

文章编号:1674-2869(2008)03-0033-03

键参数拓扑指数与镧系元素理化性质的相关性研究

金建华

(青海民族学院化学系,青海 西宁 810007)

摘要:基于元素键参数拓扑指数原理以及镧系元素价层电子结构特征构建了一种新的拓扑指数 H_{LA} , H_{LA} 具有优良的结构选择性,用 H_{LA} 拓扑指数与镧系元素理化性质进行关联;结果表明: H_{LA} 与镧系元素理化性质具有良好的性质相关性。

关键词:键参数拓扑指数;镧系元素;物理化学性质;定量构效关系

中图分类号:O 641

文献标识码:A

0 引言

研究原子结构与性质之间的关系是长期以来人们讨论的重要课题之一.迄今为止,物质的理化性质和生物活性等数据的获得主要来自于实验,因此,对于测量上有困难或尚未合成的化合物,如何找出结构与性质之间的定量关系并从理论上对物质的性质进行预测和解释,是一项十分有意义的工作.近年来发展起来的拓扑指数与物质理化性质定量的结构-性质/活性相关性(QSPR/QSAR)研究使直接从分子结构预测化合物的理化性质等成为可能.因此拓扑指数法成为目前应用最广的一种分子结构信息获取方法之一.自从Wiener于1947年提出表征分子结构支链性的拓扑指数至今,已有数百种不同类型的拓扑指数出现,如Hozoya指数为代表的距离矩阵指数,以Randic分子连接性指数为代表的邻接矩阵指数,在距离矩阵基础上的中心指数,在邻接矩阵基础上的信息论指数和在量子化学基础上的量子拓扑指数等.当前拓扑指数用于有机物的定量结构-性质/活性关系研究方面发挥了重要作用,然而利用分子、原子结构参数对无机物的性质研究则报道相对较少.章厚文、吴启勋等提出的键参数拓扑指数在无机化合物结构与性能研究的应用取得了预期的效果.镧系元素的性质递变规律,前人曾做过很多研究,许多学者致力于建立镧系元素的结构与某些性质的定量构效关系^[1~4].本文在镧系元素的价层电子结构和元素键参数拓扑指数的基础上,建构了一种新的键参数拓扑指数 H_{LA} ,并用它对镧系元素性质递变规律等进行研究,获得了效果很好的结果.

1 理论与方法

1.1 键参数拓扑指数 H_{LA} 的构建

键参数拓扑指数的一般形式为^[5~6]:

$$\Pi_t = \left[\sum_i \frac{1}{e^{(v_i - y_i)} \sqrt{p_i q_i}} \right] \quad (1)$$

式中, q_i 、 p_i 为分子结构图中第 i 条边两端顶点原子的度数, v_i 、 y_i 为对应于顶点原子的键参数, i 是对分子结构图中的所有边求和, t 代表顶点原子键参数的类型.将式(1)展开,只取前两项得:

$$\Pi_t = \left[\sum_i \frac{1}{[1 + (v_i - y_i) \sqrt{p_i q_i}]} \right] \quad (2)$$

对于某元素的原子,相当于分子图中 i 条边退化为一个点,因此,可以用原子参数 R 代替 $(v_i - y_i)$,原子参数 E 代替 $p_i q_i$,按下式定义元素键参数拓扑指数 Π_{LA} 为:

$$\Pi_{LA} = \sum_i \frac{1}{[1 + R] \sqrt{E}} \quad (3)$$

式(3)仍包含点价平方根的倒数因子,与应用最广泛的拓扑指数分子连接性指数的主要含义是相一致的.因此,式(3)仍具有一般拓扑指数的实质形式.为了将式(3)用于元素性质的研究,式中 R 取镧系元素 Ln^{3+} 离子半径,按徐光宪($n+0.7l$)规则, E 取镧系元素原子价电子轨道平均能量, n 为价电子层主量子数, l 为角量子数.

1.2 键参数拓扑指数 H_{LA} 与镧系元素的理化性质的关系

将15个镧系元素的 H_{LA} 分别与12种理化性质,即镧系金属离子的水化能(ΔH)^[1]、氢氧化物的溶解度(pK_m)^[1]、水解常数(pK_1)^[1]、与EDTA的配合稳定常数($\lg K_1$)^[1]、无水氯化物在水中的溶解

收稿日期:2007-12-24

作者简介:金建华(1965-),女,汉,浙江桐乡人,副教授,研究方向:物质结构与性质/活性关系研究.

