

过渡元素卤化物标准生成焓的连接性拓扑研究

冯长君

(徐州教育学院化学系, 徐州 221006)

基于邻接矩阵和成键原子的价环值(V_i), 建立 2 个新连接性指数(0H , 1H)。它们与 33 种过渡元素卤化物标准生成焓的直线方程为:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -38.39 + 228.08 {}^0H, \quad r = 0.9903$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus = 127.45 + 318.50 {}^1H, \quad r = 0.9840$$

与其它指数相比, 新指数计算更为准确。结果表明, 0H 、 1H 具有良好的结构选择性和性质相关性, 可用于预测其它过渡元素卤化物的标准生成焓。

关键词: 价环值 连接性指数 过渡元素 卤化物 标准生成焓
Kier 指数
分类号: O613.4

分子拓扑指数是从分子图中提取出来的不变量, 用以表征分子的大小、形状、分支等结构特征^[1]。自 Wiener^[2]以来, 迄今已报道 100 余种拓扑指数。其中得到广泛应用的是由 Randic^[3]提出、后经 Kier 等人^[4]进一步发展的价连接性指数(${}^m\chi'$)。但因其顶点的点价 δ_i 不反映原子的氧化态, 其中的价电子数难以描述过渡元素的化学行为。本文计算了 33 种过渡元素卤化物的 ${}^0\chi'$ 、 ${}^1\chi'$, 分别与其标准生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)关联, 相关系数(r)仅有 0.0947、0.0665, 归于零相关。杨锋等人^[5,6]定义成键原子的结构参数 δ_i :

$$\delta_i = m_i Z_i' / n_i^2 \quad (1)$$

式中 m_i 、 Z_i' 、 n_i 依次为原子 i 的成键电子数、有效价电子数、价轨道中的最高主量子数。 δ_i 较好地克服 δ_i' 的不足, 故由 δ_i 建立的结构参数(X)与上述卤化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 具有良好的相关性, 其 r 为 0.9400。然而, δ_i 不能有效揭示原子的成键性质及其所处的化学环境。为此, 笔者定义原子的价环值(V_i), 由其建构改进的连接性指数(mH)。其中的 0H 、 1H 与上述卤化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 显著相关, 其 r 分别为 0.9903、0.9840。

1 mH 的建构方法

在 Randic 的碳原子支化度基础上, Kier 等人提出也适用于杂原子的点价 δ_i :

$$\delta_i = \frac{Z_i' - h_i}{Z_i - Z_i' - 1} \quad (2)$$

式中 Z_i' 、 Z_i 为原子 i 的价电子数、电子总数, h_i 为与其键合的氢原子数。相应价连接性指数(${}^m\chi'$)为:

$${}^m\chi' = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \dots)^{-0.5} \quad (3)$$

收稿日期: 2000-01-03。收修改稿日期: 2000-05-18。

* 通讯联系人。

作者: 冯长君, 男, 46 岁, 教授; 研究方向: 物质的构效学。

其中 0 阶指数(${}^0\chi^v$)、1 阶指数(${}^1\chi^v$):

$${}^0\chi^v = \sum (\delta_i^-)^{-0.5} \quad (4)$$

$${}^1\chi^v = \sum (\delta_i^- \cdot \delta_i^-)^{-0.5} \quad (5)$$

如 CrCl_3 中 Cr、Cl 的 δ_i^- 为: 0.35294、0.77778, 代入(4)、(5)式得:

$${}^0\chi^v = (0.35294)^{-0.5} + 3 \times (0.77778)^{-0.5} = 5.0849$$

$${}^1\chi^v = 3 \times (0.35294 \times 0.77778)^{-0.5} = 5.7259$$

考虑成键原子之间存在相互作用及其受成键数 (m_i , 在化合物中通常与其氧化数的绝对值相同) 的影响, 笔者定义表征成键原子行为的特征值 (V_i) 为:

$$V_i = \left(\frac{\Delta\chi_{pi}}{n_i^*} \right)^2 \cdot \sqrt{1 + \Delta m_i} \quad (6)$$

式中 $\Delta\chi_{pi}$ 、 Δm_i 分别为成键原子 i 与 j 的 Pauling 电负性差值、成键数差值。 n_i^* 为成键原子 i 的 s 价电子的有效主量子数, 它与相应主量子数 (n_i) 的关系^[7]为:

$$n_i: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

$$n_i^*: 0.85, 1.99, 2.89, 3.45, 3.85, 4.36, 4.99$$

例如在 CrCl_2 分子中, Cr-Cl 键的 $\Delta\chi_{pi} = 3.16 - 1.66 = 1.50$, $\Delta m_i = 2 - 1 = 1$, Cr、Cl 的 n^* 为 3.45、2.89, 代入(6)式得:

$$V_{\text{Cr}} = \left(\frac{1.50}{3.45} \right)^2 \times \sqrt{1 + 1} = 0.26734$$

$$V_{\text{Cl}} = \left(\frac{1.50}{2.89} \right)^2 \times \sqrt{1 + 1} = 0.38098$$

