

碱土金属卤化物理化性质 QSPR的研究

QSPR Research on Physicochemical Properties of Alkali Earth Metal Halides

余训爽,李爱国

Yu Xunshuang, Li Aiguo

(长江大学化学与环境工程学院,湖北荆州 434023)

(College of Chemistry and Environment Engineering, Changjiang University, Jingzhou, Hubei, 434025, China)

摘要:根据无机物成键原子的结构特征,提出用新的方法: $W^i = (m_i z_i + z_i E_i) / 2n_i n_j$ 来计算无机分子中原子特征值 W^i ,构建新的拓扑指数 ${}^m S, {}^1 S$ 作为分子结构特征描述符,通过 Statistica 5.0 软件进行多元线性回归,按照标准偏差取最小,相关系数取最大的原则,建立碱土金属卤化物的物理化学性质 P_i 与分子结构描述符 $({}^0 S, {}^1 S)$ 之间的定量相关方程,并对相关关系进行显著性检验。结果表明,新的拓扑指数对分子结构选择区分性高,具有比较高的相关性和精度,并且计算简便,物理意义明确,建立的各种方程得出的各种物理化学性质预测值与实验值之间能很好地吻合,比其他文献方法更具有广泛性。

关键词:碱土金属 卤化物 物理化学性质 拓扑指数

中图分类号: O621 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)04-0300-03

Abstract According to the structural feature bonding atom i and located chemical environment that have defined valence delta of atom i recently $W^i (W^i = (m_i z_i + z_i E_i) / 2n_i n_j)$, with which based on valence connection matrix have been founded a novel molecular connectivity index ${}^m S, {}^0 S$ and ${}^1 S$ are described as symbol of molecule structural feature, it carry out multivariate linear regression in Statistica 5.0 softwares, it is principle of minimum to take for standard deviation and biggest to take for correlation coefficient, we have established correlativity between physicochemical properties of alkali earth metal halides and ${}^0 S, {}^1 S$. The result shows the new topological index is high distinguishing to the molecular structure, the physics meaning is clear, simple and convenient to calculate, which can be well various identical between kinds of physicochemical property predicted values and experimental value, has more extensive than the other existing documentation.

Key words alkali earth metal, halide, physicochemical property, topology index

长期以来,我们不仅希望能定性地掌握物质结构与性质的关系,而且希望定量地描述化学化工学科的一般规律。近年来,随着计算机在化学中的广泛应用,物质定量构效关系(QSPR/QSAR/QSRR/QSBR)研究越来越受到化学工作者的关注^[1~4]。在化学中,拓扑指数主要用来区分不同结构的分子,并对分子的性能进行估算和预测。迄今为止已提出了约200余种拓扑指数^[1],但这些拓扑指数大多数只能用于有机化合物的理化活(毒)性的研究,近几年不少学者将拓扑指数应用于无机化合物性质的研究,取得了一系列的成

果^[5~16]。

拓扑指数中应用最广泛的是 Kier^[4]改进的分子价连接性指数 ${}^m \chi$,该指数的核心点价 W 的取值采用如下定义:

$$W = (Z - h_i) / (Z - Z_i - 1), \quad (1)$$

其中, Z 和 Z_i 分别为顶点原子 i 的核外电子总数、价电子数, h_i 为与顶点原子 i 相连接的氢原子数。 W 的引入扩大了 ${}^m \chi$ 的应用范围,对有机化合物的物理化学性质的研究作出了重大贡献,但 W 不具备区分同一原子的不同氧化态等问题^[3~9],而且原子 i 的价电子数 Z_i 不能准确地描述无机物中各元素的化学行为。为此,我们根据无机物成键原子的结构特征,提出一个计算无机分子中原子特征值 W^i 的新方法,构建新的拓扑指数 ${}^m S$,并研究这些新指数与碱土金属卤化物各

收稿日期: 2005-06-20

修回日期: 2005-08-03

作者简介: 余训爽(1972-),男,湖北监利人,讲师,主要从事无机及分析化学教学与物质构效学研究。

1 ${}^m S$ 的计算方法

计算无机分子中原子特征值 W^S 的新方法如下:

$$\bar{W} = \frac{m_i z_i + z_i E_i}{2n_i n_j} \quad (2)$$

其中 E_i 定义^[9]为: $E_i = \frac{\sum n_x E_x}{\sum n_x}$ (3)