焓(ΔH_E)^[2]、Paulig 电负性(X_P)^[3]、与 1,2-二氨基环己烷-*N, N, N', N'* 四乙酸的配合物常数($\lg k_2$)^[4]、电对 Ln^{3+}/Ln 和 $\text{Ln}(\text{OH})_3/\text{Ln}$ 的标准电极电位(φ^0 、 $\varphi^{0\pm}$)^[5]、 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ 的标准生成焓($-\Delta_f H^0$)^[3]、 LnCl_3 的标准生成焓($-\Delta_f H^0$)^[3]、 LnCl_3 标准生成自由能($-\Delta_f G^0$)^[4]等关联,通过回归分析,归纳总结得到这些性质与元素键参数

拓扑指数 H_{LA} 的线性相关规律:

$$P = a + bH_{LA} \quad (4)$$

这里 P 代表镧系元素金属离子的某种性质,12 个方程的样本数 N 、回归系数 a 、 b 相关系数 r 、检验值 F 、估计标准偏差 S 、相对误差 $\delta\%$ 如表 1 所示,镧系元素的 12 种物理化学性质的实验值和计算值如表 2 所示。

表 1 镧系元素的物理化学性质与 H_{LA} 的相关性

Table 1 The correlativity of H_{LA} and the physicochemical properties of lanthanide

P	a	b	n	r	s	F	$\delta\%$
X_P	0.413	1.796	11	0.994	0.413	694.906	0.23
$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1 937.012	3 778.966	10	0.992	17.834	474.514	0.27
pk_1	13.349	-11.651	13	0.960	0.108 6	127.818	0.93
pk_m	0.579	11.975	14	0.979	0.073 07	281.749	0.52
$\lg K_1$	-1.512	44.389	13	0.993	0.161 95	944.495	0.38
$-\varphi_1^0$	3.555	-2.715	15	0.986	0.014 11	464.826	0.36
$-\varphi_2^0$	3.523	-1.653	15	0.986	0.008 51	471.651	0.21
$\lg K_2$	-3.023	50.699	14	0.996	0.137 44	1 660.13	0.37
$\Delta_f H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1 747.106	1675.980	12	0.989	7.800 60	459.891	0.26
$-\Delta_f H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	4 723.727	-1379.702	13	0.985	7.672 59	359.045	0.14
$-\Delta_f G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	4 265.128	-1 549.543	13	0.988	7.687 4	451.138	0.16
$-\Delta H_E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-236.140	968.292	15	0.974	7.063 2	236.272	0.04

表 2 拓扑指数 H_{LA} 和镧系元素的物理化学性质

Table 2 Topological index H_{LA} and the physicochemical properties of lanthanide

Ln	H_{LA}	pk_m		$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		X_P		$\lg k_1$		$-\Delta H_E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
		EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL
La	0.380 6	5.1	5.2	3 368	3 375	1.10	1.10	15.50	15.38	137.3	132.4
Ce	0.390 8	5.3	5.3	3 410	3 413	1.12	1.12	15.98	15.83	143.9	142.2
Pr	0.401 0	5.3	5.4	3 452	3 452	1.13	1.13	16.40	16.29	149.4	152.2
Nd	0.408 0	5.5	5.5	3 469	3 478	1.14	1.15	16.61	16.60	156.9	158.9
Pm	0.414 6	5.6	5.6		3 503		1.16		16.89	161.9	165.3
Sm	0.428 9	5.7	5.7		3 557	1.17	1.18	17.14	17.53	166.9	179.1
Eu	0.427 0	5.8	5.7		3 550		1.18	17.35	17.44	170.3	177.3
Gd	0.431 3	5.8	5.7	3 607	3 566	1.20	1.19	17.37	17.63	181.6	181.5
Tb	0.439 3	5.8	5.8		3 597		1.20	17.93	17.99	192.5	189.2
Dy	0.446 5	5.8	5.9	3 623	3 624	1.22	1.22	18.30	18.31	209.0	196.2
Ho	0.453 5	5.9	6.0	3 661	3 650	1.23	1.23	18.74	18.62	213.4	202.9
Er	0.460 1	6.1	6.1	3 674	3 675	1.24	1.24	18.85	18.91	215.1	209.4
Tm	0.466 4	6.2	6.2	3 674	3 699	1.25	1.25	19.32	19.19	215.9	215.5
Yb	0.472 4	6.3	6.2		3 722		1.26	19.51	19.46	216.5	221.2
Lu	0.477 2		6.3	3 740	3 740	1.27	1.27		19.67	218.4	225.9

