一个新的分子连接性指数(^mZ^h)用于取代芳烃 的定量构效关系研究

张 玉 林

(西北农林科技大学理学院,陕西杨凌 712100)

[摘 要] 对Kier 分子价连接性指数("x^{*})作了进一步改进,提出了一种新原子点价 δ ,基于 δ 和分子图的邻 接矩阵,建构新的分子连接性指数" $Z^h(m = 0, 1)$,并研究" $Z^h(m = 0, 1)$ 与氯代苯的 8 种理化性质、卤代苯的正辛醇/水分配系数和水中溶解度、取代芳烃对水生生物的急性毒性以及取代苯甲酸的生物降解性之间的相关性。结果表 明," $Z^h(m = 0, 1)$ 对于取代芳烃具有良好的相关性,应用" $Z^h(m = 0, 1)$ 和相对分子质量MW可以预测取代芳烃的理 化性质和生物活性。

[关键词] 分子连接性指数; 取代芳烃; 相关性; 定量结构-性质关系; 定量结构-活性关系 [中图分类号] O 621. 21; O 621. 29 [**文献标识码**] A [**文章编号**] 1671-9387(2006) 08-0109-07

目前,定量构效关系(Q SPR /Q SAR)研究已经 成为化学、环境、生命等学科中一个十分活跃的前沿 领域。在这一领域中,分子拓扑指数的应用非常广 泛,其中由Randic 分子支化度指数^[1]发展而来的Kier 分子价连接性指数("X)^[2-3]的应用最为广泛也最 为成功。然而, Kier 指数也存在一些缺点。近年来, 很多学者[4-5]对其进行了改进,主要是对它的核心概 念——价点价 δ 进行修正,由此建构新的分子连接 性指数,进一步扩展了分子价连接性指数的应用范 围。本文对Kier 指数作了进一步改进, 建构了一个 新的分子连接性指数" Z^h ,并对" Z^h (m = 0, 1)与氯代 苯的8种理化性质、卤代苯的正辛醇/水分配系数和 水中溶解度、取代芳烃对水生生物的急性毒性以及 取代苯甲酸的生物降解性之间的相关性进行了研 究,旨在为预测和估算取代芳烃的理化性质和生物 活性提供一种新的有效方法。

 $1 \quad ^{m}Z^{h}$ 的建构方法

Kier 等人定义的原子价点价 $\delta_{i}^{[2-3]}$ 为:

$$\delta_i^{i} = \frac{Z_i - h_i}{Z - Z_i - 1} \tag{1}$$

式中, Z和Z;分别为;原子的核外电子总数和价电子数; h;为与;原子直接相连的氢原子数。研究^[4-5]发现, δ;既不能区分同一原子的不同氧化状态,也不

能区分同一原子的不同杂化状态。δ[°]的这些缺点, 限制了Kier 指数更加广泛的应用。

为了解决 δ[°] 不能区分同一原子不同氧化状态 的问题, 杨锋等^[4]重新定义原子价点价 δ[°] 为:

$$\delta_i = \frac{m_i(Z_i - h_i)}{n_i^2} \tag{2}$$

式中, m_i 为i原子的成键电子数, n_i 为i原子核外电 子层数。在 δ_i 基础上建构的分子价连接性指数称 为"x 指数。由于引入了 m_i , δ_i 能够有效地区分同 一原子的不同氧化状态,较 δ_i 有了明显的改进, 然 而 δ_i 仍然不能区分同一原子的不同杂化状态, 这是 δ_i 一个突出的缺点。

为了克服 δ 的上述缺点,本文定义了一个新的 原子点价 δ :

$$\delta_{i}^{i} = \frac{m_{i}(Z_{i} - h_{i})^{V_{i}/E_{i}}}{n_{i}^{2}}$$
(3)

式中, V_i 和 E_i 分别为分子图中i原子的顶点度和边度(分子图中与原子i直接相连的顶点原子(非氢原子)的个数叫作i的顶点度 V_i ;与原子i直接相连的化学键(包括 σ 键和 π 键)的数目叫作i的边度 E_i)。