式(2)中, m_i , E 和 n 分别为无机分子中原子 i 成键电子数, 原子价电子轨道平均能量和价层最高主量子数, n_j 为与无机分子中原子 i 相键合的原子 j 的价层最高主量子数。式(3)中, E_x 原子价层第 x 个价电子能级, E_x 由徐光宪规则^[17]来确定, n_x 为 x 电子亚层的电子数。 m_i 与氧化数具有同一数值。 m_i 不同的表达了原子 i 不同的氧化状态。 W^S 随着原子 i 相键合的原子 j 的价层最高主量子数 n_j 的变化而变化, 反映出原子 i 所处的化学环境不同, 那么对应的 W^S 值不同, 表明 W^S 具有揭示成键原子所处化学环境的功能。如: BeF_2 中 Be 的 W^S 值是 1.0000, 而在 $BeCl_2$ 中 Be 的 W^S 值是 0.6667 这是 W^S 所不具备的。

根据式(3)可以计算出碱土金属卤化物中各原子的 E_i 值如表 1

表 1 碱土金属卤化合物各原子的 E_i 值

Table 1 E_i values of some atom of alkali earth metal halides

原子 Atom	E_i	原子 Atom	E_i	原子 Atom	E_i
Be	2	Sr	5	Cl	3.5
Mg	3	Ba	6	Br	4.5
Ca	4	F	2.5	I	5.5

由于 W^S 与 W 有相似的数学形式, 根据分子图的邻接矩阵, 由 W^S 构成的新拓扑指数 ${}^m S$ 定义如下:

$${}^m S = \sum \prod (W^S)^{0.5} \quad (4)$$

式(4)中, m 为指数的阶, $m = 0, 1, 2, \dots, n$ 根据式(4), 则 0 阶, 1 阶指数分别为:

$${}^0 S = \sum (W^S)^{0.5}, {}^1 S = \sum (W^S W^S)^{0.5} \quad (5)$$

2 碱土金属卤化物物理化学性质的相关性

用 ${}^0 S$ ${}^1 S$ 作为分子结构特征描述符, 用幂函数法改算拟合结果, 然后通过 Statistica5.0 软件进行多元线性回归, 按照标准偏差取最小, 相关系数取最大的原则, 建立碱土金属卤化物的物理化学性质 P_i 与分子结构描述符 (${}^0 S$ ${}^1 S$) 之间的定量相关方程, 并对相关关系进行显著性检验。

利用式(2)和式(5)计算 20 种碱土金属卤化物的 ${}^m S$ ($m = 0, 1$) 列在表 2 中, 并利用表 2 中碱金属卤化物的各种物理化学性质 P_i 的实验值分别与表 2 中

相对应的 ${}^0 S$ ${}^1 S$ 关联, 得回归方程为:

$$\text{晶格能: } U_m^\theta = 218.1461 + 704.601^0 S, \quad (6)$$

$$U_m^\theta = 597.86 + 440.42770 S + 255.1365^1 S^{0.5}, \quad (7)$$

式(6)的 $n = 20, S = 70.5, F = 706.0, R = 0.9875$; R 值优于文献 R 值 0.9843^[10], 9789^[11,12], 9846^[13], 但低于文献 R 值 0.9887^[14]。式(7)的 $n = 20, S = 54.6, F = 594.3, R = 0.9929$, R 值优于文献 R 值 0.9865^[10], 0.9845^[11], 0.9890^[12], 0.9876^[13], 0.9895^[14]。把式(7)计算的晶格能数值列在表 2 中。

$$\text{标准熵: } S_m^\theta = 327.0714 - 172.2757^1 S^{0.5}, \quad (8)$$

$$S_m^\theta = 314.7887 + 58.960990 S - 301.448^1 S^{0.5}, \quad (9)$$

式(8)的 $n = 16, S = 7.7, F = 251.4, R = -0.9733$; R 值优于文献 R 值 0.952^[15], 0.9566^[16]; 式(9)的 $n = 16, S = 3.7, F = 561.7, R = 0.9942$; R 值优于文献 R 值 0.987^[15], 0.9669^[16]。利用式(9)计算的 S_m^θ 数值列在表 2 中。

$$\text{键长: } L = 0.5093 - 0.2093^1 S^{0.5}, \quad (10)$$

$$L = 0.5095515 + 5.226201 \times 10^{-40} S - 0.2105302^1 S^{0.5}, \quad (11)$$

式(10)的 $n = 8, S = 0.01, F = 314.39, R = -0.9890$; R 值与文献 [16] 的 R 值接近, 而式(11)的 $n = 8, S = 6.7 \times 10^{-3}, F = 134.8, R = 0.9891$; R 值略低于文献 [16] 的 R 值 0.9916, 但都大于 0.95, 属显著相关。

