

拓扑指数 mV 与无机氢化物 pK_{a1} 的关系

徐士友

(巢湖学院 化学系 安徽 巢湖 238000)

摘要:文章构建了拓扑指数 mV ,用其 0 阶(0V)指数、1 阶指数(1V)和 $(x_A - x_H)^2$,与 13 种无机氢化物的 pK_{a1} 值关联,拟合成 3 个回归方程,其相关系数与复相关系数分别为 0.994 2、0.995 5 和 0.995 1,预测取得了较好的结果。

关键词:价电子轨道平均能量;平均能级;无机氢化物;拓扑指数

中图分类号:O611.61; O189.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5060(2006)03-0272-03

Relationship between the topological index mV and pK_{a1} of inorganic hydrides

XU Shi-you

(Dept. of Chemistry, Chaohu College, Chaohu 238000, China)

Abstract: In this paper, the topological index mV is proposed. Using 0V , 1V , and $(x_A - x_H)^2$, some regression equations of pK_{a1} of inorganic hydrides are set up. Their correlation coefficient and multiple correlation coefficient are 0.994 2, 0.995 5 and 0.995 1, respectively. Good prediction results are gained based on the proposed topological index.

Key words: average energy of valence electron orbital; average energy level; inorganic hydride; topological index

0 引 言

文献[1]指出,“分子结构和性能的定量关系”是 21 世纪需要解决的化学 4 大难题之一。用拓扑指数研究分子结构和性能的定量关系是一种良好的方法。

在已提出的约 200 种拓扑指数中,由文献[2]首先提出,然后由文献[3]改进的分子连接性指数 ${}^mX^V$ 是应用较广泛的一种拓扑指数^[4]。其核心是采用原子的核外电子总数 Z_i 、价电子数 Z_i^V 和相连的氢原子数 h_i ,定义新的原子点价 δ_i^V ,即

$$\delta_i^V = (Z_i^V - h_i) / (Z_i - Z_i^V - 1) \quad (1)$$

本文通过修改文献[3]的原子点价来建立一

种新的拓扑指数,预测元素周期表中 p 区无机氢化物的酸性,取得了较好的结果。

1 拓扑指数 mV 的构建

在无机物氢化物 HaA 中,若 A 原子第 x 个价电子价层数为 n_x ,轨道能量为 E_x ^[5],该能级电子数为 W_x ,则该原子的价电子轨道平均能量 E_i 定义为

$$E_i = \Sigma E_x W_x / \Sigma W_x$$

1989 年,文献[6]提出,电负性是基态时自由原子价电子的平均单电子能量,这说明 E_i 可以表征电负性的大小。价电子能级 e_x 由文献[7]确定,即 $e_x = n_x + 0.7l$, n_x 表示价电子离核的远近,

收稿日期:2005-07-18;修改日期:2005-11-04

基金项目:安徽省教育厅自然科学基金资助项目(2003kj277)

作者简介:徐士友(1944—),男,安徽巢湖人,巢湖学院副教授。

故 e_x 可以表征原子的相对大小。该原子的价电子轨道平均能级 e_i 定义为 $e_i = \sum e_x W_x / \sum W_x$, 则 A 原子和 H 原子的价电子轨道平均能级差 Δe_i 为 $\Delta e_i = e_A - e_H$ 。

物质的性质取决于物质的结构。本文认为, 无机氢化物 HaA 的性质取决于分子的拓扑性质和构成分子的原子拓扑性质。原子的拓扑性质主要是由 A 原子和 H 原子的价电子轨道平均能量 E_i 以及它们的价电子平均能级差 Δe_i 决定的, 分子的拓扑性质则与构成分子的原子个数及分子的化学键数密切相关。用(1)式构建拓扑指数预测无机氢化物的酸性, 有一定困难。本文将(1)式中的点价 δ_i^V 修改为 δ_i , 令

$$\delta_i = \sqrt{E_i / \Delta e_i} \quad (2)$$

将 δ_i 代入拓扑指数 ${}^mX^V$ 中, 稍加变化, 由此构建的价电子平均能量/能级差拓扑指数 mV 为

$${}^mV = \sum (\delta_i \times \delta_j \times \delta_k \times \dots)^{0.5} \quad (3)$$

其中, mV 的 0 阶指数(0V)及 1 阶指数(1V)计算公式分别为

$${}^0V = \sum (\sqrt{E_i / \Delta e_i})^{0.5} \quad (4)$$

$${}^1V = \sum (\sqrt{E_i / \Delta e_i} \times \sqrt{E_j / \Delta e_j})^{0.5} \quad (5)$$

(4)式中的 \sum 是对无机氢化物 HaA 中所有原子个数求和, (5)式中的 \sum 是对无机氢化物 HaA 中所有化学键数求和。

算例 如 NH_3 , $E_N = 16.82 \text{ eV}$, $E_H = 13.60 \text{ eV}$, $\Delta e = e_N - e_H = (2.0 \times 2 + 2.7 \times 3) / (2 + 3) - 1.0 = 1.42$, 则 ${}^0V = [(16.82 / 1.42)^{0.5}]^{0.5} + 3 \times [(13.60 / 1.42)^{0.5}]^{0.5} = 7.13$, ${}^1V = 3 \times [(16.82 / 1.42)^{0.5} \times (13.60 / 1.42)^{0.5}]^{0.5} = 9.79$ 。

