

结构参数 F_1 对气态 AB_n 型分子标准生成焓的定量关系研究

冯琳^{*·1} 杨锋¹ 罗明道² 屈松生²

(¹ 西南师范大学化学化工学院, 重庆 400715)

(² 武汉大学化学系, 武汉 430072)

本文用矩阵的方法定义了结构参数 F_1 , F_1 由三个矩阵相乘得到一个无量纲的数, 它考虑了分子中原子之间的联结关系, 顶点原子的特点和相邻原子的成键情况。用 F_1 对 116 个气态 AB_n 型分子的标准生成焓进行相关性研究, 相关系数 R 为 0.9560。

关键词: 结构参数 F_1 气态 AB_n 型分子 标准生成焓 定量关系
分类号: O641

0 引言

用图形不变量研究结构与性质的关系一直是化学家们关注的问题^[1-5]之一, 虽然已经取得了诸多成果, 但仍有许多问题需要解决。其一, 许多图形不变量只考虑分子中原子的联结关系而无视其化学环境^[1,7,8], 其二, 对于具有多种氧化态的元素无法描述^[2], 其三, 图形不变量较少用于无机体系, 因为无机体系元素种类众多, 价态复杂。近来部分学者建议了一些新的包含键参数的拓扑指数并证明对某些无机体系保持有效^[4-6]。本文试图用矩阵来表达分子的联结情况和分子中原子的化学环境, 并试图使之在较广泛的情况下得到应用。

1 理论

为了抓住分子主要的结构信息, 我们用 I 、 W 、 X 三个矩阵来表达任意分子的联结情况和化学环境。结构参数 F_1 定义为:

$$F_1 = IWX \quad (1)$$

式(1)中, I 代表 n 个顶点原子电负性倒数组成的行矩阵。 $I = (\frac{1}{I_1}, \frac{1}{I_2}, \dots, \frac{1}{I_n})$, I 反映了顶点原子的特征。

W 表示所研究分子图的关联矩阵。 W 反映了顶点与边的联结关系, n 个顶点(原子) m 条边的分子的 W 为:

$$W = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{bmatrix}_{n \times m}$$

$$a_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{第 } j \text{ 个键与第 } i \text{ 个原子相关联。} \\ 0 & \text{其它。} \end{cases}$$

收稿日期: 1999-06-21。收修改稿日期: 1999-09-27。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773033)。

* 通讯联系人。

第一作者: 冯琳, 女, 35岁, 讲师; 研究方向: 结构无机化学。

W 矩阵是根据图论中点与线的关联矩阵而来的。其中 i 可以等于 j 。关联即联结关系。

X 表示 m 条边(键)电荷-半径比之差组成的列矩阵 $X' = (\Delta X_1, \Delta X_2, \dots, \Delta X_m)$, X' 为 X 的转置矩阵。于是:

$$F_1 = \left(\frac{1}{I_1}, \frac{1}{I_2}, \dots, \frac{1}{I_n} \right) \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta X_1 \\ \Delta X_2 \\ \vdots \\ \Delta X_m \end{bmatrix} \quad (2)$$

对 AB_n 型分子,式(2)可简化为下式:

$$F_1 = \frac{n(I_1 + I_2)}{I_1 I_2} \Delta X \quad (3)$$

关于 ΔX 说明如下:(1) ΔX 恒取正值,(2) AB_n 型分子中,A 处于正价,B 处于负价,对于 A, 电荷-半径比为 $\frac{m_A}{r_A}$, m_A 为 A 成键电子数,或氧化数。对于 B, 电荷-半径比为 $\frac{z_B}{r_B}$, z_B 为 B 的价电子数。(3) r_A 、 r_B 取单价共价半径,为保持 F_1 的无量纲性,令碳的共价半径 0.077nm 为 1,其它与之相比即得,谓之相对共价半径。故式(3)中 ΔX 可写为:

$$\Delta X = \left| \frac{z_B}{r_B} - \frac{m_A}{r_A} \right| \quad (4)$$

本文电负性取鲍林值^[9],共价半径值取自文献^[9]。

2 结果与讨论

用式(3)计算出所研究分子的 F_1 ,并把 F_1 和相应分子的标准生成焓列于表 1。对 F_1 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 进行线性回归,得:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -632.3116 + 110.5568 F_1 \quad (5)$$

$$R = 0.9560 \quad N = 116 \quad S = 119.2$$

式中, R 是相关系数, N 为回归分子数, S 为回归方程的标准差

式(3)(4)(5)可合并为一个式子:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -632.3116 + \frac{110.5568n(I_1 + I_2)}{I_1 I_2} \left(\frac{z_B}{r_B} - \frac{m_A}{r_A} \right) \quad (6)$$

式(6)就是 AB_n 型气态分子标准生成焓与原子分子结构参数的关系式,利用式(6),已知 $\Delta_f H_m^\ominus$ 可求共价半径 r_A 或 r_B ,反之亦然。作为验证,把标准生成焓和 r_B 作为已知,通过式(6)求出 r_A 并和文献值进行了对比。

compounds	PCl ₅	SF ₆	WF ₆	ZrF ₄	TeF ₆	ReF ₆	AlF ₃
r_A calcd. value/nm	0.119	0.145	0.142	0.146	0.139	0.114	0.161
r_A literature value/nm ^[9]	0.110	0.104	0.130	0.145	0.137	0.128	0.125

计算值和文献值颇为接近,说明 F_1 的构造抓住了分子的主要结构信息。应该说明的是,本文中 $\frac{z_B}{r_B} > \frac{m_A}{r_A}$ 。

本文通过矩阵定义的结构参数 F_1 是一个无量纲的量,它可应用于不同的分子系列,对 AB_n 型分子, F_1 可化简为式(3),表 1 的相关性研究表明, F_1 能较好地描述分子的结构特点。由于表 1 所列分子价态较为复杂(从 -2 至 +6),原子种类较多(有主族金属元素,非金属元素,半金属元素,过渡金属元素),键型过渡性大(从典型的离子键到典型的共价键,包含过渡键型

和配位键),用116个化合物的 F_1 与 $\Delta_f H_m^\ominus$ 进行相关分析,相关系数为 $R=0.9560$,这是一个令人满意的结果。

表1 部分 AB_n (气态)型分子的 F_1 和 $-\Delta_f H_m^\ominus$ [10]Table 1 Structural Parameter F_1 and the Standard Formation Enthalpy Change $-\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ · mol⁻¹) of AB_n Type (Gas State) Molecules