同法可求得在 CrCl_3 分子中 Cr、Cl 的 V_i 为: 0.32742、0.46660。由式(6)及实例可见, V_i 蕴含以下信息:

(1) 反映原子 i 的成键性质: 定性比较键的极性, 通常用成键两原子的电负性差值 ($\Delta\chi_p$) 来判断。 $\Delta\chi_p$ 越大, 键的极性越强。当 $\Delta\chi_p$ 大于 1.7 时, 通常为离子键。显然 V_i 与键的极性正相关, V_i 越大, 键的极性越强, 且 $V_i = 0$ 对应于非极性共价键。

(2) 较为全面地揭示成键原子之间的相互作用: 由于 Pauling 电负性标度是不随元素氧化态及成键原子影响的固定值, 因此, 仅用 $\Delta\chi_p$ 不能全面反映成键原子之间的相互作用。根据 Pauling 定义, 电负性是原子在分子中吸引电子的能力。那么, 成键原子之间的相互作用就应与其所呈现的价态、键合原子的种类等因素有关。在过渡元素卤化物 (M_dX_f , $d, f = 1, 2 \cdots$) 中, 卤原子与 M 仅呈单键, 因此, $1 + \Delta m_i$ 与 M 的氧化态是一致的。对于多电子原子, 其电子间存在屏蔽效应、钻穿效应, 而用 n_i^* (不用 n_i) 予以表征。以上因素在 V_i 中已包含, 可以认为 V_i 较为全面地反映成键原子之间的相互作用。

(3) 反映原子所处的化学环境: 原子 i 与不同种原子或同一元素不同价态的原子键合, 它所处的化学环境均不相同, 相应的 $\Delta\chi_{pi}$ 或 Δm_i 也不相同。这就导致 V_i 有不同的值与之对应, 表明 V_i 具有揭示成键原子所处化学环境的功能。例如 CuCl_2 中 Cl 的 V_i 为 0.26882, 这与其在 CrCl_2 、 CrCl_3 中的 V_i 是不同的, 当然 Cl 原子在这 3 个分子中所处的化学环境也是不同的。因此, 笔者将 V_i 称为原子 i 的价环值。这是 Kier 的 $\delta_i^{[4]}$ 及杨锋的 $\delta_i^{[5]}$ 所不及的。例如, 无论在何种分子中, Cl 原子的 δ_i^- 均为 0.77778, δ_i 均为 0.85416。

基于过渡元素卤化物标准生成焓随 V_i 的递变方向, 笔者定义价环连接性指数 (mH) 为:

$${}^mH = \sum (V_i \cdot V_j \cdots)^{0.5} \quad (7)$$

它是一个指数体系,其中的0阶项(0H)、1阶项(1H)的计算公式:

$${}^0H = \sum (V_i)^{0.5} \quad (8)$$

$${}^1H = \sum (V_i \cdot V_j)^{0.5} \quad (9)$$

例如 CrCl_3 的 0H 、 1H 为:

$${}^0H = (0.32742)^{0.5} + 3 \times (0.46660)^{0.5} = 2.621$$

$${}^1H = 3 \times (0.32742 \times 0.46660)^{0.5} = 1.1726$$

由于本文 M_dX_f 的 1H 中仅有7个大于1,其余均小于1,且有5个小于0.1;考虑与 0H 的有效位数相一致,故对 1H 多保留1位小数。

以 Kier 的 δ_i^* 代 V_i ,按(8)、(9)式计算的拓扑指数为 ${}^0X'$ 、 ${}^1X'$:

$${}^0X' = \sum (\delta_i^*)^{0.5} \quad (10)$$

$${}^1X' = \sum (\delta_i^* \cdot \delta_j^*)^{0.5} \quad (11)$$

如 CrCl_3 的 ${}^0X'$ 、 ${}^1X'$:

$${}^0X' = (0.35294)^{0.5} + 3 \times (0.77778)^{0.5} = 2.9520$$

$${}^1X' = 3 \times (0.35294 \times 0.77778)^{0.5} = 1.5718$$

2 0H 、 1H 与 M_dX_f 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的相关性

将文献^[5,6]中38种过渡元素卤化物标准生成焓($-\Delta_f H_m^\ominus$)和实验值及相应的 0H 、 1H 列于表1。用最小二乘法拟合 0H 、 1H 与 $-\Delta_f H_m^\ominus$ 的线性回归方程如下:

(1) No. 19 ~ 38

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -42.19 + 224.69 {}^0H \quad (12)$$

$$n' = 20, r = 0.9890(0.9496, 0.9509), F = 803, S = 56.99$$

括号中为文献^[5,8]给出的线性相关系数值,其中0.9496是笔者按文献^[5]的 X 值拟合的,文献^[8]中的(16)式应为直线方程。

$$-\Delta_f H_m^\ominus = 116.62 + 312.75 {}^1H \quad (13)$$

$$n' = 20, r = 0.9854, F = 604, S = 65.45$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -17.88 + 189.79 {}^0H + 49.01 {}^1H \quad (14)$$

$$n' = 20, R = 0.9891, F = 384, S = 56.67$$

(2) No. 1 ~ 33

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -38.39 + 228.08 {}^0H \quad (15)$$

$$n' = 33, R = 0.9903(0.9400), F = 1572, S = 46.10$$

括号中为文献^[6]的相关系数值。

$$-\Delta_f H_m^\ominus = 127.45 + 318.50 {}^1H \quad (16)$$

$$n' = 33, r = 0.9840, F = 944, S = 59.09$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -32.91 + 220.39 {}^0H + 10.88 {}^1H \quad (17)$$

$$n' = 33, R = 0.9903, F = 761, S = 46.08$$

按式(15)给出的估算值(表1中的“Cal. 1”)与其实验值基本吻合。对于 No. 34 ~ No. 38 的“Cal. 1”为按式(15)的预测值。表1的“Cal. 2”为文献^[6]的计算值。

(3) No. 1 ~ 38

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -37.00 + 226.52 {}^0H \quad (18)$$

$$n' = 38, r = 0.9881, F = 1481, S = 48.87$$
$$- \Delta_f H_m^\ominus = 127.82 + 316.88 \text{ } ^1H \tag{19}$$

$$n' = 38, r = 0.9813, F = 935, S = 61.09$$
$$- \Delta_f H_m^\ominus = -34.36 + 222.82 \text{ } ^0H + 5.26 \text{ } ^1H \tag{20}$$
$$n' = 38, R = 0.9881, F = 720, S = 48.87$$

表 1 过渡元素卤化物标准生成焓与⁰H、¹H的相关性

Table 1 Correlativity between $\Delta_f H_m^\ominus$ and $^0H, ^1H$ of Transitional Element Halides

No.	M_nX_f	V_M	V_X	0H	1H	$-\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
						exp.	cal. 1	cal. 2
1	CoBr ₂	0.13859	0.13859	1.117	0.2772	232	216	223
2	CoI ₂	0.07229	0.05805	0.751	0.1296	102	133	145
3	Hg ₂ I ₂	0.03241	0.04156	0.768	0.0734	121	137	86
4	NiF ₂	0.50912	1.53020	3.188	1.7653	667	689	747
5	NiCl ₂	0.18565	0.26457	1.460	0.4432	316	295	422
6	NiBr ₂	0.13099	0.13099	1.086	0.2620	227	209	233
7	CuBr ₂	0.13350	0.13350	1.096	0.2670	141	212	241
8	IrCl ₂	0.06856	0.15605	1.052	0.2069	179	202	277
9	FeCl ₂	0.21018	0.29952	1.553	0.5018	341	316	402
10	FeCl ₃	0.25741	0.36683	1.719	0.9219	405	354	697
11	ZnI ₂	0.12120	0.09733	0.972	0.2172	209	183	170
12	VCl ₂	0.27814	0.39637	1.787	0.6641	452	369	362
13	VCl ₃	0.34065	0.48545	2.674	1.2200	573	571	648
14	ZnCl ₂	0.27091	0.38608	1.763	0.6468	416	364	438
15	ZrCl ₄	0.45187	0.80193	4.254	2.4079	962	932	809
16	Hg ₂ Cl ₂	0.10010	0.15605	1.423	0.2500	265	286	353
17	HgCl ₂	0.10010	0.15605	1.106	0.2500	230	214	294
18	AgCl	0.10207	0.18114	0.745	0.1360	127	132	51
19	CrCl ₂	0.26734	0.38098	1.752	0.6383	396	361	377
20	CrCl ₃	0.32742	0.46660	2.621	1.1726	563	559	667
21	CoF ₂	0.52398	1.57488	3.234	1.8168	665	699	738
22	CoCl ₂	0.19467	0.27742	1.495	0.4648	326	303	412
23	CuF ₂	0.51405	1.54502	3.203	1.7824	531	692	756
24	CuCl	0.13338	0.19008	0.801	0.1592	135	144	110
25	FeBr ₂	0.15172	0.15172	1.169	0.3034	251	228	213
26	Hg ₂ Br ₂	0.06856	0.10950	1.185	0.1733	207	232	164
27	HgBr ₂	0.06856	0.10950	0.924	0.1733	170	172	105
28	AgF	0.28352	1.06121	1.563	0.5485	203	318	213
29	MnI ₂	0.14639	0.11755	1.068	0.2624	248	205	123
30	AgBr	0.07157	0.08913	0.566	0.0799	99.5	91	-41
31	AgI	0.03595	0.03595	0.379	0.0360	62.4	48	-83
32	UF ₄	0.54297	3.41406	8.128	5.4461	1850	1815	1402
33	Hgl ₂	0.03241	0.04156	0.588	0.0734	105	96	26
34	CuBr	0.09440	0.09440	0.615	0.0944	105	102	
35	CuCl ₂	0.25151	0.26882	1.538	0.5200	206	312	
36	CdF ₂	0.50034	1.87275	3.444	1.9360	690	747	
37	CdCl ₂	0.20617	0.36590	1.664	0.5493	389	341	
38	CdBr ₂	0.15389	0.19164	1.268	0.3435	314	251	