2 mV 与无机氢化物 pKa_1 值的相关性

将价电子平均能量/能级差拓扑指数 0V 、 1V 与 p 区无机氢化物 HaA 的 pKa_1 值^[8]关联, 用最小二乘法进行回归分析, 拟合的线性方程为

$$pKa_1 = -37.26 + 10.05 {}^0V \quad (6)$$

$$N = 13 \quad r = 0.9942 \quad F = 940 \quad S = 2.11$$

$$pKa_1 = -30.97 + 6.49 {}^0V + 2.10 {}^1V \quad (7)$$

$$N = 13 \quad r = 0.9955 \quad F = 552 \quad S = 1.87$$

本文认为无机氢化物 HaA 的 pKa_1 值大小尚与 A 原子和 H 原子的电负性 x_i ^[9]之差有关。引入 $(x_A - x_H)^2$, 结合 0V , 经过拟合, 得

$$pKa_1 = -38.39 + 10.16 {}^0V + 0.97(x_A - x_H)^2$$

$$N = 13 \quad R = 0.9951 \quad F = 506 \quad S = 1.99 \quad (8)$$

(6)、(7)、(8)式的 N 为回归样品数; $r(R)$ 为相关系数(复相关系数); F 为 Fischer 检验值; S 为估计标准误差。将(6)、(7)、(8)式的计算结果列于表 1。为便于比较, 表 2 中列入了其他学者用拓扑指数预测的较好的 pKa_1 值。

表 1 本文中无机氢化物 HaA 的 pKa_1 值与 0V 、 1V 的相关性

| HaA | E_A | 0V | 1V | x_A | pKa_1 | | | |
|---|-------|---------|---------|-------|---------|--------|--------|--------|
| | | | | | exp | (6)式 | (7)式 | (8)式 |
| HF | 23.23 | 3.72 | 3.44 | 3.98 | 3.46 | 0.13 | 0.40 | 2.48 |
| HCl | 16.28 | 3.12 | 2.44 | 3.16 | -6.10 | -5.90 | -5.60 | -5.80 |
| HBr | 15.30 | 2.85 | 2.03 | 2.96 | -9.00 | -8.62 | -8.21 | -8.87 |
| HI | 13.38 | 2.63 | 1.73 | 2.66 | -11.00 | -10.83 | -10.27 | -11.46 |
| H ₂ O | 18.57 | 5.37 | 6.58 | 3.44 | 16.00 | 16.71 | 17.70 | 17.66 |
| H ₂ S | 13.67 | 4.60 | 4.70 | 2.58 | 7.20 | 8.97 | 8.75 | 8.47 |
| H ₂ Se | 13.20 | 4.21 | 3.93 | 2.55 | 3.77 | 5.05 | 4.60 | 4.50 |
| H ₂ Te | 11.94 | 3.92 | 3.38 | 2.10 | 2.46 | 2.14 | 1.57 | 1.45 |
| NH ₃ | 16.82 | 7.13 | 9.79 | 3.04 | 35.00 | 34.40 | 35.86 | 34.74 |
| PH ₃ | 12.78 | 6.13 | 7.00 | 2.19 | 27.00 | 24.35 | 23.51 | 23.89 |
| AsH ₃ | 12.69 | 5.62 | 5.88 | 2.18 | >19.00 | 19.22 | 17.85 | 18.71 |
| CH ₄ | 13.95 | 8.92 | 12.78 | 2.55 | 55.00 | 52.39 | 53.76 | 52.36 |
| SiH ₄ | 10.82 | 7.67 | 9.09 | 1.90 | >35.00 | 39.82 | 37.90 | 39.62 |
| $\sum pKa_1(\text{cal}) - pKa_1(\text{exp}) / 13$ | | | | | | 1.4662 | 1.5146 | 1.3431 |

