

f^n 组态电子排斥能与镧系离子定量结构/性质的相关性研究

杨兴华 张南生 潘忠孝[#]

(湖南省怀化学院化学化工系 怀化 418008 [#]中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘 要 用 f^n 组态电子排斥能(H_r)表征镧系“钆断效应”和“四分组效应”,并以 H_r 及离子半径 r 、 f 电子排布周期因子 q (自定义)作为参数,构建了关于 Ln^{3+} 的 EDTA 络合常数 $\lg K$ 、水解常数 $\text{p}K_1$ 、氢氧化物溶解度 $\text{p}K_m$ 以及水化能 ΔH 等的线性回归模型,进行定量结构/性质关联,取得了令人满意的结果。

关键词 镧系金属离子 f^n 组态 电子排斥能 定量结构/性质关联(QSPR) 线性回归

Electron Exclude Energy of f^n Configuration and Quantitative Structure- Property Relationship of Lanthanide Metal Ions

Yang Xinghua, Zhang Nansheng, Pan Zhongxiao[#]

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huaihua College, Huaihua, Hunan 418008)

([#]Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Electron exclude energy of f^n Configuration(H_r), were used to be token of “tetrad effect” of lanthanide metal ions Ln^{3+} . and a set of parameters such as H_r , ionic radii r , and periodic factors, defined in this work, were used to build the linear regression model about stability constants $\lg K$ of EDTA and NTA and HTTA complex, hydrolysis constants $\text{p}K_1$, hydroxides' $\text{p}K_m$ and hydration energy ΔH . The quantitative Structure-property relationship were put on the lanthanide metal ions. The obtained results is satisfying.

Key words Lanthanide metal ions, f^n Configuration, Electron exclude energy, Quantitative structure-property relationship(QSPR), Linear regression

关于镧系元素的性质递变规律已有很多研究^[1~4], 特别是对其特征离子 Ln^{3+} 的定量结构/性质关联(QSPR), 近年有较多报道^[5~9], 大致可以分为直接结构参数关联与拓扑指数关联两大类。从原理上讲, 结构参数化的好坏是影响关联结果好坏的关键因素。而在镧系结构参数化中, 一个关键问题是如何揭示并表征“钆断效应”和“四分组效应”。之前的工作, 由于大多没有对“钆断效应”、“四分组效应”进行直接和定量的表征, 因而其关联结果中相关元素(离子)的关联误差较大, 尤以 Gd^{3+} 最为突出。对“四分组效应”、“钆断效应”的本质, 新近的一些研究作了较好的揭示。1975 年, Sinha^[3]在研究“四分组效应”时发现并指出: 在镧(铜)系中, 总角量子数 L 值表现现象“四分组效应”那样的周期性(被称为“斜 W 效应”)。还有学者对“四分组效应”进行了定量讨论。其中, Nugent^[10]从 f^n 组态电子间排斥能 H_r 进行分析, 发现在 f^7 、 f^{3-4} 和 f^{10-11} 三处呈现稳定结构, 从而解释了四分组效应。倪嘉缙等^[11]进一步推导出稀土离子的电子云密度分

杨兴华 男, 41 岁, 副教授, 主要从事计算机化学研究。E-mail: hhyangxh@163.com

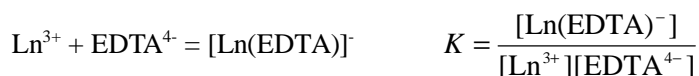
国家自然科学基金(29775001)及湖南省高校科研(01C035)资助项目

2002-11-21 收稿, 2003-05-24 修回

布存在“四分组效应”，并认为镧系离子半径随原子序数增大而减小的趋势与 4f 电子四极距的四分组效应二者可合成一条斜的波形曲线，这就是在大多数情况下所观察到的四分组效应的表现形式。以上研究表明：镧系性质递变在相当程度上是 4f 电子组态变化的反映，确切地说，主要是镧系离子半径随原子序数增大而减小的趋势与上述 4f 电子组态变化相叠加的结果。据此，笔者以 f^n 组态电子排斥能 H_r 作为表征镧系“钐断效应”和“四分组效应”的主要参数，用 H_r 和离子半径 r 、f 电子排布周期因子 q (自定义)等参数，构建了关于 Ln^{3+} 的 EDTA 络合常数 $\lg K$ 、水解常数 $\text{p}K_1$ 、氢氧化物溶解度 $\text{p}K_m$ 以及水化能 ΔH 等的线性回归模型，进行定量结构/性质关联，取得了令人满意的结果。还对不同参数关联的结果进行了比较。