$\lg k_2$		$\varphi_1^0(\text{V})$		$\varphi_2^0(\text{V})$		$-\Delta_f H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$-\Delta_f H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$-\Delta_f G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		pk_1	
EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL
16.36	16.27	2.522	2.522	2.90	2.89	1 102.9	1 109.3	4 197.0	4 198.6	3 672.2	3 675.4	8.8	8.9
16.76	16.79	2.483	2.495	2.87	2.88	1 089.1	1 092.2	4 176.9	4 184.6	2 652.6	3 659.6	8.8	8.8
17.23	17.31	2.462	2.467	2.85	2.86	1 078.6	1 075.0	4 167.7	4 170.5	3 640.9	3 643.7	8.7	8.7
17.69	17.66	2.431	2.448	2.84	2.85	1 064.0	1 063.3	4 155.1	4 160.8	3 628.4	3 632.9	8.6	8.6
	17.99	2.423	2.430	2.84	2.84	1 053.9	1 052.3		4 151.8		3 622.7		8.5
18.63	18.72	2.414	2.391	2.83	2.84	1 045.2	1 028.3	4 143.4	4 132.0	3 614.1	3 600.6	8.5	8.4
18.77	18.62	2.407	2.396	2.83	2.82	1 033.9	1 031.5	4 139.2	4 134.6	3 607.4	3 603.5	8.4	8.4
18.80	18.84	2.397	2.385	2.82	2.81	1 024.3		4 135.0	4 128.7	3 603.3	3 596.8	8.3	8.3
19.30	19.25	2.391	2.363	2.79	2.80	1 010.9	1 010.8	4 131.	4 117.6	3 597.4	3 584.4	8.2	8.2
19.69	19.62	2.353	2.343	2.78	2.79	995.0	998.7	4 111.6	4 107.6	3 574.8	3 573.2	8.2	8.2
19.89	19.97	2.319	2.325	2.77	2.77	974.0	987.1	4 092.4	4 098.1	3 558.1	3 562.5	8.1	8.1
20.20	20.30	2.296	2.306	2.77	2.76		976.0	4 080.7	4 088.9	3 543.8	3 552.2	8.0	8.0
20.46	20.62	2.278	2.289	2.75	2.75	960.2	965.4		4 080.2		3 542.4		7.9
20.80	20.93	2.267	2.273	2.74	2.74		955.4	4 066.4	4 072.0	3 527.1	3 533.2	7.8	7.9
21.51	21.17	2.250	2.260	2.73	2.73	953.5	947.3	4 062.2	4 065.3	3 522.9	3 525.7	7.8	7.8

2 结果与讨论

2.1 拓扑指数 H_{LA} 具有优良的结构选择性

在物质定量构效关系研究中,拓扑指数主要用来区分不同结构的分子,并对分子的性质和活性进行估算和预测,因此一个好的拓扑指数应同时具备较高的结构选择性和良好的性质相关性.本文定义的键参数拓扑指数 H_{LA} 是基于镧系元素 Ln^{3+} 离子半径 R 、基态原子价电子数、价电子层主量子数 n 、角量子数 l 等构建而成,因此蕴涵了基态原子的价电子数、价电子能级及价电子间相互作用等结构信息,从表1可知,随着原子序数的增加,原子价电子数不同,价电子层的主量子数、角量子数不同,价电子的轨道平均能量不同,镧系元素 H_{LA} 值互不相同,说明拓扑指数 H_{LA} 能很好地区分它们在结构上的差异.

2.2 拓扑指数 H_{LA} 与镧系元素物理化学性质具

有优良的相关性

本研究得到的镧系元素物理化学性质与其键参数拓扑指数的线性关系,以相关系数来衡量,值在 0.974~0.996 之间,按通常评价关联程度的标准,相关系数全部达到良好级($R \geq 0.95$)以上,优级($R \geq 0.99$)以上的达到 4 个,本文定义的拓扑指数 H_{LA} 与镧系元素的 12 种物理化学性质的相关系数均优于文献^[4].

3 结 语

将式(3)代入式(4),即说明镧系金属离子的

性质取决于离子的大小及价电子结构.本文个别结果与实验值相比还存在较大误差,理论上是合理的.由于样本数不多,键参数少等,因此元素键参数拓扑指数建立的计算方案反映物质的宏观性质是局限的,但建立统计“软”模式预测和关联化合物有关性质不失为一种好的选择.本方法具有数据易得,计算简便,结果良好等突出优点,是定量评估和预测镧系元素的物理化学性质的一种简便有效方法.

参考文献:

- [1] 吴启勋,祁正兴,潘国庆.镧系元素键参数拓扑指数及应用[J].化学通报,1998,(4):44-46.
- [2] 杨林.稀土元素键参数拓扑指数及应用[J].青海师范大学学报,1998,(3):41-44.
- [3] 刘新华.价电子组态参数 Ve 与镧系元素理化性质的相关性研究[J].化学研究与应用,2002,14(3):274-276.
- [4] 舒元梯,舒 茜.价层轨道电子总能量与镧系元素物理化学性质的相关性及其预测[J].西南民族学院学报,2000,26(1):36-39.
- [5] 辛厚文,张宏光.键参数拓扑指数及其在相关 XY_1 、 XY_2 、 XY_3 、 XY_4 同构型原子分子性质中的应用[J].化学物理学报,1989,2(6):413-419.
- [6] 辛厚文,张宏光.高温超导体临界温度的键参数拓扑指数理论[J].化学物理学报,1990,(35):331-338.

Correlation studies between bonding parameter topological index and the physicochemical properties of lanthanides

JIN Jian - hua

(Department of Chemistry, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China)

Abstract: An element bonding parameter topological index H_{LA} is proposed based on topological principle and valence shell electron structural character. Bonding parameter topological index H_{LA} has excellent structural selectivity. The topological index H_{LA} is correlated with physicochemistry properties of Lanthanides. The result showed a satisfactory linea relativity.

Key words: bonding parameter topological index; Lanthanide; physicochemistry property; quantitative structure-property relationship

本文编辑:张 瑞