平均误差仅为文献[10]的 78%,也验证式(9)具有普适性。

对于碱金属卤化物,其 U 与 0F 、 1F 的 R 为 0.9914,优于笔者前文^[11]的 0.9818。结合表 1 可得结论:所建拓扑指数的物理意义与要回归的理化性质越密切,两者的相关程度越高。

为了提高对 U 的估算程度,笔者将主、副族化合物分开拟合,结果为:

$$U = -420.39 + 507.72{}^0F + 144.96{}^1F \quad (12)$$

$$n' = 34, R = 0.9992, F = 9372.75, S = 101.8$$

$$U = 573.80 - 119.97{}^0F + 458.58{}^1F \quad (13)$$

$$n' = 31, R = 0.9984, F = 6239.88, S = 60.2$$

按式(13)给出 9 种第一过渡系金属氟化物 U 的估算值与其实验值的平均误差只有 45.6,不足相应理论值的平均误差的一半(91.6)^[9];该式对于卤化银的平均误差为 31.3,文献[12]高达 72.3。

由于 f_1 、 mF 均与相应的物质体系具有优异的结构选择性和性质相关性,而且 mF 又是由 f_1 衍生的。因此, f_1 可称为初级拓扑指数, mF 为次级拓扑指数。本文的这种研究方法在拓扑指数研究领域尚未见报道。

参 考 文 献

- [1] Wiener H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**(1), 17.
- [2] WANG Lian-Sheng(王连生) *Progress of Environmental Chemistry* (环境化学进展), Beijing: Chemical Industry Press, 1995, p127, 133~151, 262~272.
- [3] LI Lin-Feng(李林峰), YOU Xiao-Zeng(游效曾) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, 1993, **38**(5), 421.
- [4] FENG Chang-Jun(冯长君) *Huaxue Tongbao (Chinese Chemistry)*, 1999, **5**, 41.
- [5] Kier L. B., Hall H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*. New York: Academic Press, 1976, p82.
- [6] FENG Chang-Jun(冯长君), DU Xi-Hua(堵锡华), SHEN Ying(沈莹) *Xuzhou Shifan Xueyuan Ziran Kexue Xuebao (J. Xuzhou Teachers College (Natural Sciences))*, 1993, **11**(3), 42.

- [7] YANG Feng(杨 锋), YAN Xiao-Ci(颜肖慈), ZHOU Pei-Jiang(周培疆) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)*, 1997, 55(12), 1172.
- [8] ZHANG Hong-Guang(张宏光), XIN Hou-Wen(辛厚文) *Huaxue Wuli Xuebao (Chinese J. of Chem. Phys.)*, 1989, 2(6), 413.
- [9] FENG Ci-Zhen(冯慈珍), CHEN Jian(陈 鉴), YANG Hong-Xiao(杨宏孝) et al *Textbook of Inorganic Chemistry (2)*(无机化学教学参考书(2)), Beijing: Higher Education Press, 1985, p11, 17, 18.
- [10] GAO Fa-Ming(高发明), ZHANG Si-Yuan(张思远) *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)*, 1994, 52(3), 320.
- [11] Zhang Y. H. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 3886.
- [12] ZHOU Gong-Du(周公度) *Inorganic Structural Chemistry (无机结构化学)*, Beijing: Science Press, 1982, p282, 288.
- [13] YANG Feng(杨 锋), YAN Xiao-Ci(颜肖慈), LUO Ming-Dao(罗明道) et al *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chemical Research and Application)*, 1999, 11(1), 50.
- [14] FENG Chang-Jun(冯长君) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. of Inorg. Chem.)*, 1999, 15(3), 363.

ELECTRIC INDEX, ELECTRIC CONNECTIVITY INDEX AND ITS APPLICATIONS

FENG Chang-Jun

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

In this paper the electric index (f_i) of combined atom is defined as $f_i = m_i^2 \cdot x_{pi} \cdot (n_i^*)^{-0.5}$. f_i has defined the primary factors to affect hydrated heat of metal ion (ΔH_h) and solubility of metal hydroxide (pK_m). Their relation formulas are set up by least square method: $-\Delta H_h = 260.31 + 519.31f_i$, $n' = 51$, $r = 0.9693$; $pK_m = 0.0285 + 1.1358f_i$, $n' = 46$, $r = 0.9642$. The calculated values of pK_m are better than the documental method. The electric connectivity index (mF) is built up with f_i , and among them the formulas of zero, first order index are defined as ${}^0F = \sum(f_i)^{0.5}$, ${}^1F = \sum(f_i \cdot f_j)^{0.5}$ respectively. 0F and 1F have highly correlativity for lattice energies (U) of inorganic compounds. Their linear regression equations are proposed as follows: (1) for 47 inorganic compounds, $U = -228.41 + 407.62{}^0F + 169.38{}^1F$, $R = 0.9985$; (2) for 34 main group compounds, $U = -420.39 + 507.72{}^0F + 144.96{}^1F$, $R = 0.9992$; (3) for 13 transitional element halides, $U = 573.80 - 119.97{}^0F + 458.58{}^1F$, $R = 0.9984$. The predicting values by 0F and 1F basically tally with the experiment values, and are even more ideal than the theoretical values of document.

Keywords: electric index electric connectivity index metal ion solubility
hydrated heat inorganic compound lattice energy