

# 链烷烃物理化学性质的 QSPR 研究 QSPR Studies on Physico-Chemical Properties of Alkanes

毛明现<sup>1</sup> 余训民<sup>2</sup>

Mao Mingxian Yu Xunmin

(1. 梧州师范高等专科学校化学系 贺州 542800;

2. 武汉化工学院环境科学学院 武汉 430073)

(1. Chemistry Department, Wuzhou Normal College, Hezhou, 542800; 2. College of Environment Science, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan, 430073)

**摘要** 在定义原子的价点价  $\delta_i^v$  和计算隐氢分子结构图中顶点原子价点价的基础上, 根据分子拓扑理论, 由  $\delta_i^v$  构建新的分子结构信息价连接性拓扑指数  ${}^m\omega^v (m = 0, 1, 2, \dots, n)$  和  ${}^m\chi^v (m = 0, 1, 2, \dots, n)$ , 并用指数研究链烷烃物理化学性质的构效关系 (QSPR). 发现新的  $\delta_i^v$  和  ${}^m\omega^v, {}^m\chi^v$  蕴藏丰富的结构信息;  $\delta_i^v$  和  ${}^m\omega^v, {}^m\chi^v$  揭示了链烷烃化合物与物理化学性质的内在规律; 与其他模型相比, 新方法物理意义明确, 简便实用, 结果精度高, 可靠性强; 新方法的稳健性和预测能力比较高.

**关键词** 链烷烃 物理化学性质 价连接性指数 QSPR 模型稳健性

**中图分类号** O621.13

**Abstract** Based on defining the Atomic characteristic value of  $\delta_i^v$  and calculating apical valence in latent hydrogen molecular structure graph, two new molecular structure information connectivity indices  ${}^m\omega^v (m = 0, 1, 2, \dots, n)$  and  ${}^m\chi^v (m = 0, 1, 2, \dots, n)$  were set up by  $\delta_i^v$  according to the molecular topology, and used in the QSPR studies on physico-chemical properties of Alkanes. Some new structure information were found by using these indices. The inner rules in Alkanes and their physico-chemical properties were also discovered by  $\delta_i^v, {}^m\omega^v$  and  ${}^m\chi^v$ . Compared with traditional indices, they are easier in computing, clearer in physical interpretation, more convenient in application and more efficiency in robustness and prognosticating.

**Key words** Alkanes, physico-chemical property, connectivity index, QSPR, model robustness

化合物的各种物理化学性质及反应活性归根到底是内因引起, 其分子的微观结构是决定性因素. 定量构效关系的研究要从化合物分子的微观结构和能量特性等理化要素出发, 在实

验的基础上建立相关模型, 预测化合物的性质与反应活性规律. 因此, 定量构效关系研究成为化学科学和环境科学基础研究中的一个前沿领域<sup>[1~3]</sup>. 在定量构效关系的应用中, 使用最多的是分子拓扑指数<sup>[4~5]</sup>. 分子拓扑指数完全以分子结构为基础, 将原子的数目、种类和周边环境有关的数值作为参数, 实现分子结构的数字化表征, 因而具有计算简单、方便等特点, 广泛地应用于化合物的 QSAR、QSPR 和 QSRR 研究<sup>[1~15]</sup>. 迄今为止, 人们为了研究链烷烃的物理化学性质, 提出了 120 多种拓扑指数<sup>[4]</sup>, 但能较好关联分子性质的仅占很小的部分<sup>[15]</sup>. 本文在建立隐氢分子结构图中顶点原子价点价计算的基础上, 根据分子拓扑理论提出了新的结构信息价连接性指数, 并用新的指数来研究一些链烷烃物理化学性质的构效关系 (QSPR), 相关性明显, 其计算值与实验值的吻合程度高于文献 [4~10].