3 结果讨论

3.1 mH 对无机物分子呈现良好的结构选择性

各种无机物分子中所含原子的种类和数目以及原子的成键数、Pauling 电负性等因素不会完全相同,按式(6)计算的 V_i 值(一般)也会不同。由 V_i 建构的 mH ,对不同的无机分子,其值通常也不相同。即对无机分子之间的结构差异具有很强的区分能力,呈现良好的结构选择性。本文 38 种无机分子的 0H 未出现简并现象便是实证。但 1H 存在 3 对简并,这是因为它们都含有 Hg-Hg 键,此键的 $\Delta\chi_p=0$ 之故。由此推论:所有单质的 mH 均为零。这是因为它们原子的 $V_i=0$ 。

3.2 0H 、 1H 包含了影响标准生成焓的主要因素

影响无机物标准生成焓的主要因素有成键数和化学键的离子性百分数。由若干种同类型原子组成的不同种分子,其 $\Delta_f H_m^\ominus$ 主要由成键数决定,如 CrCl_2 与 CrCl_3 。在成键数相同情况下, $\Delta_f H_m^\ominus$ 主要由化学键的离子性百分数(D_i)决定。 D_i 越大,其 $-\Delta_f H_m^\ominus$ 越大。如 AgF 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 中 Ag-X 键的 $\Delta\chi_p$ 值依次递减,其 D_i 也随之递减,相应 $-\Delta_f H_m^\ominus$ 也逐渐减小。以上两种因素在 V_i 、 0H 、 1H 中均已包含,故 0H 、 1H 与 $-\Delta_f H_m^\ominus$ 呈显著相关成为必然。在样本数(n')相同或较大的情况下,本文的相关性都优于文献^[5,6,8]。对于 No. 1 ~ No. 33 过渡元素卤化物,按式(15)给出的估算值与其实验值的平均误差只有 31.06,而文献^[6]则高达 86,是本文的 2.8 倍。用式(15)对未参与回归的 No. 34 ~ No. 38 进行预测,其预测误差为 55.4。这比笔者前文^[8]给出的估算误差 118.4 要小得多。表明式(15)具有普适性,可用于过渡元素卤化物标准生成焓的预测。

通常认为连接性指数的 0 阶项反映原子权重、1 阶项反映原子间紧邻相互作用对物质理化性质的影响^[9]。两者对同一性质的相关程度一般有较大差别。例如本文的 33 种卤化物的 $-\Delta_f H_m^\ominus$ 与 ${}^0X'$ 、 ${}^1X'$ 的直线方程为:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -58.63 + 151.17 {}^0X', \quad r = 0.9014 \quad (21)$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus = 116.81 + 195.56 {}^1X', \quad r = 0.6091 \quad (22)$$

两者的 r 相差 0.2923。然而, 0H 、 1H 与 $-\Delta_f H_m^\ominus$ 的相关性差异较小,都小于 0.01。如式(12)与式(13)的 $\Delta r = 0.0036$ 。这是因为在价环值 V_i 中的 $\Delta\chi_p$ 、 Δm_i 已蕴含键合原子的连接性,并带入 0H 中,才导致 Δr 很小。 0H 、 1H 相对于 V_i ,可谓呈现原子间的二次连接性,更能客观地揭示分子结构特征,全面反映分子结构信息。这也是本文的 0H 、 1H 相关性明显优于文献^[5,6,8]以及 ${}^0X'$ 、 ${}^1X'$ 的原因。

