

# 用半径—电荷比研究 $\text{SiH}_m\text{X}_n$ 和 $\text{CH}_m\text{X}_n$ 型分子的标准生成焓

谢 兵<sup>1</sup>, 冯 琳<sup>2</sup>, 杨 锋<sup>3</sup>, 罗明道<sup>4</sup>, 屈松生<sup>4</sup>

(1. 贵州民族学院化学系, 贵州贵阳 550025; 2. 重庆师范学院化学系, 重庆 400715;

3. 武汉科技学院环科所, 湖北武汉 430073; 4. 武汉大学化学系, 湖北武汉 430072)

**摘要:** 本文用原子的半径—电荷比定义原子结构参数  $P_i$  和分子结构参数  $P$ . 用  $P$  分别研究了含氢分子  $\text{SiH}_m\text{X}_n$  和  $\text{CH}_m\text{X}_n$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 的标准生成焓, 二者呈良好的线性关系. 本文的定义考虑了氢对分子结构和性质的贡献.

**关键词:** 半径—电荷比;  $\text{SiH}_m\text{X}_n$ ;  $\text{CH}_m\text{X}_n$ ; 标准生成焓; 相关性.

**中图分类号:** O64

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-2383(2001)03-0328-03

**作者简介:** 谢兵(1964), 男, 讲师, 1984年毕业于西南师范大学化学系, 获学士学位, 主要从事结构化学教学和科研工作.

用结构参数研究分子的性质被证明是一种有效的方法<sup>[1~5]</sup>, 但用元素电荷—半径比作为独立的参数尚不多见. 本文试图用元素电荷—半径比构成分子结构参数  $P$ , 并在  $P$  中考虑氢的贡献, 从而克服隐氢法中对氢的忽略的不足.

## 1 计算方法

分子中原子的性质主要决定于原子半径、氧化状态、原子在周期表中的位置和电子之间的相互作用状况. 本文中原子结构参数  $P_i$  定义如下:

$$P_i = \frac{m_i}{4r_i} \left( 1 + \frac{n_i^*}{n_i} \right) \left( 1 + \frac{Z'_i + 2}{Z} \right). \quad (1)$$

式中:  $m_i/r_i$  为原子  $i$  的半径—电荷比,  $r_i$  取单键共价半径并取相对值(令碳单价共价半径 0.077 nm 为 1),  $m_i$  对中心原子或正价原子取为氧化数, 对配位原子或负价原子取为价电子数,  $Z'_i$  为原子  $i$  的有效价电子数, 其定义见式(2),  $n_i^*$  和  $n_i$  分别为原子  $i$  价层最高有效主量子数和主量子数,  $Z$  为原子  $i$  的核外电子总数. 把  $P_i$  定义为式(1)的形式是为了保证碳原子的  $P_i$  值为 1, 2, 3, 4(对应于  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  中碳的氧化状态).

$Z'_i$  定义为<sup>[6]</sup>:

$$Z'_i = (I - 0.5)n_i^*. \quad (2)$$

式中:  $I$  为鲍林电负性标度,  $n_i^*$  同式(1).

式(1)中,  $\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{n_i^*}{n_i} \right)$  和  $\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{Z'_i + 2}{Z} \right)$  是考虑了原子中电子之间相互作用后对电荷—半径比的校正, 对氢原子而言, 核外只有一个电子, 不存在电子之间的相互作用, 故其  $P_i$  直接取  $m_i/r_i = 2.081$ .

分子的结构参数定义为:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i. \quad (3)$$

加合遍及分子中所有的原子.

## 2 用 $P$ 研究 $\text{SiH}_m\text{X}_n$ 和 $\text{CH}_m\text{X}_n$ 的标准生成焓

本文中,  $r_i$ ,  $I$  取自文献<sup>[7]</sup>,  $n_i^*$  取自文献<sup>[8]</sup>,  $Z'_i$  按式(2)计算.

### 2.1 用 $P$ 研究 $\text{SiH}_m\text{X}_n$ 的标准生成焓

按式(1)~(3)计算各分子的  $P$  并列入表 1.