## 1 价点价 $\delta_i^v$ 及价连接性指数 ${}^m\chi^v$ 的计算方法

Randic 为研究烷烃的理化性质提出了点价及分子连接性指数<sup>[5]</sup>的概念, 其定义为:

$${}^m\chi = \sum (\delta_i \times \delta_j \times \delta_k \times \dots)^{-0.5}, \quad (1)$$

式中,  $m$  为指数的阶,  $m = 0, 1, 2, \dots, n$ ;  $\delta_i$  为隐氢图中顶点原子的点价即单键数, 对于烷烃,  $\delta_i = Z_i - h_i$ ,  $Z_i$  为顶点原子  $i$  的最外层价电子数,  $h_i$  为顶点原子  $i$  连接的氢原子数. 虽然 Randic 指数为研究烷烃的理化性质取得了比较好的效果, 但不能适用不饱和烃和杂原子分子体系. 对此, Kier 和 Hall 等<sup>[6,7]</sup>对 Randic 指数进行了改进和推广, 以  $\delta_i^v$  价点价代替点价  $\delta_i$ , 用分子价连接性指数 ${}^m\chi^v$  代替 ${}^m\chi$ , 即

$${}^m\chi^v = \sum (\delta_i^v \times \delta_j^v \times \delta_k^v \times \dots)^{-0.5}, \quad (2)$$

式中,  $\delta_i^v = (Z_i - h_i) / (Z_i - 1)$ , 其中  $Z_i$  为原子  $i$  的核外总电子数. 分子价连接性指数在有机分子的构效关系研究中得到了广泛的应用<sup>[4,6,7]</sup>. 但  $\delta_i^v$  对醛、酯、酸中羰基氧和醚基氧的价点价的取值都为 6, 叔胺与脞中的氮的价点价均为 5, 这显然是不合理和不科学的, 因为它们的分子结构不相同, 它们的价点价也应不相同, 所以式(2)有必要改进.

目前研究链烷烃的物理化学性质与结构之间定量关系的拓扑指数大多数相关性不明显<sup>[15]</sup>, 解决这个问题的关键是价点价  $\delta_i^v$  的取值问题, 最近几年, 文献[11~14]在这方面做了比较深入的研究, 取得了比较好的效果. 为了建立充分反映链烷烃分子结构信息特征的拓扑指数, 我们提出了如下计算分子隐氢结构图中顶点原子价点价值  $\delta_i^v$  (以示区别  $\delta_i^{[6,7]}$ ) 的新方法:

$$\delta_i^v = [m_i \times Z_i \times (Z_i - h_i) (8 - N_i)^{4/2n_i}] / [4 \times (L_i + p_i) (n_i - 1)], \quad (3)$$

式中,  $m_i$ ,  $Z_i$ ,  $h_i$ ,  $n_i$ ,  $N_i$ ,  $L_i$ ,  $p_i$  分别为分子隐氢图中顶点原子  $i$  的连接骨架原子数、最外层价电子数、键合的氢原子数目、价层最高主量子数、周期数、成键的电子数、杂化或配位的方式.  $p_i$  的取值与顶点原子  $i$  的杂化或配位方式有关, 通过逼近法求得. 本文研究的对象是链烷烃化合物, 碳原子采取  $sp^3$  杂化, 则  $p_i = 0$ . 上述这些结构参数有的是相互协同的, 起增强效应, 有的是相互制约的, 起弱化效应. 式(3)不仅考虑了  $i$  原子的本性 (如最外层价电子数  $Z_i$ 、价层最高主量子数  $n_i$ 、所在的族数  $N_i$ ), 还考虑了  $i$  原子的成键的环境 (如键合的氢原子数目  $h_i$ 、连接的骨架原子数  $m_i$ 、成键电子数  $L_i$  以及自身原子的杂化或配位的方式  $p_i$ ), 因此,  $\delta_i^v$  比较好地揭示了分子隐氢结构图中顶点  $i$  原子的结构信息和成键环境.