$$\text{电离焓: } E = 931.0692 + 635.4969^1 S, \quad (12)$$

$$E = 430.263 + 344.3934^0 S + 326.0062^1 S, \quad (13)$$

式(12)的 $n = 8, S = 47.9, F = 232.9, R = 0.9874$; R 值略优于文献 [16] 的 R 值 0.9759 式(13)的 $n = 8, S = 38.5, F = 182.7, R = 0.9932$; R 值略低于文献 [16] 的 R 值 0.9975, 但式(13)的相关系数大于 0.99, 趋近于完全相关, 属上级相关, 给出的计算值基本上吻合(见表 2)。

$$\text{磁化率: } -X_m \times 10^9 = 239.244 + 101.7085^0 S - 377.4322^1 S^{0.5}, \quad (14)$$

$$\text{熔点: } m.p./K = 1588.144 - 337.5573^0 S + 98.18224^1 S, \quad (15)$$

标准生成焓:

$$-\Delta_f H_m^\theta = 138.2319 - 1938.275^0 S + 5110.515^1 S^{0.5}, \quad (16)$$

标准生成吉布斯自由能:

$$-\Delta_f G_m^\theta = 203.0684 - 1755.664^0 S + 4600.111^1 S^{0.5}, \quad (17)$$

式(14)的 $n = 16, S = 9.06, F = 83.6, R = 0.9632$; 式(15)的 $n = 8, S = 47.5, F = 33.9, R = 0.9651$; 式(16)的 $n = 16, S = 59.4, F = 206.3, R = 0.9846$; 式(17)的 $n = 14, S = 82.4, F = 76.1, R = 0.9657$ 式

表 2 碱土金属卤化物的 0S 、 1S 和物理化学性质 P_i Table 2 0S and physicochemical property of alkali earth metal halides

化合物 Comp.	0S	1S	物理化学性质 Physicochemical property P_i												
			L (nm)	$-\Delta_f H_m^\theta$ (kJ $^\circ$ mol $^{-1}$)	$-\Delta_f G_m^\theta$ (kJ $^\circ$ mol $^{-1}$)	$-X_m \times 10^9$ (L $^\circ$ mol $^{-1}$)	$m \cdot p$ (K)	U_m^θ (kJ $^\circ$ mol $^{-1}$)	E (kJ $^\circ$ mol $^{-1}$)		S_m^θ (J $^\circ$ mol $^{-1}$ K $^{-1}$)				
			Exp. [18]	Exp. [19]	Exp. [19]	Exp. [20]	Exp. [19]	Exp. [21]	Cal. 7	Exp. [18]	Cal. 13	Exp. [21]	Cal. 9		
BeF ₂	4.5000	3.500		1010.0	941.0					3476	3472				
MgF ₂	3.7706	2.6087	0.177	1113.0	1071.0	22.7				2949	2924	2582	2579	57.2	50.2
CaF ₂	3.3409	2.1433		1214.6	1161.9	28.0				2617	2617	2280	2280	68.6	70.4
SrF ₂	3.0503	1.8520	0.220			37.2				2482	2414	2054	2084	82.1	84.4
BaF ₂	2.8372	1.6499	0.232	1200.0	1149.0	51.0				2330	2268	1966	1945	96.4	94.9
BeCl ₂	4.0569	2.6458		494.0	468		440			2994	3060				
MgCl ₂	3.3911	1.9720	0.218	641.1	591.6	47.4	707			2502	2595	2280	2241	89.6	91.4
CaCl ₂	2.9984	1.6202		795.0	750.2	54.7	772			2231	2331	1929	1991	104.6	107.9
SrCl ₂	2.7325	1.4000	0.267		9	63.0				2129	2159	1832	1828	114.9	119.2
BaCl ₂	2.5375	1.2472	0.282	860.1	810.9	72.6	960			2024	2034	1736	1710	123.6	127.7
BeBr ₂	3.8095	2.1937		330.0	354.0		488			2896	2835				
MgBr ₂	3.1786	1.6351	0.234	517.6		72.0	700			2042	2415			117.3	116.7
CaBr ₂	2.8061	1.3434		674.9	656.1	73.8	760			2134	2176			133.9	130.9
SrBr ₂	2.5537	1.1608	0.282			86.6				2070	2019			143.5	140.6
BaBr ₂	2.3685	1.0341	0.299	756.5	732.0	92.0	847			1942	1905			148.5	147.9
BeI ₂	3.6491	1.9079		165.0	210.0					2784	2692				
MgI ₂	3.0404	1.4267		360.0		110.0				2293	2301			129.1	134.0
CaI ₂	2.6808	1.1722		534.7	529.7	109.0				2043	2078			145.3	146.5
SrI ₂	2.4370	1.0123				112.0				1940	1929			159.1	155.1
BaI ₂	2.2580	1.5027		605.4	619.0	124.0				1838	1822			165.1	161.6