1 线性关联模型

以 Ln^{3+} 与 EDTA^{4-} 的配合反应为例，其反应为：



K 为稳定常数， K 值越大，生成的配合物越稳定。

根据配合物稳定性的有关理论，在配体一定(EDTA)的情况下， Ln^{3+} -EDTA 稳定常数 K 将主要受中心离子 Ln^{3+} 的半径、价电子结构、电负性等因素影响。其中，原子半径 r 实际上表征了 Ln^{3+} 的离子势(Z/r)或者静电势能(Z^2/r)的大小，是决定配合物稳定性大小的主要因素。稳定常数 K 与 $1/r$ 粗略呈现线性关系：

$$K \propto 1/r \quad (1)$$

$$-\log K \propto r \quad (2)$$

式(2)说明 $\text{p}K$ 应与 r 粗略呈线性关系，或 $\log K$ 应与 r 粗略呈负相关的线性关系。

价电子结构的差异表现在 4f 亚层上，其对配合物稳定性的影响比较复杂，主要是不同组态 f^n 下电子间排斥能不同。 Ln^{3+} 的 4f 亚层结构(组态)用两个参数来表征：(1)4f 电子排布周期因子 q ；(2) Ln^{3+} 的基态 H_r 或 L 值(任选一个)。 q 及 H_r (或 L)均置为线性相关项。

其中，4f 电子排布周期因子 q 是笔者定义的一个参数，用以表征 4f 电子数从 1→7 和 8→14 充填时具有“周期”特征。这一特征将反映到 Ln^{3+} 的有效核电荷以及配位场稳定化能(LFSE)的变化中去，并在 Ln^{3+} 性质变化规律中体现。定义：

$$q = \begin{cases} 7 - f (f \leq 7) \\ 14 - f (f > 7) \end{cases} \quad (3)$$

显然， q 的直观意义是空 f 轨道数或半空 f 轨道数。例如： f^7 (半充满)， $q=7-7=0$ ；又如， f^6 及 f^{13} 有相同的 q 值，因为 $7-6=1$ ， $14-13=1$ 。可见 q 表达了 4f 电子充填的“周期”特征。

f^n 组态电子间排斥能 H_r 取自文献[12]：

$$H_r = e_0 E^0 + e_1 E^1 + e_2 E^2 + e_3 E^3 \quad (4)$$

式中 e_0 、 e_1 、 e_2 、 e_3 均是根据量子力学计算得到的系数； E^0 、 E^1 、 E^2 、 E^3 的数据则通过精密发射光谱或吸收光谱测定后推算得到。式中第一项 $e_0 E^0$ 随 n 值增大而单调上升，对 H_r 无周期性变化的贡献；基态时 e_2 有关的各项均趋于零，可忽略不计。本文取 $H_r = e_1 E^1 + e_3 E^3$ 。 Ln^{3+} 的基态 H_r 值

以及 L 值参见表 1。

表 1 镧系离子 Ln^{3+} 的结构参数及其 $\lg K$, ΔH , $\text{p}K_1$ 和 $\text{p}K_m$ 值

Tab.1 The structural parameters of lanthanide metallic ions Ln^{3+} and their $\lg K$, ΔH , $\text{p}K_1$ and $\text{p}K_m$ values