根据分子拓扑理论, 由  $\delta_i^v$  构建 2 个新的拓扑指数 ${}^1\omega^v$ 、 ${}^1\chi^v$  分别为:

$${}^m\chi^v = \sum (\delta_i^v \times \delta_j^v \times \delta_k^v \times \dots)^{-0.5}, \quad (4)$$

$${}^m\omega^Y = \sum (\delta_i^Y \times \delta_j^Y \times \delta_k^Y \times \dots)^{-0.5}, \quad (5)$$

式(4)、(5)中,  $m$  为新拓扑指数的阶,  $m = 0, 1, 2, 3, \dots, n$ , 当  $m = 1$  时, 1 阶拓扑指数分别为:

$${}^1\omega^Y = \sum (\delta_i^Y \times \delta_j^Y)^{-0.5}, \quad (6)$$

$${}^1\chi^Y = \sum (\delta_i^Y \times \delta_j^Y)^{-0.5}, \quad (7)$$

式(6)、(7)中的“ $\sum$ ”是对分子隐氢图中所有边(即化学单键)两端顶点原子  $i$  和  $j$  的价点价值  $\delta_i^Y, \delta_j^Y$  乘积的平方根倒数求和。由于在式(3)中引入了结构参数, 式(4)、(5)中又保留了分子的价连接性性质, 故把  ${}^1\omega^Y, {}^1\chi^Y$  指数称为结构信息价连接性指数。

现以  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  为例说明以上各式的应用。该化合物的隐氢结构见图 1。根据式(3)计算可得原子的  $\delta_i^Y$  值如下:

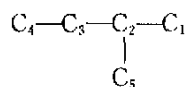


图 1 2-甲基丁烷的隐氢结构

$$\delta_1^Y = \delta_4^Y = \delta_5^Y = [1 \times 4 \times (4 - 3) \times (8 - 4)^{3/4}] / [4 \times (4 + 0)(2 - 1)] = 0.7071,$$

$$\delta_2^Y = [3 \times 4 \times (4 - 1) \times (8 - 4)^{1/4}] / [4 \times (4 + 0) \times (2 - 1)] = 3.1820,$$

$$\delta_3^Y = [2 \times 4 \times (4 - 2) \times (8 - 4)^{1/2}] / [4 \times (4 + 0) \times (2 - 1)] = 2.0000.$$

根据式(6)、(7)计算  ${}^1\omega^Y$  和  ${}^1\chi^Y$  的值如下:

$${}^1\omega^Y = 2 \times (0.7071 \times 3.1820)^{-0.5} + (3.182 \times 2)^{-0.5} + (2 \times 0.7071)^{-0.5} = 6.7119,$$

$${}^1\chi^Y = 2 \times (0.7071 \times 3.1820)^{-0.5} + (3.182 \times 2)^{-0.5} + (2 \times 0.7071)^{-0.5} = 2.5706.$$

利用式(3)~(7)计算得到的链烷烃化合物的  ${}^1\omega^Y, {}^1\chi^Y$  值分别列在表 1 中。

## 2 相关性研究

为了检验新构建的拓扑指数  ${}^1\omega^Y, {}^1\chi^Y$  的可靠性, 用  ${}^1\omega^Y, {}^1\chi^Y$  研究了一些链烷烃化合物的物理化学性质, 如气态标准生成焓<sup>[8]</sup>  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、原子化热<sup>[9]</sup>  $\Delta H_a^\ominus$  的实验值与其结构之间的定量关系, 其后果回归方程如下:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 82.1482 + 10.2031{}^1\omega^Y, n = 85; S = 4.61; F = 14884.9; R = 0.9972, \quad (8)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = 57.0212 + 338.9306{}^1\chi^Y, n = 85; S = 6.94; F = 6519.6; R = 0.9937, \quad (9)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = 76.1529 + 7.9275{}^1\omega^Y + 8.7695{}^1\chi^Y, n = 85; S = 4.37; F = 8293.3; R = 0.9975, \quad (10)$$

$$\Delta H_a^\ominus = 2995.889 + 513.6911{}^1\omega^Y, n = 44; S = 222.25; F = 2503.63; R = 0.9917, \quad (11)$$

$$\Delta H_a^\ominus = 694.2621 + 2232.2780{}^1\chi^Y, n = 44; S = 260.77; F = 1807.06; R = 0.9885, \quad (12)$$

$$\Delta H_a^\ominus = 1921.8640 + 294.9452{}^1\omega^Y + 976.0342{}^1\chi^Y, n = 44; S = 157.01; F = 2529.99; R = 0.9960, \quad (13)$$