Exp. 表示实验值, Cal. 7, Cal. 9和 Cal. 13分别表示用式 (7)、(9)和 (13)得到的计算值. Exp. is the experiment result; Cal. 7, Cal. 9, Cal. 13 are suitable.

(14)、(15)、(16)、(17)的 R 值均大于 0.95,按照通常评价直线关联程度的一般标准,它们均属于显著相关。

3 讨论

3.1 δ^s 是一个比较全面揭示分子结构信息的特征参数,具有较强的结构选择区分能力

本文从分子中成键原子 i 的结构特征和所处的化学环境出发,新定义了顶点原子 i 的点价 W^s ,不但反映了它本身的结构特点,还考虑了它所处的化学环境,由它构建的新拓扑指数 mS 比较真实地揭示了分子的结构信息,由式 (2) 可知, W^s 不存在简并现象,有较强的结构差异区分能力。因此, W^s 蕴涵了无机分子结构的大小与形状和成键等内在的结构要素。 W^s 的大小、形状不同,反映出无机物物理化学性质的差异性。

3.2 mS 具有比较高的相关性和精度,并有较广的应用性

一个好的拓扑指数应同时具备较低的简并度和良好的相关性。本文研究的 20种碱金属卤化物物理化学性质的 12个回归模型中: $R \geq 0.99$ 的有 3个, $0.99 > R > 0.95$ 的有 9个,其中优秀级的占 25%。因此, mS 较好的满足了这些要求,预测碱土金属卤化物的理化性质更具有广泛性,克服了其他方法构建的拓扑指数只与少数几个性质相关的局限性。对这些无

机物的 8种物理化学性质进行预测,其预测值与实验值的吻合程度较好。

3.3 新方法计算简便,物理意义明确

本文从分子中成键原子的结构特征和相处的化学环境等要素出发,重新定义的原子特征值 W^s 具有与电负性相同的物理意义^[22]。由 mS 关联无机物各种物理化学性质 P_i 建立的两种数学模型(即一元线性回归方程和二元线性回归方程)物理意义也非常明确, mS 反映了分子的大小、形状对 P_i 的贡献,对不同的化合物、不同的理化性质,它们的贡献是不一样的。新方法的计算未涉及复杂高深的数学知识,使用简便,也不需要查找任何化学数据表,所需要的数据是化学工作者非常熟知的原子价层电子数、主量子数、角量子数、成键电子数等。

参考文献:

- [1] 辛厚文. 分子拓扑学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991. 41-43.
- [2] 许禄, 胡昌玉. 应用化学图论 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 146-205.
- [3] Rindic M. On Characterization of molecular branching [J]. J Am Chem Soc, 1975, 77(25): 6609-6615.
- [4] Kier L B, Hall L H. Molecular Connectivity in Chemical and Drug Research [M]. Academic Press, New York, 1976. 82.

(下转第 305页 Continue on page 305)

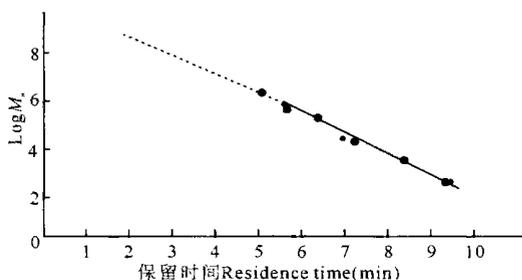


图3 Log M_w-t_R 校正曲线

Fig. 3 The Log M_w-t_R curve

2.5.2 荔浦芋直链和支链淀粉的相对分子质量测定
按上述步骤将直链淀粉和支链淀粉的样品溶液进样,记录样品色谱各峰保留时间,由样品的保留时间,用 Log M_w-t_R 校正曲线计算得荔浦芋直链和支链淀粉的相对分子质量,结果见表2

表2 荔浦芋直链淀粉和支链淀粉的相对分子质量

Table 2 The molecular weight of the amylose and the amylopectin

样品 Samples	保留时间 Residence time(min)				RSD (%)	相对分子质量 Molecular weight
	1	2	3	平均值 Average		
直链淀粉 Amylose	7.55	7.55	7.53	7.55	0.19	5300
支链淀粉 Amylopectin	6.35	6.35	6.35	6.35	0.00	61500