La^{3+}	$r^{[12]}$	q	L	H_r	$\lg K_{\text{LnY}}$		$\lg K_{\text{Ln-NTA}}$		$\lg b_3$		ΔH		$\text{p}K_1$		$\text{p}K_m$	
					Obs. ^[13]	Cal.	Obs. ^[13]	Cal.	Obs. ^[12]	Cal.	Obs. ^[7]	Cal.	Obs. ^[7]	Cal.	Obs. ^[7]	Cal.
La^{3+}	1.061	7	0	0	15.50	15.47	10.55	10.64	12.60	12.72	811.3	811.9	9.0	9.06	5.1	5.09
Ce^{3+}	1.034	6	3	0	15.98	16.01	10.88	10.85	13.14	13.15	822.6	822.9	9.0	8.81	5.3	5.26
Pr^{3+}	1.013	5	5	0.9115	16.40	16.38	11.02	10.99	13.60	13.50	834.0	831.9	8.6	8.62	5.3	5.37
Nd^{3+}	0.995	4	6	2.4846	16.61	16.66	11.17	11.09	13.78	13.81	840.8	840.1	8.4	8.49	5.5	5.49
Pm^{3+}	0.979	3	6	3.9038	—	16.91	—	11.19	14.18	14.09	846.7	847.6	—	8.39	5.6	5.59
Sm^{3+}	0.964	2	5	5.3383	17.14	17.13	11.25	11.27	14.45	14.35	851.4	854.9	8.3	8.34	5.7	5.68
Eu^{3+}	0.950	1	3	7.1752	17.35	17.32	11.33	11.34	14.58	14.60	864.7	862.0	8.3	8.33	5.8	5.77
Gd^{3+}	0.938	0	0	10.3834	17.37	17.39	11.36	11.36	14.73	14.82	868.2	867.4	8.4	8.36	5.8	5.83
Tb^{3+}	0.923	6	3	7.7526	17.93	17.90	11.50	11.46	14.91	14.83	876.1	874.7	8.2	8.27	5.8	5.73
Dy^{3+}	0.908	5	5	5.9331	18.30	18.29	11.62	11.63	15.15	15.08	880.6	882.6	8.1	8.11	5.8	5.85
Ho^{3+}	0.894	4	6	4.9423	—	18.61	11.75	11.77	15.26	15.32	891.3	890.2	8.0	7.99	5.9	5.96
Er^{3+}	0.881	3	6	3.4274	18.85	18.94	11.88	11.91	15.37	15.54	896.9	897.5	8.0	7.92	6.1	6.08
Tm^{3+}	0.869	2	5	1.3654	19.32	19.28	12.05	12.07	15.73	15.75	903.3	904.3	—	7.88	6.2	6.19
Yb^{3+}	0.858	1	3	0	19.51	19.56	12.20	12.20	15.99	15.94	911.3	910.8	7.9	7.88	6.3	6.29
Lu^{3+}	0.848	0	0	0	19.83	19.76	12.30	12.28	16.14	16.12	917.5	917.0	7.9	7.92	—	6.37
					R	0.9995	0.9971		0.9967		0.9990		0.981		0.993	
统计分析					SD	0.05	0.04		0.09		1.6		0.08		0.04	
					N	13	14		15		15		13		14	

电负性值 X 表征 Ln^{3+} 与配位原子(如 O、N)之间共价作用程度的大小。但考虑到此处实际的共价键较微弱, 予以忽略。

综合以上, 可建立 $\lg K$ 的线性关联模型:

$$\lg K = c_0 + c_1 r + c_2 q + c_3 H_r \quad (5)$$

$c_0 \sim c_3$ 是线性回归系数。推广到 Ln^{3+} 离子的其它相似的反应, 如水解、萃合等, 式(5)可写成更一般的形式:

$$\lg K_i = c_0 + c_1 r + c_2 q + c_3 H_r \quad (6)$$

其中, 水化能 ΔH 未作对数处理, 其回归模型为:

$$\Delta H = c_0 + c_1 (1/r) + c_2 q + c_3 H_r \quad (7)$$

2 回归分析结果

根据上述模型, 对 Ln^{3+} 与 EDTA、NTA 配合物的 $\lg K$, Ln^{3+} 与 HTTA 配合物的 $\lg b_3$, Ln^{3+} 水解常数 $\text{p}K_1$ 、氢氧化物溶解度 $\text{p}K_m$ 、水化能 ΔH 等进行回归分析, 结果如下:

$$\text{Ln}^{3+}\text{-EDTA 的 } \lg K: \lg K = 37.1613 - 20.5230r + 0.0113q - 0.0500H_r \quad (8)$$

$$\text{Ln}^{3+}\text{-NTA 的 } \lg K: \lg K = 18.46 - 7.2858r - 0.0134q - 0.0253H_r \quad (9)$$