式(8)~(13)中,  $n$  为回归方程的样本数即分子数;  $S$  为回归方程的标准偏差;  $F$  为回归方程的方差比(或置信度即 Fischer 检验值);  $R$  为相关系数。6 个回归方程中, 有 5 个的  $R > 0.99$ , 只有 1 个  $R = 0.9885$ , 属于显著性相关; 判定系数  $R^2$  分别为 0.9944、0.9874、0.9950、0.9837、0.9771 和 0.9920, 说明目标化合物分别只有 0.48%、1.26%、0.50%、1.63%、2.29% 和 0.80% 属于未揭示的其它未知因素的影响, 97.71%~99.48% 的目标化合物的物理化学性质可由  ${}^1\omega^Y, {}^1\chi^Y$  或  ${}^1\omega^Y$  和  ${}^1\chi^Y$  的关系解释。6 个回归方程的方差比  $F \gg F^{0.001}$ , 均可通过 Fischer 检

验,全部回归方程有效.

### 3 结果与分析

我们利用式(8)~(13)分别计算链烷烃化合物的气态标准生成焓 $^{\Delta}H_m^{\theta}$ 、原子化热 $^{\Delta}H_m^{\theta}$ ,计算结果见表1.分析表1的结果可以得出如下结论.

#### 3.1 新的 $\delta_i^Y$ 和 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 蕴藏丰富的结构信息

新价点价 $\delta_i^Y$ 的计算公式不仅考虑了顶点原子*i*的内因(如顶点原子*i*的最外层价电子数 $Z_i$ 、最高主量子数 $n_i$ 、周期数 $p_i$ 等),还考虑了顶点原子的外因,即成键环境(如顶点原子的杂化方式 $I_i$ 、成键电子数 $L_i$ 、连接的氢原子数 $h_i$ 、连接的其它骨架原子数 $m_i$ ,以及该骨架原子的杂化方式 $p_i$ 等),蕴涵了丰富的结构信息,揭示了原子在分子中比较全面的信息.因此由 $\delta_i^Y$ 构建的结构信息价连接性指数 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 也很好揭示分子结构的本质,如分子的体积、形状等信息.计算出的一些链烷烃化合物的 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 值与其气态标准生成焓 $\Delta H_m^{\theta}$ 、原子化热 $\Delta H_m^{\theta}$ 有显著的相关性,且 $^1\omega^Y$ 比 $^1\chi^Y$ 的相关性更好,都优于著名的Randic $^{\Delta}H_m^{\theta}$ 指数 $^m\chi$ 和Kier-Hall $^{\Delta}H_m^{\theta}$ 指数 $^m\chi$ ,他们的相关性均在0.95以下,文献[8]四参数方程计算的相关系数只有0.9929,文献[9,10]的二元回归方法的相关系数分别为0.9980、0.9982,本文一元回归方法的相关系数(0.9971、0.9926)与之接近,而二元回归方法的相关系数(0.9984)略高于他们的方法.同时也说明了 $\delta_i^Y$ 具有反映成键原子所处的化学环境之功能.分析表中的结果,可以得出这样的其变化规律,分子的顶点数不同,其 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 就不一样,顶点数相同,而顶点原子的 $\delta_i^Y$ 不同, $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 也不一样,且对结构的选择性也比较好,这对选择合成高效低毒、低残留性化合物具有很好的指导作用.

#### 3.2 $\delta_i^Y$ 和 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 揭示链烷烃化合物与其物理化学性质的内在规律

由于 $\delta_i^Y$ 构建的 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 揭示了分子结构的本质,如分子体积、形状等信息.链烷烃化合物的 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 值越大,则其物理化学性质,如 $\Delta_f H_m^{\theta}$ 、 $\Delta H_m^{\theta}$ 就越大;同时,新方法用共同的 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 因子与统一的公式探讨链烷烃化合物的物理化学性质如气态标准生成焓 $\Delta_f H_m^{\theta}$ 、原子化热 $\Delta H_m^{\theta}$ ,并且有显著的相关性,说明 $\delta_i^Y$ 和 $^1\omega^Y$ 、 $^1\chi^Y$ 揭示了链烷烃化合物与物理化学性质如 $\Delta_f H_m^{\theta}$ 、 $\Delta H_m^{\theta}$ 的内在规律.