3.3 稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 mH 的一致性

单质是由同种原子组成的,成键原子的 V_i 为零。根据式(7),所有单质分子的 0H 、 1H 、 $\dots$ 、 mH 均为零,这正好与稳定单质的标准生成焓为零相一致。然而本文所建的回归模型:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = a + b {}^0H (\text{或 } {}^1H) \quad (23)$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus = a' + b_1 {}^0H + b_2 {}^1H \quad (24)$$

中的 a 或 a' 都不为零。究其原因有二:

(1) 式(23)、(24)仅反映它们之间的相关关系,并非函数关系。即 r 或 R 都小于 1,因此, a 或 $a' \neq 0$ 。本文回归的结果呈现这样一种倾向: r 或 R 越大,其 a 或 a' 的绝对值越小越趋向于零。如式(16)、(15)、(17)的 r 或 R 依次增大, a 或 a' 的绝对值依次减小。式(13)、(12)、(14)以及式(19)、(18)、(20)也都呈现这种倾向。由此可得推论:在无实验误差、计算误差情况下,当 r

或 $R = 1$ 时, a 或 $a' = 0$ 。

(2) 在实验测定及计算等过程中存在误差, 也会使原本是函数关系转变为相关关系, 导致 a 或 $a' \neq 0$ 。

4 影响拓扑指数相关性的因素

33 种过渡元素卤化物的 $-\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}$ 与 Kier 的 $^{\circ}\chi'$ 、 $^{\circ}\chi$ 的线性相关系数分别为 0.0947、0.0665。此 $-\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}$ 与 $^{\circ}\chi'$ 、 $^{\circ}\chi$ 、杨锋的 X 、 $^{\circ}H$ 的 r 依次为: 0.9014、0.6091、0.9400、0.9903。对其考察不难发现, 影响拓扑指数相关性的主要因素是: 计算形式与原子特征值。

(1) 在原子特征值相同条件下, 拓扑指数的计算形式起关键作用。如 $^{\circ}\chi'$ 与 $^{\circ}\chi$ 都使用同样的原子特征值 δ_i , 但计算形式不同, 导致相关程度的天壤之别。

(2) 在计算形式相同情况下, 原子特征值蕴含的信息量起重要作用。影响物质的某种理化性质, 通常有多种因素。显然, 原子特征值中蕴含这些因素的信息量越多, 由其建构的拓扑指数的相关性越高。 $^{\circ}\chi'$ 、 X 、 $^{\circ}H$ 的计算形式相同, 但与 $-\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}$ 的相关程度依次增强。就是因为它们的 δ_i 、 δ_i 、 V_i 中蕴含影响 $-\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}$ 的因素的信息量逐渐增多。

参 考 文 献

- [1] WANG Lian-Sheng(王连生) *Progress in Environmental Chemistry*(环境化学进展), Beijing: Chemical Industry Press, 1995, p104 ~ 114.
- [2] Wiener H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 17.
- [3] Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 6609.
- [4] Kier L. B., Hall H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic Press: New York, 1976, p82.
- [5] YANG Feng(杨 锋), WANG Li-Ya(王利亚), YAN Xiao-Ci(颜肖慈) et al *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), 1998, 14(2), 199.
- [6] YANG Feng(杨 锋), YAN Xiao-Ci(颜肖慈), LUO Ming-Dao(罗明道) et al *Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao*(Chinese J. of Atomic and Molecular Phys.), 1998, 15(1), 110.
- [7] Zhang Y. H. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 3886.
- [8] FENG Chang-Jun(冯长君) *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), 1999, 15(3), 363.
- [9] FENG Chang-Jun(冯长君) *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), 1999, 15(5), 625.

The Connectivity Topological Research on Standard Enthalpy of Formation for Transition Element Halide

FENG Chang-Jun

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

On the basis of adjacency matrix and valence environment values(V_i) of bonding atoms, two new connectivity indices (0H and 1H) have been developed for research on the standard enthalpies of formation for 33 transitional element halides in this paper. Their linear regression equations are set up by the least square method:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = -38.39 + 228.08 {}^0H, \quad r = 0.9903$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus = 127.45 + 318.50 {}^1H, \quad r = 0.9840$$

Compared with other indices, the new indices have a higher calculation accuracy. It is concluded that the indices bear good structure selectivity and property relativity. It can be extended to predict the standard enthalpies of formation of other transitional element halides.

Keywords: valence environment value connectivity index transitional element
halide standard enthalpy of formation Kier's indices