注: 氢的电负性 x_H 为 2.20。

表 2 文献中无机氢化物 HaA 的 pK_{a1} 值与 0V 、 1V 的相关性

| HaA | E_A | 0V | 1V | x_A | pK_{a1} | | | | |
|---|-------|---------|---------|-------|-----------|----------|-----------|---------|---------|
| | | | | | 文献[10] | 文献[11] | | 文献[12] | |
| HF | 23.23 | 3.72 | 3.44 | 3.98 | 3.48 | -2.410 6 | 0.977 3 | 0.74 | 1.43 |
| HCl | 16.28 | 3.12 | 2.44 | 3.16 | -6.11 | -5.802 6 | -5.428 4 | -5.19 | -5.48 |
| HBr | 15.30 | 2.85 | 2.05 | 2.96 | -8.77 | -7.826 9 | -8.189 9 | -8.09 | -8.62 |
| HI | 13.38 | 2.63 | 1.73 | 2.66 | -11.31 | -9.207 7 | -10.433 9 | -10.23 | -11.07 |
| H ₂ O | 18.57 | 5.37 | 6.58 | 3.44 | 16.67 | 16.081 9 | 18.501 0 | 18.23 | 18.45 |
| H ₂ S | 13.67 | 4.60 | 4.70 | 2.58 | 7.71 | 9.295 3 | 9.054 4 | 9.05 | 9.05 |
| H ₂ Se | 13.20 | 4.21 | 3.93 | 2.55 | 4.39 | 5.249 5 | 4.407 6 | 4.40 | 4.57 |
| H ₂ Te | 11.94 | 3.92 | 3.38 | 2.10 | 2.61 | 2.487 8 | 0.734 1 | 0.76 | 0.96 |
| NH ₃ | 16.82 | 7.13 | 9.79 | 3.04 | 34.00 | 34.574 5 | 36.064 0 | 35.97 | 35.65 |
| PH ₃ | 12.78 | 6.13 | 7.00 | 2.19 | 24.93 | 24.393 3 | 23.621 3 | 23.54 | 23.76 |
| AsH ₃ | 12.69 | 5.62 | 5.88 | 2.18 | 22.61 | 18.325 9 | 17.186 9 | 16.89 | 17.75 |
| CH ₄ | 13.95 | 8.92 | 12.78 | 2.55 | 54.86 | 53.067 1 | 53.447 1 | 53.70 | 52.86 |
| SiH ₄ | 10.82 | 7.67 | 9.09 | 1.90 | 45.97 | 39.493 8 | 37.840 3 | 38.02 | 38.48 |
| $\Sigma pK_{a1}(\text{cal}) - pK_{a1}(\text{exp}) /13$ | | | | | 1.562 3 | 1.765 5 | 1.676 7 | 1.736 9 | 1.573 8 |

3 预测结果讨论

3.1 mV 是选择性和相关性较好的拓扑指数

本文提出的拓扑指数 0V 和 1V 的结构选择性均满足唯一性表征,结构选择性优于文献值^[10]。

本文由 0V 和 1V 构成的方程中的复相关系数 $R=0.995\ 5$, 优于文献对应的复相关系数 $R=0.992\ 8$ ^[11]。本文由 0V 和 $(x_A - x_H)^2$ 构成的方程中的复相关系数 $R=0.995\ 1$, 优于文献对应的复相关系数 $R=0.994\ 6$ ^[12]。另外,本文(6)、(7)、(8)式计算的总平均偏差均低于表 2 计算值。

3.2 mV 较好地解释无机氢化物酸性递变规律

原子的价电子轨道平均能量 E_i 越大,元素的电负性越大,原子间吸引力越大;原子间的价电子轨道平均能级差 Δe_i 越大,HaA 中的 A 原子体积越大,A 原子的电子密度越小,A 原子与 H 原子成键能力越弱。

同族中,从上到下,无机氢化物 HaA 中的 E_A 值逐渐减小, Δe_i 值逐渐增大, $E_A/\Delta e_i$ 比值逐渐减小,A 原子与 H 原子的结合力逐渐减小,无机氢化物的电离程度逐渐增大, pK_{a1} 值逐渐减小。

同周期中,从左向右,无机氢化物 HaA 中的 E_A 值逐渐增大, Δe_i 值也逐渐增大, $E_A/\Delta e_i$ 比值变化不大;但是,从左向右,分子的支化度逐渐减小, $E_A/\Delta e_i$ 比值的加和值逐渐减小, 0V 、 1V 及 pK_{a1} 值逐渐减小,无机氢化物的电离程度逐渐增大。这种影响,实际上是分子的支化度逐渐减小,A 原子的形式电荷逐渐减小,A 原子与 H 原

子的结合力逐渐减小,对无机氢化物酸性逐渐增大起了决定性的作用。

[参 考 文 献]

- [1] 徐光宪. 21 世纪是信息科学、合成化学和生命科学共同繁荣的世纪[J]. 化学通报, 2003, (1): 3-11.
- [2] Randic M. On characterization of molecular branching[J]. J Am Chem Soc, 1975, 97: 6 609-6 615.
- [3] Kier L B, Hall L H. Molecular connectivity in chemistry and drug research[M]. New York: Academic Press, 1976. 82-83.
- [4] 辛厚文. 分子拓扑学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992. 43-86.
- [5] 徐光宪, 王祥云. 物质结构(第 2 版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 62-63.
- [6] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001. 41-44.
- [7] 徐光宪, 赵学庄. 一个新的电子能级分组法[J]. 化学学报, 1956, 22(2): 80-84.
- [8] Philip L B. Estimation of the acidity of non-metal hydrides [J]. J Chem Educ, 1983, 60(7): 546-549.
- [9] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学(第 3 版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 246-247.
- [10] 余训民, 杭义萍, 毛明现. 氢化物的酸性与分子拓扑指数的关系[J]. 化学通报, 1998, (1): 36-38.
- [11] 冯长君, 唐自强, 费金奎. 无机氢化物的 pK_a 与 mQ 关系 [J]. 大学化学, 2001, 16(1): 58-60.
- [12] 冯长君. 氢化物的酸性与分子拓扑指数(E)[J]. 化学通报, 1999, (5): 41-44.

(责任编辑 吕 杰)