在分子图邻接矩阵的基础上, 由 & 建构分子连 接性指数^m Z^h。按照分子连接性指数的一般形式,^m Z^h 指数的计算通式为:



$${}^{m}Z^{h} = (\delta \cdot \delta \cdot \delta \cdot \delta \dots)^{-0.5}$$
(4)
其0 阶指数⁰Z^h, 1 阶指数¹Z^h 的计算公式分别为:

 ${}^{0}Z^{h} = (\delta_{i})^{-0.5}$ (5)

$${}^{1}Z^{h} = (\delta_{i}^{2} \bullet \delta_{i}^{2})^{-0.5}$$
(6)

式(5)中的""是对分子图中所有的顶点原子(非 氢原子)求和;式(6)中的""是对分子图中所有的 化学键求和。需要说明的是,用式(6)计算时,无论是 单键、双键还是三键,均应按一条化学键进行计算。

例如, 氯苯的分子图如图 1 所示, 图中数字1~7 为顶点原子的随机编号。顶点原子1~7 的顶点度依 次为3, 2, 2, 2, 2, 2, 1, 边度依次为4, 3, 3, 3, 3, 3, 1。按 照式(3), 氯苯分子中各顶点原子的点价 δ 依次为 $\sqrt{8}, \sqrt{39}, \sqrt{$

⁰Z^h= $(\sqrt{8})^{-0.5}$ + $(\sqrt{39})^{-0.5}$ × 5+ $(7/9)^{-0.5}$ = 5. 195.3

 ${}^{1}Z^{h} = (\sqrt{8} \times \sqrt{39})^{-0.5} \times 2 + (\sqrt{39} \times \sqrt{39})^{-0.5} \times 4 + (\sqrt{8} \times 7/9)^{-0.5} = 3 421.8$



图1 氯苯的分子图

Fig 1 Molecular topological graph of chlorobenzene

2 δ 的物理意义

由于式(3)保留了 m_i ,因此 $\delta = \delta$ 一样能够有 效地区分同一原子的不同氧化状态;式(3)中引入了 V_i/E_i ,因此 δ 具备了有效区分同一原子的不同杂化 状态的能力。例如,乙烯中碳原子和烷烃中仲碳原子 的 δ 同为 2(δ 也同为 2),它们的 δ 分别为 $\sqrt{2}$ (1.414 2)和2;羰基氧原子与醚中氧原子的 δ 同为 3(δ 同为6),它们的 δ 分别为0 5× $\sqrt{6}$ (1.224 7) 和3。由此可知, δ 的性能较 δ 和 δ 有了显著的改 善。由于原子点价是分子连接性指数的核心概念,故 建立在 δ 基础上的分子连接性指数" Z^h 是一种比较 优良的分子拓扑指数。

3 ¹Z^h 与氯代苯8 种理化性质的相关性

文献[3]中12 种氯代苯的8 种理化性质(P_j)列 于表1。

表1 氯代苯的8 种理化性质和回归分析结果 Table 1 Physical-chem ical properties of chlorobenzenes and regression anylysis