3 结论

荔浦芋淀粉通过碱液分散后,荔浦芋直链淀粉和支链淀粉均溶入碱液中,加入正丁醇、异戊醇,利用直链淀粉和正丁醇形成溶解性小的复合物,形成丝状沉

淀。而支链淀粉结构分枝多,空间位阻大,不能和正丁醇形成复合物,从而使直链淀粉和支链淀粉得到分离。

从荔浦芋直链和支链淀粉的 HPLC 色谱图,并由 Echrom9 色谱数据处理工作站的峰面积归一化计算,直链淀粉的纯度为 100%,保留时间为 7.55min;支链淀粉的纯度为 100%,保留时间为 6.35 min。直链淀粉和支链淀粉在高效液相色谱上均表现为 1 个峰,表明分离和提纯得到的直链淀粉和支链淀粉的纯度极高。

通过 HPLC 的测试,还得到荔浦芋直链淀粉的相对分子质量是 5300,支链淀粉的相对分子质量是 61500。

参考文献:

- [1] 李雅臣,李德玉,吴寿金.芋头化学成分的研究[J].中草药,1995,26(10):5552.
- [2] 何照范.植物淀粉及其利用[M].贵阳:贵州人民出版社,1990.
- [3] 沈钟苏,陈全斌,湛志华.桃榔淀粉及其级分的凝胶色谱分析[J].广西科学,2005,12(2):130-132.
- [4] 黄立新.不同品种淀粉分子量分布研究[J].华南理工大学学报,1997,7:30-34.
- [5] 杜先锋.葛根直链淀粉分子量的测定[J].合肥工业大学学报,2001,4:203-206.
- [6] 魏远安,方积年.高效凝胶渗透色谱法测定多糖纯度及分子量[J].药学学报,1989,24(7):532-536.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第302页 Continue from page 302)

- [5] 张宏光,辛厚文.键参数拓扑指数及其在相关 XY, 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] 余训民,杭义萍,毛明现.氯化物的酸性与分子拓扑指数的关系[J].化学通报,1998,(1):36-38.
- [7] 冯长君.价电子能级连接性指数及其应用[J].无机化学学报,1999,15(3):363-370.
- [8] 冯长君.价电子平均能级连接性指数及其应用[J].化学物理学报,2000,13(1):66-70.
- [9] 徐士友,万新军.价电子平均能级拓扑指数 m_W 及其应用[J].浙江大学学报,2004,31(2):171-176.
- [10] 秦正龙,冯长君.碱金属卤化物晶格能和磁化率的拓扑研究[J].分析科学学报,2002,18(4):303-305.
- [11] 徐士友,杜小滨.价电子能级拓扑指数 m_H 及其应用[J].合肥工业大学学报,2004,27(2):216-220.
- [12] 徐士友.拓扑指数 m_P 在无机物理化学性质[J].北京理工大学学报,2004,24(3):265-269.
- [13] 徐士友.价电子平均能量/能级拓扑指数 m_V 及其应用[J].华南理工大学学报,2003,31(10):90-96.
- [14] 徐士友,万新军.价电子平均能级拓扑指数 m_W 及其应用[J].浙江大学学报,2004,31(2):171-176.
- [15] 沐来龙,冯长君.碱金属碱土金属化合物标准熵的拓扑研究[J].化学物理学报,2004,16(1):19-24.
- [16] 秦正龙.一种新的拓扑指数对碱土金属卤化物的 QSPR 研究[J].徐州师范大学学报,2003,21(3):45-47.
- [17] 徐光宪,王祥云.物质结构[M].第2版.北京:高等教育出版社,1987.62.
- [18] 顾学民,龚毅生,藏希文,等.无机化学参考书[M].北京:高等教育出版社,1985.11-18.
- [19] 拉宾诺维奇,哈文.简明化学手册[M].尹承烈译.北京:化工工业出版社,1983.57-110.
- [20] 姚允斌,解涛,袁秀顺.物理化学手册[M].上海:上海科学技术出版社,1985.229.
- [21] 艾尔沃德 G H,芬德利 T J V. SI 化学数据表[M].周宁怀译.北京:高等教育出版社,1985.106.
- [22] 余训民,余训爽.分子价连接性指数中杂原子价点价值计算方法及应用[J].有机化学,2001,21(9):658-667.

(责任编辑:韦廷宗 邓大玉)