表 1 链烷烃化合物的 $^1\chi^Y$ 、 $^1\omega^Y$ 与物理化学性质的实验值与计算值比较

化合物 <sup>a</sup>	$^1\chi^Y$	$^1\omega^Y$	$\Delta_f H_m^{\theta}$ (kJ/mol)			$\Delta H_m^{\theta}$ (kJ/mol)				
			Exp.	$\Delta_8$	$\Delta_9$	$\Delta_{10}$	Exp.	$\Delta_{11}\%$	$\Delta_{12}\%$	$\Delta_{13}\%$
2	1.4142	0.7071	84.70	11.88	-0.15	8.86				
3	2.3784	1.6818	103.23	3.19	19.26	6.53	4000.45	5.43	11.20	6.61
4	4.3784	2.1818	126.23	0.59	15.73	3.77	5176.18	1.33	7.50	3.22
2M3	4.5000	2.0000	134.61	-6.55	0.27	-5.24	5184.56	2.37	-0.50	0.32
5	6.3784	2.6818	146.54	0.69	14.89	3.70	6349.91	-1.22	5.25	1.11
2M4	6.7119	2.5706	154.58	3.95	2.52	-2.68	6357.95	1.35	1.17	0.83
22M3	6.7272	2.3784	165.90	-15.11	-16.29	-15.56	6369.46	1.29	5.75	2.23
6	8.3784	3.1818	167.30	0.33	13.59	3.18	7524.10	2.98	3.63	0.34
2M5	8.7119	3.0708	174.42	-3.38	2.15	-2.27	7531.22	-0.80	0.24	-0.57
3M5	8.9238	3.1423	177.80	-4.60	1.55	-3.35	7528.54	0.68	2.39	1.23
22M4	9.0630	2.9783	174.30	0.32	-1.33	0.18	7542.48	1.45	-2.65	-0.54
23M4	9.1820	2.7655	177.90	-2.07	-13.22	-4.70	7534.69	2.36	-8.85	-2.73