对  $P$  和  $\Delta_f H_m^\ominus$  进行线性回归, 得:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 490.41 - 63.76P. \quad (4)$$

$$R = 0.9765, S = 95.9, n = 32.$$

表 1  $\text{SiH}_m\text{X}_n$  (气态) 的分子结构参数  $P$  和标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  的实验值<sup>[9,10]</sup>

Table 1 Molecular structural parameters  $P$  and experimental value of standard formation enthalpies  $\Delta_f H_m^\ominus$  of  $\text{SiH}_m\text{X}_n$  molecules (gas state)

| 化合物               | $P$      | $\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ}$ | 化合物                              | $P$      | $\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ}$ |
|-------------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|----------|----------------------------------|
| SiF               | 7.911 2  | −20.90                           | SiH <sub>3</sub> F               | 15.429 9 | −376.56                          |
| SiF <sub>2</sub>  | 15.822 4 | −589.90                          | SiH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | 20.834 9 | −790.78                          |
| SiF <sub>3</sub>  | 23.733 7 | −1000.00                         | SiHF <sub>3</sub>                | 26.239 9 | −1 200.81                        |
| SiF <sub>4</sub>  | 31.644 9 | −1625.90                         | SiH <sub>3</sub> Cl              | 11.754 7 | −135.56                          |
| SiCl              | 4.236 0  | 154.80                           | SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 13.484 5 | −315.06                          |
| SiCl <sub>2</sub> | 8.472 0  | −167.80                          | SiHCl <sub>3</sub>               | 15.214 3 | −499.15                          |
| SiCl <sub>3</sub> | 12.708 1 | −334.70                          | SiH <sub>3</sub> Br              | 10.462 9 | −64.02                           |
| SiCl <sub>4</sub> | 16.944 1 | −662.80                          | SiH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 10.900 9 | −180.75                          |
| SiBr              | 2.944 2  | 196.70                           | SiHBr <sub>3</sub>               | 11.338 9 | −303.34                          |
| SiBr <sub>2</sub> | 5.888 4  | −46.00                           | SiH <sub>3</sub> I               | 9.809 6  | −2.09                            |
| SiBr <sub>3</sub> | 8.832 7  | −159.00                          | SiH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | 9.594 3  | −38.07                           |
| SiBr <sub>4</sub> | 11.776 9 | −415.50                          | SiHI <sub>3</sub>                | 9.379 0  | −74.48                           |
| SiI               | 2.290 9  | 259.40                           | SiH                              | 2.506 2  | 377.40                           |
| SiI <sub>2</sub>  | 4.581 8  | 92.10                            | SiH <sub>2</sub>                 | 5.012 4  | 271.96                           |
| SiI <sub>3</sub>  | 6.872 8  | 58.60                            | SiH <sub>3</sub>                 | 7.518 6  | 194.97                           |
| SiI <sub>4</sub>  | 9.163 7  | −110.50                          | SiH <sub>4</sub>                 | 10.024 8 | 34.31                            |

表 2  $\text{CH}_m\text{X}_n$  (气态) 的分子结构参数  $P$  和标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  的实验值<sup>[11]</sup>

Table 2 Molecular structural parameters  $P$  and experimental value of standard formation enthalpies  $\Delta_f H_m^\ominus$  of  $\text{CH}_m\text{X}_n$  molecules (gas state)