氯代苯 Chlorobenzenes	$^{1}Z^{h}$	- lg S	lg Kaw	lg H	- lg P	TSA	V	М	V_m
C6H5C1	3 421 8	2 41	3 02	0 54	1.79	127.5	177.5	112 6	101. 8
1, 2-C6H4Cl2	3 968 8	3 02	3 44	0 21	2 68	143 0	204 6	147.0	112 7
1, 3-C6H4Cl2	3 959 0	3 06	3 49	0 41	2 52	145 1	209.1	147.0	114.1
1, 4-C ₆ H ₄ C ₁₂	3 959 0	3 32	3 44	0 30	2 92	144 8	209.1	147. 0	118 0
1, 2, 3-C ₆ H ₃ Cl ₃	4 515 8	4 04	4.11	0 22	3 40	158 5	245.0	181.5	124.9
1, 2, 4-C ₆ H ₃ Cl ₃	4 506 1	3 65	3 97	0 22	3 55	160 2	235.6	181.5	124.9
1, 3, 5-C ₆ H ₃ C ₁₃	4 496 3	4 54	4.17	0 83	3 12	162 5	245.0	181.5	125.0
1, 2, 3, 4-C ₆ H ₂ C ₁₄	5.062.8	4 65	4.55	- 0 16	4 16	173 0	267.4	216 0	138 0
1, 2, 3, 5-C ₆ H ₂ Cl ₄	5. 053 1	4 82	4 59	0 20	3 36	176 0	277.6	216 0	138 0
1, 2, 4, 5-C ₆ H ₂ Cl ₄	5. 053 1	5 34	4 60	0 00	4 27	175 7	277.6	216 0	
C6HC15	5. 609 8	5 72	5.12	- 0 15	4 32	189.2	314 1	250 0	136 0
C 6C 16	6 166 6	7.52	5.41	- 0 24	5 94	202 6	347.8	285 0	138 0
а		- 3 864 3	- 0 146 2	1. 566 0	- 2 606 8	36 386 7	- 39.7242	- 101 539 5	61. 089 4
b		1. 765 4	0 926 3	- 0 294 3	1. 314 5	27. 279 9	62 523 8	62 747 6	13 790 0
R		0 972 6	0 992 8	- 0 742 6	0 954 3	0 996 6	0 996 3	1 000 0	0.9145
R		0 97	0.99	- 0 74	0 97	0.99	0.99	1 00	0 83
<i>R</i>		0 972	0 992	- 0 747	0 955	0 996	0 996	1.000	0 912

 P_j 分别为水中的溶解度S (mol/L)、正辛醇/水 分配系数 K_{ov} 、享利常数H (101. 3 kPa/mol)、蒸汽压 P(101.3 kPa)、分子表面积TSA(100 nm²)、分子体 积V(100 nm³)、摩尔质量M(g/mol)、摩尔体积V_m

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(mL/mol)。由式(3)和(6)计算得到的12种氯代苯的¹Z^h 见表1。拟合*P*_j与¹Z^h 的线性回归方程为:

$$P_{j} = a + b^{1} Z^{h} \tag{7}$$

式(7)中的a, b及相关系数R也见表 l。表 1中的R是文献[3]用' X^{\vee} 与 P_{j} 关联所得到的相关系数, R是 文献[6]用'F与 P_{j} 关联所得到的相关系数。将R与 R, R分别进行比较可以看出, 除' Z^{h} 与 lg P的相关 性比' X^{\vee} 略差而与'F相当 $h, 'Z^{h}$ 与其余 P_{j} 的相关 性均优于' X^{\vee} 和'F或与' X^{\vee} 和'F相当(表1)。这就表 明, ' Z^{h} 适用于氯代苯范围广泛的理化性质的预测 和估算。

4
$${}^{m}Z^{n}(m = 0, 1)$$
 与卤代苯 K_{ow} 及 S 的定

量关系

在药物学和环境学中, 有机物的正辛醇/水分配 系数 K_{ov} 以及在水中的溶解度s 是2 个重要的参数, 用实验精确测定 K_{ov} 和s 有许多困难, 因此用简便、 客观的分子拓扑指数对其进行准确预测具有重要意 义。本文用" Z^{h} (m = 0, 1)研究了文献[4]中36 种卤代 苯的- lg K_{ov} 和- lg s, 并与文献[4]的研究结果进 行比较。36 种卤代苯的" Z^{h} (m = 0, 1)、相对分子质量 MW 及- lg K_{ov} 和- lg s 的实测值^[4]见表2。

```
表2 卤代苯类化合物的"Z^{h}(m = 0, 1)指数与正辛醇/水分配系数K_{ov}及水中的溶解度S
```

```
Table 2 Topological index i {}^{m}Z^{h} (n = 0, 1) and K_{ow}, S of halogeno-benzene compounds
```