续表 1

化合物*	$^1\chi^V$	$^1\omega^V$	$\Delta_r H_m^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H_m^\circ$ (kJ/mol)				
			Exp.	$\Delta_8$	$\Delta_9$	$\Delta_{10}$	Exp.	$\Delta_{11}\%$	$\Delta_{12}\%$	$\Delta_{13}\%$
7	10.3784	3.6818	187.95	0.09	12.41	2.77	8698.16	-4.27	2.47	-1.40
2M6	10.7119	3.5706	195.10	-3.66	0.93	-2.72	8705.32	-2.38	-0.47	-1.60
3M6	10.9238	3.6413	192.43	1.17	6.35	2.25	8702.68	1.10	1.38	0.06
3E5	11.1357	3.7119	202.00	-6.23	-0.47	-5.20	8700.04	0.19	3.22	1.48
22M5	11.0630	3.4783	201.50	-6.47	-9.07	-7.14	8716.54	-0.43	-2.96	1.57
23M5	11.3939	3.5515	195.31	3.09	-0.03	2.35	8709.63	1.60	-1.00	0.47
24M5	11.0454	3.4595	202.20	-7.35	-10.50	-8.15	8712.39	-0.49	-3.39	-1.79
33M5	11.3989	3.5781	201.68	-3.23	-5.36	-3.78	8711.94	1.60	-0.35	0.74
223M4	11.6130	3.3975	204.99	-4.35	-15.70	6.98	8715.20	2.28	-5.01	-0.60
8	12.3784	4.1818	208.60	-0.15	11.22	2.35	9872.22	-5.42	1.59	-2.21
2M7	12.7119	4.0706	215.62	-3.77	-0.13	-3.00	9879.26	-3.58	-0.99	-2.38
3M7	12.9238	4.1413	212.80	1.21	5.44	2.12	9876.41	-2.45	0.63	-1.02
4M7	12.9238	4.1413	219.40	5.39	-1.16	-4.48	9875.87	-2.44	0.64	-1.01
3E6	13.1357	4.2119	219.38	3.21	1.61	-2.16	9874.65	1.33	2.25	0.33
22M6	13.0630	3.9783	214.53	0.90	-2.63	0.07	9888.51	-1.84	-3.17	-2.33
23M6	13.3939	4.0516	218.53	0.28	-3.78	0.67	9877.71	-0.20	-1.41	-0.52
24M6	13.2573	4.0301	216.04	1.37	-2.12	0.55	9883.19	-0.78	1.95	-1.19
25M6	13.0454	4.1666	211.20	4.05	8.03	4.91	9886.42	-1.91	1.10	0.51
33M6	13.3989	4.0781	220.80	-1.94	-5.02	-2.66	9883.90	-0.05	-0.87	-0.30
34M6	13.6058	4.1222	215.50	5.47	2.00	4.66	9876.77	1.19	0.29	0.82
2M3E5	13.6058	4.1222	212.60	8.37	4.90	7.56	9874.99	1.11	0.21	0.84
3M3E5	13.5346	4.1780	212.10	8.14	7.57	7.99	9878.75	0.71	1.44	1.14
223M5	13.8249	3.9681	220.10	3.11	-8.60	0.45	9883.90	2.16	-3.36	-0.12
224M5	13.3956	4.0671	224.30	5.48	-8.94	-6.29	9887.92	-0.11	-1.16	-0.46
233M5	13.9498	4.4671	226.4	-1.92	4.53	0.49	9880.22	2.85	7.95	5.22
234M5	13.8640	3.9681	217.60	6.00	-6.10	3.26	9881.22	2.39	-3.33	0.03
2233M4	14.0907	4.1176	226.05	0.13	-8.73	-2.08	9889.98	3.48	-0.04	2.09
9	14.3784	4.6818	228.35	0.50	10.94	2.84	11046.24	6.01	0.90	2.84
2M8	14.7119	4.5706	233.30	-1.04	1.66	-0.44				
3M8	14.9238	4.6413	233.30	1.12	4.41	1.86				
4M8	14.9238	4.6413	235.26	-0.84	2.45	-0.10				
3E7	15.1357	4.7119	241.20	-4.62	-0.74	-3.74				
4E7	15.1357	4.7119	230.50	6.08	9.96	6.96				
22M7	15.3630	4.6783	246.50	-7.60	-7.35	-7.53				
23M7	15.3939	4.7979	235.60	3.61	8.21	4.66				
24M7	15.2573	4.5301	240.50	2.68	-7.12	-3.67				
25M7	15.2573	4.5301	240.50	-2.68	-7.12	-3.67				
26M7	15.0454	4.6595	243.40	-7.74	4.98	7.11				
33M7	15.3989	4.5781	241.60	-2.34	-6.35	-3.22				
34M7	15.6058	4.6222	237.80	3.58	-0.83	2.60				
35M7	15.4692	4.6007	237.60	2.38	1.47	1.53				
44M7	15.3989	4.5781	241.60	-2.34	-6.35	-3.22				
2M3E6	14.3249	4.6223	232.80	-4.49	4.17	-2.55				
2M4E6	15.4692	4.6008	237.60	2.38	-1.47	1.53				
3M3E6	15.7347	4.6780	236.30	6.39	2.84	5.61				
3M4E6	15.8177	4.6929	239.90	3.64	-0.18	2.80				
223M6	15.8249	4.5681	241.58	2.03	-6.72	0.08				