| 化合物                              | $P$      | $\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ}$ | 化合物                            | $P$      | $\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ}$ |
|----------------------------------|----------|----------------------------------|--------------------------------|----------|----------------------------------|
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>   | 23.134 4 | −452.9                           | CBrClF <sub>2</sub>            | 25.302 2 | −471.5                           |
| CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | 26.594 0 | −493.3                           | CH <sub>2</sub> BrCl           | 14.492 2 | −50.2                            |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | 15.784 0 | −95.4                            | CHBrClF                        | 19.897 2 | −295.0                           |
| CHCl <sub>2</sub> F              | 21.189 0 | −284.9                           | CH <sub>2</sub> BrI            | 12.547 1 | 50.2                             |
| CBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | 24.010 4 | −429.7                           | CHF <sub>3</sub>               | 28.539 4 | −693.3                           |
| CBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 16.660 0 | −29.3                            | CF <sub>3</sub> I              | 28.324 1 | −589.9                           |
| CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>  | 13.200 4 | −14.8                            | CCl <sub>3</sub> F             | 22.918 8 | −284.9                           |
| CHBr <sub>2</sub> F              | 18.605 4 | −223.4                           | CHF <sub>2</sub> Cl            | 24.864 2 | −483.7                           |
| CHBr <sub>2</sub> Cl             | 14.930 2 | −20.9                            | CF <sub>3</sub> Cl             | 30.269 2 | −707.9                           |
| CBr <sub>2</sub> ClF             | 20.335 2 | −231.8                           | CF <sub>3</sub> Br             | 28.977 4 | −648.9                           |
| CHBr <sub>3</sub>                | 13.638 4 | 16.7                             | CH <sub>3</sub> F              | 17.729 4 | −237.7                           |
| CBr <sub>3</sub> F               | 19.043 4 | −190.0                           | CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> | 11.893 8 | 118.4                            |
| CBr <sub>3</sub> Cl              | 15.368 2 | 12.6                             | CH <sub>2</sub> FCI            | 19.459 2 | −264.4                           |
| CHI <sub>3</sub>                 | 11.678 5 | 210.9                            | CH <sub>2</sub> ClI            | 13.838 9 | 12.6                             |
| CF <sub>4</sub>                  | 33.944 4 | −933.0                           | CH <sub>3</sub> I              | 12.019 1 | 13.8                             |
| CCl <sub>4</sub>                 | 19.243 6 | −95.8                            | CH <sub>2</sub> FBr            | 18.167 4 | −252.7                           |
| Cl <sub>4</sub>                  | 11.463 2 | 262.9                            | CH <sub>4</sub>                | 12.324 4 | −74.9                            |
| CBr <sub>4</sub>                 | 14.076 4 | 79.5                             | CBrCl <sub>3</sub>             | 17.951 8 | −37.2                            |
| CHBrF <sub>2</sub>               | 23.572 4 | −463.6                           | CH                             | 3.081 1  | 594.1                            |
| CHBrCl <sub>2</sub>              | 16.222 0 | −58.6                            | CH <sub>2</sub>                | 6.162 2  | 386.4                            |
| CBrCl <sub>2</sub> F             | 21.627 0 | −269.4                           | CH <sub>3</sub>                | 9.243 3  | 145.7                            |
| CH <sub>3</sub> Br               | 12.762 4 | −37.7                            | CHCl <sub>3</sub>              | 17.513 8 | −102.9                           |

其中, $R$  为相关系数, $S$  为回归方程标准差, $n$  为回归分子数.

2.2 用  $P$  研究  $\text{CH}_m\text{X}_n$  的标准生成焓

仍用式(1)~(3)计算出  $P$  并列于表 2.

对  $P$  和  $\Delta_f H_m^\ominus$  进行线性回归,得:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 646.78 - 44.94P.$$
$$R = 0.975\ 2, S = 67.9, n = 44.$$

(5)

3 讨论

(1)本文的研究证明,元素电荷—半径比是一个重要的原子结构参数,由它组成的分子结构参数  $P$  能很好地相关  $\text{AB}_m\text{C}_n\text{D}_l\text{E}_r$  分子的热力学性质.考虑到原子核外电子之间的相互作用情况,引入了  $n_i^*$  和  $Z'_i$ ,研究表明, $n_i^*$  和  $Z'_i$  的引入能有效地改进电荷—半径比对原子性质的描述.例如:对气态  $\text{SiX}_n$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, n=1\sim 4$ ),用 4 个原子结构参数均按式(3)的方式构成分子结构参数去相关  $\text{SiX}_n$  体系的标准

生成焓:①  $P_i = m_i/r_i$ ,②  $P_i = \frac{m_i}{2r_i} \left(1 + \frac{n_i^*}{n_i}\right)$ ,③  $P_i = \frac{m_i}{2r_i} \left(1 + \frac{2+Z'_i}{Z}\right)$ ,④  $P_i = \frac{m_i}{4r_i} \left(1 + \frac{n_i^*}{n_i}\right) \left(1 + \frac{2+Z'_i}{Z}\right)$ ,相关系数分别为 0.899 2, 0.958 1, 0.991 5, 0.994 0;标准差分别为 218.3, 142.9, 64.7, 54.4.说明电荷—半径比虽然对分子中原子的性质有重要影响,但构成分子的原子核外电子之间的相互作用是不能忽略的.这就是引入  $n_i^*$  和  $Z'_i$  的目的.

(2)对氢和第二周期元素,  $n_i^* = n_i$ ,  $Z'_i = Z_i$  故  $P_i$  直接等于  $m_i/r_i$ .对同一主族元素,从上到下,  $n_i^*/n_i$  是递减的,  $Z'_i + 2/Z$  也是递减的,表明随电子层数的增加,原子核外电子之间的相互作用趋于复杂和增强.

(3)作为拓扑处理,本文没有考虑相邻原子之间的相互作用,这对于本文处理的体系大致上是正确的,但对于有机分子,因一般含有链或环,且异构体增加,故还需对本文提出的方案作补充规定:

①中心原子  $i$  的参数值  $P'_i$  由下式决定

$$P'_i = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n P_i.$$

(6)

加合遍及与中心原子  $i$  相连的所有原子( $m-1$  个)和  $i$  原子本身.