$$\text{Ln}^{3+}\text{-HTTA 的 } \lg b_3: \lg b_3 = 28.7233 - 14.8632r - 0.0334q + 0.0036H_r \quad (10)$$

$$\text{Ln}^{3+}\text{氢氧化物 } \text{p}K_m: \text{p}K_m = 10.5255 - 4.9009r - 0.0332q - 0.0095H_r \quad (11)$$

$$\text{Ln}^{3+}\text{水解常数 } \text{p}K_1: \text{p}K_1 = 3.7962 + 4.8669r + 0.0142q - 0.0351L \quad (12)$$

$$\text{Ln}^{3+}\text{水化能 } \Delta H: \Delta H = 399.2953 + 439.00971/r - 0.1669q + 0.1034H_r \quad (13)$$

在以上回归方程中, $\text{p}K_1$ 回归方程(式(12))未以 H_r 作回归自变量, 而代之以总角量子数 L , 因为

这样所获得的回归结果更好。

本文计算结果及其与实验值的符合情况可见表 1 和图 1。从中可以看到,除了 pK_1 系列的线性相关系数 R 为 0.981 外,其它 5 个系列的 R 值均达到了 0.99 以上,EDTA 配合物 $\lg K$ 、水化热 ΔH 等 2 个系列的 R 值更达到了 0.999 以上。这与以往工作^[5~9]比较明显要好。特别是 pK_1 、 pK_m 系列,它们的 R 值大约从 0.90~0.97 不等。 $\lg K$ 、 ΔH 系列的 R 值也尚未见到有 0.999 以上的报道。从估计误差特别是各个系列中“ Gd^{3+} ”的估计误差 $d_{Gd^{3+}}$ 来看,本文的结果也要好许多。例如对水化能 ΔH 共 15 个数据的估计,文献[8]的平均误差为 19.7,文献[9]的平均误差为 12.5(仅使用一个拓扑指数进行一元线性回归),而本文的平均误差仅为 1.2(文献[6]使用了另一套 10 个实验数据,平均误差为 3.3)。而对 EDTA 配合物 $\lg K$ 系列中“ Gd^{3+} ”的估计误差 $d_{Gd^{3+}}$,文献[7](与[6]同作者)为-0.19,文献[9]为 0.33,而本文仅为 0.02,从图 1 可看出,几乎完全逼近了“四分组效应”和“钐断效应”。应该说,定量表征“四分组效应”和“钐断效应”,是笔者的工作比以往工作要好的关键所在。本文对其它各系列的逼近相对来说也都是较好的。

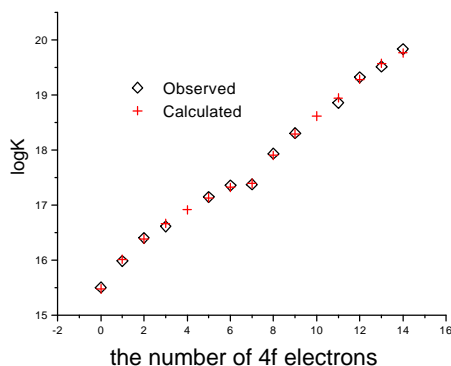


图 1 Ln^{3+} -EDTA $\lg K$ 计算值与实验值比较

Fig.1 The comparison plot between calculated and experimental $\lg K$ of Ln^{3+} -EDTA

3 讨论

3.1 改变参数对结果的影响

Ln^{3+} 的 EDTA 配合物稳定常数 $\lg K$ 研究比较成熟。本文用改变参数个数的方法研究了 (r, q, H_r) 3 个参数对 Ln^{3+} 的 EDTA 配合物稳定常数 $\lg K$ 的影响。具体做法是:分别取 Ln^{3+} 的 3 个参数 (r, H_r, q) 、2 个参数 (r, H_r) 或 (r, q) 及一个参数 r 作为线性关联因子进行回归。然后对预报结果着重从两方面进行比较分析:(1)整体均方根误差及其与实验值的线性相关程度的大小;(2) Gd^{3+} 的计算误差的大小(考察对“钐断”特征反映的好坏)。有关比较结果可见表 2。