					- lg K _{ow}		- lg S			
化合物 Compound	$^{0}Z^{h}$	$^{1}Z^{h}$	MW	实测值 ^[4] Exp.	式(12)计算值 Cal from Eq (12)	误差 Error	实测值 ^[4] Exp.	式(13)计算值 Cal from Eq (13)	误差 Error	
C 6C 16	10 371 0	6 166 6	284 78	6 42	6 42	0	7.76	7.36	0 40	
C6HC15	9, 335 8	5 609 8	250 34	5 69	5.73	- 0 04	5 65	6 16	- 0 51	
1, 2, 3, 5-C ₆ H ₂ C ₁₄	8 300 7	5 053 1	215 89	5 05	4 99	0 06	4 79	5.02	- 0 23	
1, 2, 4, 5-C ₆ H ₂ C ₁₄	8 300 7	5 053 1	215 89	5 05	4 99	0 06	5 56	5.02	0 54	
1, 2, 3-C ₆ H ₃ Cl ₃	7. 265 6	4 515 8	181.45	4 27	4 29	- 0 02	3 76	4 00	- 0 24	
1, 2, 4-C ₆ H ₃ Cl ₃	7. 265 6	4 506 1	181.45	4 27	4 24	0 03	3 57	3 98	- 0 41	
1, 3, 5-C ₆ H ₃ Cl ₃	7. 265 6	4 496 3	181.45	4 27	4 20	0 07	4 44	3 96	0 48	
1, 2-C6H4Cl2	6 230 4	3 968 8	147.00	3 55	3 51	0 04	3 01	3 02	- 0.01	
1, 3-C6H4Cl2	6 230 4	3 959 0	147.00	3 38	3 46	- 0 08	3 08	3 00	0 08	
1, 4-C ₆ H ₄ C ₁₂	6 230 4	3 959 0	147.00	3 59	3 46	0 13	3 21	3 00	0 21	
C6H5C1	5 195 3	3 421 8	112 56	2 81	2 68	0 13	2 35	2 12	0 23	
1, 2, 4, 5-C ₆ H ₂ Br ₄	9 812 6	5 952 0	393 70	6 01	5 99	0 02	6 98	6 76	0 22	
1, 2, 3-C ₆ H ₃ B _{r₃}	8 399 5	5 190 0	314 80	4 98	5 12	- 0 14	5 03	5.20	- 0 17	
1, 2, 4-C ₆ H ₃ Br ₃	8 399 5	5 180 3	314 80	4 98	5 08	- 0 10	4 50	5.18	- 0 68	
1, 3, 5-C ₆ H ₃ Br ₃	8 399 5	5 170 5	314 80	4 98	5 03	- 0 05	5 60	5 16	0 44	
1, 2-C ₆ H ₄ B r ₂	6 986 4	4 418 3	235.91	4 07	4 12	- 0 05	3 50	3 75	- 0 25	
1, 3-C6H4Br2	6 986 4	4 408 5	235.91	3 75	4 08	- 0 33	3 38	3 74	- 0.36	
1, 4-C6H4Br2	6 986 4	4 408 5	235 91	4 07	4 08	- 0 01	4 07	3 74	0 33	
C ₆ H ₅ Br	5 573 3	3 646 5	157.01	2 99	3 03	- 0 04	2 64	2 45	0 19	
1, 2-C ₆ H ₄ F ₂	5 474 5	3 519 3	114 09	2 59	2 65	- 0 06	2 00	2 28	- 0.28	
1, 3-C ₆ H ₄ F ₂	5 474 5	3 509 6	114 09	2 58	2 60	- 0 02	2 00	2 26	- 0 26	
1, 4-C6H4F2	5 474 5	3 509 6	114 09	2 58	2 60	- 0 02	1.97	2 26	- 0 29	
C6H5F	4 817 3	3 197 0	96 10	2 27	2 23	0 04	1.79	1. 77	0 02	
1, 2, 3 - C ₆ H ₃ I ₃	9 533 4	5 864 2	455 80	5 86	5 82	0 04	6 18	6 50	- 0 32	
1, 2, 4 - C ₆ H ₃ I ₃	9. 533 4	5 854 5	455 80	5 85	5 78	0 07	5 93	6 48	- 0 55	
1, 3, 5 - C ₆ H ₃ I ₃	9. 533 4	5 844 7	455 80	5 85	5 74	0 11	6 85	6 45	0 40	
1,2-C6H4b	7. 742 3	4 867 7	329.91	4 65	4 67	- 0 02	4 24	4 53	- 0 29	
1,3-C6H4b	7. 742 3	4 858 0	329.91	4 64	4 62	0 02	4 57	4.51	0 06	
1, 4 - C ₆ H ₄ b	7. 742 3	4 858 0	329.91	4 64	4 62	0 02	5 25	4.51	0 74	
C6H5I	5 951 2	3 871 2	204 01	3 36	3 34	0 02	2 95	2 79	0 16	
1-C1-2-B r-C ₆ H ₄	6 608 4	4 193 5	191. 45	3 83	3 82	0 01	3 19	3 38	- 0.19	
1-C1-3-Br-C6H4	6 608 4	4 183 8	191. 45	3 83	3 78	0 05	3 21	3 36	- 0.15	
1-C1-4-Br-C ₆ H ₄	6 608 4	4 183 8	191. 45	3 83	3 78	0 05	3 63	3 36	0 27	
1-C1-4-I-C6H4	6 986 4	4 408 5	238 46	4 12	4 07	0 05	4 03	3 73	0 30	
1-B r-2-I-C ₆ H ₄	7. 364 3	4 643 0	282 91	4 36	4 40	- 0 04	3 83	4 14	- 0 31	
1-Br-4-I-C6H4	7. 364 3	4 633 3	282 91	4 36	4 36	0	4 56	4 12	0 44	