②与原子  $i$  相连的配位原子  $j$  的  $P'_j$  等于  $P'_i$  与  $P_j$  的算术平均,

$$P'_j = \frac{P'_i + P_j}{2}, \quad i, j \text{ 相邻.} \tag{7}$$

③分子结构参数  $P'$  定义为:

$$P' = \sum_{j=1}^n P'_j. \tag{8}$$

以醛、酮、醚体系为例,用式(6)~(8)计算下列分子的  $P'$  值:二甲醚、甲乙醚、二乙醚、甲异丙醚、甲特丁醚、二异丙醚、异特丁醚、二特丁醚、乙醛、丙醛、2-甲基丙醛、丙酮、丁酮-2、戊酮-2、乙酮-3、庚酮-4,并用  $P'$  相关上述分子的标准生成焓<sup>[12]</sup>,结果为:

$$-\Delta_f H_m^\ominus = 86.61 + 3.70P', \tag{9}$$

$R = 0.974\ 1, n = 16, s = 13.3.$

说明  $P'$  能较好地处理有机分子并能说明异构体结构与性质的关系,如甲乙醚、丙醛、丙酮等.

参考文献:

[1] Hansch C, Hoekman D, Gao H. Comparative QSAR: toward a deeper understanding of chemcobiological interaction [J]. Chem Rev, 1996, 96: 1045.  
[2] 李林峰,游效曾. 分子拓扑指数及其应用(I)[J]. 科学通报,1993, 83: 421.  
[3] 王化云,吕天雄,许禄,等. 广义  $a_N$  指数及其应用 I[J]. 化学学报,1990, 48: 1159—1163.

[4] Schultz H P, Schultz E B, Schultz T P. Topological organic chemistry. 10. graph theory and topological indices of conformational isomers [J]. J Chem Inf Comput Sci, 1996, 36: 996.  
[5] Karelson M, Lobanov V S, Katritzky A R. Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies [J]. Chem Rev, 1996, 96: 1027  
[6] 杨锋,罗明道,屈松生,等. 点价  $\delta^V$  的改造及其对  $A_nB_m$  型过渡元素化合物标准生成焓的相关性研究[J]. 原子与分子物理学报,1998, 15(1): 110.  
[7] Stark J G, Wallace H G. The handbook of chemical data [M]. London: McGraw-Hill Book Company, 1975. 29.  
[8] 徐光宪,赵学庄. Slater 型原子轨函和电离能的近似计算法的改进[J]. 化学学报,1956, 22: 441.  
[9] 李良超,罗明道,屈松生,等. 共价化合物的热力学性质与结构的关系Ⅲ—— $SiH_mX_n$  的气相标准生成焓[J]. 西北大学学报,1993, 5: 437.  
[10] Pauline Ho, Michael E. A theoretical study of the heats of formation of  $SiH_n$ ,  $SiCl_n$  and  $SiH_nCl_m$  compounds [J]. J Phys Chem, 1985, 89: 4647—4654.  
[11] Dean J A. Lange's handbook of chemistry. 13th edition [M]. London: McGraw-Hill Book Company, 1985. 9—67.  
[12] 刘靖疆. 应用量子化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1994. 98.

STUDY ON STANDARD FORMATION ENTHALPIES OF  $SiH_mX_n$  AND  $CH_mX_n$  MOLECULES WITH CHARGE/RADIUS OF ATOMS

Xie Bing<sup>1</sup>, Feng Lin<sup>2</sup>, Yang Feng<sup>3</sup>, Luo Mingdao<sup>4</sup>, Qu Songsheng<sup>4</sup>  
(1. Department of Chemistry, Guizhou Institute for Nationalities, Guiyang 550025, China; 2. Department of Chemistry, Chongqing Normal College, Chongqing 400715, China; 3. Institute of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073, China; 4. Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The atomic and molecular structure parameters  $P_i$  and  $P$  are defined as:  $P_i = \frac{m_i}{4r_i} \left(1 + \frac{n_i^*}{n_i}\right) \left(1 + \frac{Z'_i + 2}{Z}\right)$ ,  $P = \sum_{i=1}^n P_i$ . The correlation relationships between  $P$  and the standard formation enthalpies of  $SiH_mX_n$ ,  $CH_mX_n$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) are studied showing the correlation coefficients 0.976 5, 0.975 2, respectively.

**Key words:** ratio of charge-radius;  $SiH_mX_n$ ;  $CH_mX_n$ ; standard formation enthalpies; correlativity.