续表 1

化合物*	${}^1\chi^Y$	${}^1\omega^Y$	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ/mol)				$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ/mol)			
			Exp.	$\Delta_8$	$\Delta_9$	$\Delta_{10}$	Exp.	$\Delta_{11}\%$	$\Delta_{12}\%$	$\Delta_{13}\%$
224M6	15.6084	4.6378	243.34	-1.94	-5.77	-2.78				
225M6	15.9965	4.8672	253.43	-8.07	-6.93	-2.78				
233M6	15.9488	4.5973	239.95	4.93	-3.95	2.95				
234M6	16.0759	4.6925	242.80	3.37	-3.10	1.95				
235M6	15.7274	4.6406	242.71	-0.09	-5.03	-1.18				
244M6	15.7323	4.6671	240.62	2.05	-1.91	1.18				
344M6	16.0607	4.7680	239.22	6.80	3.42	6.07				
33E5	16.0105	4.6778	238.67	6.83	0.46	5.47	11049.17	1.55	0.79	1.45
22M3E5	16.0368	4.7387	239.82	5.95	1.68	5.02				
23M4E5	16.0159	4.6325	242.70	2.86	-5.33	1.04				
24M3E5	16.0368	4.5325	238.82	6.95	-5.35	4.21				
2233M5	16.0159	4.6175	238.94	6.62	-2.16	4.67	11054.45	1.53	-0.48	0.89
2234M5	16.0159	4.6175	237.85	7.71	-1.07	5.76	11054.20	1.53	-0.47	0.89
2244M5	15.7476	4.6741	243.50	-0.68	-4.51	-1.52	11059.18	0.24	0.62	0.63
2334M5	16.3989	4.6162	243.85	5.62	-7.12	2.79	11053.45	3.31	-0.49	1.91
10	16.3784	5.1818	249.70	-0.44	9.05	1.73				
11	18.3784	5.6818	270.20	-0.54	8.02	1.47				
12	20.3784	6.1818	290.90	-0.83	6.78	1.01				
13	22.3784	6.6818	311.50	-1.02	5.65	0.65				
14	24.3784	7.1818	332.10	-1.22	4.51	0.29				
15	26.3784	7.6818	352.70	-1.41	3.38	-0.07				
16	28.3784	8.1818	373.30	-1.60	2.24	-0.43				
17	30.3784	8.6818	393.90	-1.80	1.11	-0.79				
18	32.3784	9.1818	414.60	-2.09	-0.13	-1.25				
19	34.3784	9.6818	435.10	-2.19	-1.16	-1.51				
20	36.3784	10.1818	455.80	-2.48	-2.40	-1.97				

\* 链烷烃名称为缩写形式,如 8 代表辛烷; 2334M5 代表 2, 3, 3, 4-四甲基戊烷;  $\Delta_8$ 、 $\Delta_9$ 、 $\Delta_{10}$  分别为式 (8)、(9)、(10) 的计算值与实验值的偏差;  $\Delta_{11}\%$ 、 $\Delta_{12}\%$ 、 $\Delta_{13}\%$  分别为式 (11)、(12)、(13) 的计算值与实验值的相对偏差。

### 3.3 新方法物理意义明确, 简便实用, 结果精度高, 可靠性强

与其他模型相比, 本方法有如下特点: (I)  $\delta^Y$  和  ${}^1\omega^Y$ 、 ${}^1\chi^Y$  的建立完全考虑了结构因素, 并不涉及复杂的数学知识, 简单易懂, 也不需要查任何化学数据, 所需信息量小, 因此, 使用方便; (II) 精度高, 可靠性强。新方法的计算与预测所得到的结果与实验测定的值吻合程度好于文献[4, 7]的计算值, 对于  $\Delta_f H_m^\ominus$ , 式(10)略好于文献[8~10], 所以无论是在标准偏差、总偏差和平均偏差, 还是在相对偏差等方面都比文献[4, 7~10]小很多, 结果可靠性强; (III) 物理意义明确。 ${}^1\omega^Y$ 、 ${}^1\chi^Y$  有明确的物理意义, 另外, 方程右边第 2 项和第 3 项反映了整个分子结构  ${}^1\omega^Y$ 、 ${}^1\chi^Y$  对物理化学性质的贡献, 第 1 项反映了整个分子中不包括  ${}^1\omega^Y$ 、 ${}^1\chi^Y$  在内的其它因素对物理化学性质的贡献, 是一种修正, 因此新模型的物理意义明确。这对于探讨化合物的物理化学性质与其结构之间的相互作用机制具有重要作用。