表 2 使用不同参数计算的 Ln^{3+} -EDTA $\log K$ 比较

Tab.2 Compare Ln^{3+} -EDTA $\log K$ of calculated results by the use of various parameters

	(r, q, H_r)	(r, H_r)	(r, q)	(r)
R	0.9995	0.9993	0.9919	0.9910
SD	0.05	0.05	0.18	0.19
$d_{Gd^{3+}}$	0.02	0.05	0.30	0.40

从表 2 可见: 使用三个参数(r, q, H_r)计算时, 整体均方根误差 $SD(0.05)$, Gd^{3+} 的计算误差 $d_{Gd^{3+}}$ (0.02)都很小。如果作图, 可发现: 此时“钐断”特征以及 $\lg K$ 随 Ln 原子序数增加而递变的细节均得到很好的反映。使用两个参数(r, H_r)计算, 结果仍相当好, 只是 Gd^{3+} 的计算误差 $d_{Gd^{3+}}$ 稍大(0.05)。但去掉参数 H_r , 则无论用一个参数 r 或两个参数(r, q), 计算结果都显著变差。可见 H_r 对描述四分组效应及“钐断”特征具有重要作用。计算还表明, 使用四个参数(r, q, x, H_r)计算的结果与上述使用三个参数(r, q, H_r)计算的结果差别不是太大。

综上所述, 参数(r, q, H_r)或(r, q, L)基本涵盖了与 Ln^{3+} 性质相关的结构信息, 可用于 Ln^{3+} 的定量结构/性质关联。在表 1 中, Ln^{3+} 与 EDTA、NTA 配合物的 $\lg K$, Ln^{3+} -HTTA- CCl_4 体系的萃取平衡常数 $\lg b_3$ 以及 pK_m 都是使用参数(r, q, H_r)的结果。 pK_1 则使用了参数(r, q, L), 因其较使用(r, q, H_r)的结果更好。水化热 ΔH 是使用($1/r, q, H_r$)的结果。

由回归方程式(8)~(13)可见, 在 Ln^{3+} 性质的几个影响因素中, 离子半径 r 的权重均很大, 证明 r 确实是影响 Ln^{3+} 性质的主要因素。 H_r (或 L)的权重不是太大, 但由于它定量表征“四分组效应”和“钐断效应”, 对提高逼近精度、准确表达 Ln^{3+} 性质递变规律是不可缺少的。

4 结论

Ln^{3+} 性质递变规律在相当程度上是镧系离子半径随原子序数增大而减小的趋势与 $4f^n$ 电子组态变化相叠加的结果。 (r, H_r, q) 等参数已涵盖了影响 Ln^{3+} 性质的主要结构因素, 可以较好地表征 Ln^{3+} 。在此基础上建立的线性回归模型简单明了, 准确度高, 对于阐明镧系化合物性质递变规律的本质, 以及对某些数据进行估计和预测都有较大的意义。

参考文献

- [1] I Fidelis, S Siekierski. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33: 3191~3194.
- [2] D F Peppard, G W Mason, S Lewey et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31: 2271~2272; 1970, 32: 339~343.
- [3] S P Sinha, Helv. Chim. Acta, 1975, 58: 1978~1983.
- [4] 温元凯. 科学通报, 1977, 22: 417~422.
- [5] 冯玉彪, 朱艳云. 化学通报, 1982, (4): 8~9.
- [6] 冯玉彪, 朱艳云. 高等学校化学学报, 1984, 5(2): 270~272.
- [7] 吴启勋. 化学通报, 1984, (3): 24~26.
- [8] 吴启勋, 祁正兴, 潘国庆 等. 化学通报, 1998, (4): 44~46.
- [9] 冯长君. 无机化学学报, 1999, 15(5): 625~629.
- [10] L J Nugent. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32: 3485~3488.
- [11] X A Mao, L F Shen, J Z Ni. J. Mol. Sci., 1985, 3: 205~209.
- [12] 易宪武, 黄春辉, 王 慰 等. 无机化学丛书(第七卷)——钷、稀土元素. 北京: 科技出版社, 1998.
- [13] 张若华, 申泮文. 稀土元素化学. 天津: 天津科技出版社, 1987.