compd.	F_1	$-\Delta_f H_m^\ominus$	compd.	F_1	$-\Delta_f H_m^\ominus$	compd.	F_1	$-\Delta_f H_m^\ominus$
AlF	6.2976	265.3	TiCl ₃	11.0832	539.3	AlCl ₃	10.7892	584.5
AlF ₂	11.4659	732.2	TiCl ₄	12.4444	763.2	TiI	3.7006	-274.1
AlF ₃	15.5048	1207.8	WCl	4.4715	-553.5	CoCl	4.2494	-192.9
AsF ₃	16.1411	1236.8	WCl ₂	7.8514	12.6	TiI ₂	6.1566	57.7
CuF	5.3007	-50.2	WCl ₄	11.3360	336.0	CoCl ₂	7.3188	94.5
FeF ₂	9.9220	389.5	WCl ₅	11.4408	412.5	TiI ₃	7.3683	149.8
FeF ₃	13.2789	820.9	ZrCl	5.1474	-205.4	CoCl ₃	9.2080	163.6
HgF	5.3965	-2.9	ZrCl ₂	9.1820	326.4	ZrI	3.9241	-591.2
ReF ₆	18.0573	1134.3	ZrCl ₃	12.1041	602.5	CuCl	4.1145	-91.1
SbF ₃	13.6192	915.5	ZrCl ₄	13.9136	866.1	ZrI ₂	6.6645	66.9
SeF ₄	12.9429	811.7	AlBr	4.2100	-15.9	FeCl	4.2494	-251.0
SeF ₆	14.1496	1117.1	AlBr ₃	8.8460	410.9	ZrI ₃	8.2218	221.8
SiF	5.5003	4.2	AsBr ₃	7.2489	132.1	FeCl ₃	9.2080	253.1
SiF ₂	9.9404	614.5	GeBr ₄	8.0445	298.7	ZrI ₄	8.5956	355.2
SiF ₃	13.3199	1119.2	HgBr	3.7407	-104.2	GaCl	4.6272	81.8
SiF ₄	15.6394	1613.4	SeBr ₂	5.2803	20.9	AlS	3.4243	-238.9
TeF	5.0282	87.0	SiBr ₂	6.2281	42.7	GeCl ₄	10.3815	539.7
TeF ₂	9.2400	384.9	SnBr ₄	9.2296	314.6	AlSe	2.9431	-221.3
TeF ₄	15.2149	948.1	TiBr	4.2435	-212.5	HgCl	4.2206	-78.5
TeF ₅	16.9780	950.6	TiBr ₂	7.2924	179.1	AlTe	2.4460	-267.4
TeF ₆	17.9244	1369.0	TiBr ₃	9.1470	374.9	NiCl ₂	7.2983	305.4
TiF	6.3276	66.9	TiBr ₄	9.8073	550.2	AsS	2.8526	-202.9
TiF ₂	11.5856	688.3	VBr ₄	8.6566	393.3	NiCl	4.2443	-161.9
TiF ₃	15.7743	1188.7	WBr	3.9099	-586.2	AsSe	2.4530	-207.1
TiF ₄	18.8936	1551.4	WBr ₅	8.3505	199.2	RuCl ₃	8.4654	-56.1
UF ₆	21.1713	2138.6	ZrBr	4.4969	-301.2	AsTe	2.0496	-228.9
VF ₃	18.9455	1433.9	ZrBr ₂	7.8557	184.1	RuCl ₄	9.3301	93.3
WF	5.7786	-386.2	ZrBr ₃	10.0768	431.0	GeO	4.1903	30.7
WF ₆	19.7772	1721.7	ZrBr ₄	11.1600	642.7	SbCl ₃	11.6650	394.3
ZrF	6.7067	82.4	AlI ₃	7.0547	205.0	HgO	4.2013	-41.8
ZrF ₂	12.3891	613.8	CuI	3.1444	-259.0	SeCl ₂	6.1923	33.5
ZrF ₃	17.0476	1188.3	FeI ₂	2.6039	-87.9	SeO	3.4606	-62.3
ZrF ₄	20.6820	1661.9	GeI ₄	5.8404	7.7	SiCl	4.2545	-191.2
AlCl	4.8284	51.5	HgI	3.2587	-133.5	SiO	4.1449	100.4
AlCl ₂	8.4248	313.8	SiI ₂	5.2296	-82.0	SiCl ₂	7.3390	164.4
SiCl ₃	9.2533	401.7	SiSe	2.5594	-202.9	SiS	2.9872	-122.1
TaCl ₄	12.5836	570.3	ZrO	5.1811	-58.6	TiCl ₂	8.5554	282.4
TeCl ₂	6.9948	113.0	ZrS	3.7665	-309.6	SBr ₂	4.9173	12.6
TiCl	4.8611	-154.4	CuBr	3.5957	-159.0			

为了更好地说明 F_1 对分子结构描述的合理性,我们进一步进行相关性分析:

(1)对表1所有氟化物进行回归处理,正价元素包括 Fe, Cu, As, Hg, Sb, Se, Si, Te, Ti, U, V, W, Zr, 其中,同一元素可以处于不同价态,得:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -683.5705 + 117.4141 F_1 \quad (7)$$

$$R = 0.9577 \quad N = 33 \quad S = 122.3$$

说明同一负价元素与不同的正价元素组成的分子的标准生成焓与 F_1 有良好的线性关系。

(2)对表1所有的锆化物进行回归处理,负价元素包括 F, Cl, Br, I, O, S, 得:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -802.6753 + 120.0351 F_1 \quad (8)$$

$$R = 0.9870 \quad N = 18 \quad S = 66.0$$

说明处于不同价态的同一元素与不同的负价元素组成的化合物的标准生成焓与 F_1 有很好的线性关系。

对于电荷-半径比,我们的处理方法在文献^[11]基础上稍作加工,一方面共价半径取相对值以消除其量纲,另一方面明确规定,正价元素的电荷-半径比中的电荷不是取价电子数而是取成键电子数,其物理意义与文献^[11]是一致的。这样处理的理由在于价电子数不能区别同一元素处于不同价态,而且在成键过程中对成键最为重要的参数是成键电子数而不是价电子数。在文献^[2]中,对于同一元素处于不同氧化态是不能区分的,如 W^+ , W^{2+} , W^{3+} , W^{4+} , W^{5+} , W^{6+} , δ° 皆取同一数值 0.08955,说明 F_1 中成键电子数的概念能很好地描述元素不同的氧化态。当然,拓扑学的方法只是一种近似的方法,因为它不研究原子分子中电子相互作用的细节。但由于其方法简单,在结构-性质的相关性研究中越来越受到重视。

参 考 文 献

- [1] Wiener H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, **69**, 17.
- [2] Kier L. B., Hall L. H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic Press: New York, **1976**, p82.
- [3] WANG Lian-Sheng(王连生), HAN Shuo-Kui(韩朔葵) *Organic Quantitative structure-activity correlativity*(有机定量结构-活性相关), Beijing: Chinese Environmental Science Press, **1993**, p289.
- [4] XIN Hou-Wen(辛厚文), ZHANG Hong-Guang(张宏光) *Huaxue Wuli Xuebao*(*Chinese J. Chem. Phys.*), **1990**, **3**(5), 331.
- [5] LI Lin-Feng(李林峰), YOU Xiao-Zhen(游效曾) *Kexue Tongbao*(*Chinese Science Bulletin*), **1993**, **38**(5), 421.
- [6] YANG Feng(杨 锋), LUO Ming-Dao(罗明道), YAN Xiao-Ci(颜肖慈), QU Song-Sheng(屈松生) *Huaxue Wuli Xuebao*(*J. Chem. Phys.*), **1997**, **10**(1), 1.
- [7] Hosoya H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, **44**, 2332.
- [8] Estrada E. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1995**, **35**, 1022.
- [9] Stark J. G., Wallace H. G., Translated by YANG Hou-Chang(杨厚昌) *Chemical Data Book*(化学数据手册), Beijing: Petroindustry Press, **1980**, p30.
- [10] XU Zhi-Hong(许志宏), WANG Le-Shan(王乐珊) *Inorganic Thermochemistry Data Bank*(无机热化学数据库), Beijing: Science Press, **1987**, p193.
- [11] CHENG Nian-Yi(陈念贻) *The Functions and Applications of Bonding Parameter*(键参数函数及其应用), Beijing: Science Press, **1976**, p16.

Studies on the Relationship Between Structural Parameter F_1 and $\Delta_f H_m^\ominus$ of AB_n compounds of Gas State

FENG Lin YANG Feng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Normal University, Chongqing 400715)

LUO Ming-Dao QU Song-Sheng

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

A structural parameter F_1 is proposed for AB_n molecules. (A = Al, As, Cu, Fe, Hg, Re, Sb, Se, Ti, W, Zr, Si, Te, U, V, Sn, Co, Ge, Ga, Ni, Ru, Ta, S; B = F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te) F_1 is correlative with the atomic electronegativity, the connective cases, the covalent radius, the number of the valence electron of atom B and the number of the bonding electron of atom A. The values of F_1 are calculated. the linear relationship between F_1 and $\Delta_f H_m^\ominus$ for 116 compounds is obtained. The correlation coefficient is 0.956.

Keywords: structural parameter F_1 $AB_n(g)$ molecules standard formation enthalpies quantitative relation