### 3.4 新方法的稳健性和预测能力比较高

为了考察新模型的稳健性和预测能力, 采用 Jackknife 法予以检验。我们采取随机抽样任意删去 1 个化合物, 用相同模型进行 84, 43 次关联, 得到的相关系数  $R$  值均在 0.997~0.985 之间, 与式(8)~(13)相对应的  $R$  值十分接近。这充分说明新模型的稳健性和预测能力比较高。

## 4 结束语

通过定义原子的价点价  $\delta_i^Y$ , 并由  $\delta_i^Y$  构建了新的分子结构信息价连接性拓扑指数  ${}^m\omega^Y$  ( $m = 0, 1, 2, \dots, n$ ) 和  ${}^m\chi^Y$  ( $m = 0, 1, 2, \dots, n$ ), 由此计算出链烷烃化合物的  ${}^1\omega^Y$  和  ${}^1\chi^Y$  值, 发现  ${}^1\omega^Y$ 、 ${}^1\chi^Y$  与链烷烃化合物化合物的物理化学性质有显著的相关性, 与其他的指数相比较, 新模型具有其计算值简单、物理意义明确等特点. 对新模型采用 Jackknife 法予以检验, 具有总体稳健性. 此外, 新方法不仅适用于烷烃理化性质的研究, 在卤代烃<sup>[16]</sup>、脂肪醇<sup>[17]</sup>和含氮杂环<sup>[12]</sup>等化合物的溶解度、正辛醇水分配系数及对生物活(毒)性等方面的研究也取得了很好的结果.

## 参考文献

- 1 朱鑫璋, 朱昌中, 翁党生. 用路径数预测链烷的物理化学性质. 化学学报, 1995, 53: 444~449.
- 2 蒋展鹏. 21 世纪初的环境化学. 科学, 2001, 53(6): 15~19.
- 3 王连生, 韩朔晖. 有机污染化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- 4 许禄. 化学计量方法. 北京: 科学出版社, 1995. 355.
- 5 Randic M. On characterization of molecular branching. J Am Chem Soc, 1975, 77(25): 6609.
- 6 Kier L B, Hall L H. Molecular connectivity in chemistry and drug research. New York: Academic Press, 1976.
- 7 Kier L B, Hall L H. Molecular connectivity in structure activity analysis. New York: Academic Press, 1986. 82.
- 8 张向东, 詹庆云, 赵立群. 烷烃物理化学性质的四参数方程. 化学通报, 1995, (6): 52~56.
- 9 冯长君, 陈艳, 堵锡华. 改进的连接性指数用于烷烃热力学性质与沸点研究. 吉林大学自然科学学报, 2000, (3): 80~84.
- 10 倪才华, 冯志云. 链烷烃的热力学性质与分子拓扑指数的关系. 化工学报, 1997, 48: 227~231.
- 11 余训民. 烃衍生物标准生成焓的 QSPR 研究. 有机化学, 2000, 20(6): 922~929.
- 12 余训民, 余训爽. 分子价连接性指数中杂原子价点计算方法及应用. 有机化学, 2001, 21(5): 358~365.
- 13 余训民, 杭义萍. 结构信息连接性指数与气相色谱保留指数的相关性研究. 分析化学, 2002, 30(9): 1151.
- 14 毛明现, 余训民. 应用分子拓扑理论预测部分卤代苯的理化性质. 广西师范大学学报(自然科学版), 1999, 17(4): 54~57.
- 15 王化云, 江元生. 应用拓扑指数预测化学性质. 化学通报, 1992, (11): 6~11.
- 16 余训民, 许岚英, 冯志云. 一个新的拓扑指数与卤代烃化合物溶解度、分配系数的相关性. 荆洲师范学院学报(自然科学版), 2002, 25(2): 49~51.
- 17 张旭, 余训民. 一个新的拓扑指数对脂肪醇的 QSPR/QSAR 研究. 化学研究, 2002, 13(1): 49~53.

(责任编辑: 黎贞崇 邓大玉)