注:S的单位为mol/L。

Note: Unit of S is mol/L.

-7

0 07

 $\Pi^0 Z^h$, ${}^1 Z^h$ 分别与-lg K_{ow} , -lg S 的实测值进 行线性回归,得到如下回归方程: - $\lg K_{ow} = -1.1945 + 0.7436^{\circ}Z^{h}$ (8) n = 36, R = 0 992 9, S = 0 129 2, F = 2 375. 54 - $\lg K_{ow} =$ - 1. 913 5+ 1. 346 4¹Z^h (9)n = 36, R = 0 993 4, S = 0 124 6, F = 2 555. 97 - $\lg S = -3 308 9 + 1.015 5^{\circ}Z^{h}$ (10)n=36, R=0 970 6, S=0 365 7, F=552 68

- lg
$$S = -4 282 1 + 1.836 7^{1}Z^{h}$$
 (11)

$$n = 36, R = 0$$
 970 1, $S = 0$ 368 8, $F = 542$ 98

式(8)~(11)中, n 为样本数, R 为相关系数, S 为标 准偏差, F 为F 检验值。 文献[4]中, ¹X^v, ¹X⁻ 与36 种 卤代苯的-lg Kow的一元相关系数分别为0 938 7和 0 992 9; ¹X^v, ¹X⁻ 与 36 种卤代苯的-lg S 的一元相 关系数分别为0 913 1 和0 969 4。将式(8)~(11)分 别与文献[4]的回归结果进行比较可以看出,除 $^{o}Z^{h}$ 与-lg K_{ow} 的相关性与'X⁻相当外, ${}^{0}Z^{h}$, ${}^{1}Z^{h}$ 与-lg K_{ow} , - lg S 的相关性均优于'X⁺, 'X^{*}。这说明用"Z^h (m = 0, 1)可以更好地预测卤代苯的-lg K and lg S_{\circ}

为了准确预测卤代苯的-lg K w和-lg S, 引入 另一个结构参数MW,建立二元或三元非线性回归 方程如下:

- lg $K_{ow} =$ - 21. 938 5 - 17. 811 9 $({}^{0}Z^{h})^{0.35}$ + 36 862 $2({}^{1}Z^{h})^{0}$ 35 - 0 003 260 MW (12)n=36, R=0 997 1, S=0 085 49, F=1 823 21 $\lg S = -1.396 8 + 0.539 9 ({}^{1}Z^{h})^{1.55} -$ 0. 001 059M W (13)n=36, R=0.971.9, S=0.363.1, F=281.09用式(12)和(13)分别计算36种卤代苯的

- lg K ow 和- lg S, 结果见表 2。 由表 2 可见, 式(12) 和(13)的计算值与实测值吻合较好。用式(12)和 表3 取代芳烃的ⁿ Z^h (m = 0, 1)指数及急性毒性数据</sup>

(13)可以较好地预测卤代苯的-lg K_{ov} 和-lg S_{ov}

 ${}^{m}Z^{h}(m=0,1)$ 与取代芳烃急性毒性 5 的定量关系

30 种取代芳烃的" $Z^{h}(m = 0, 1)$ 、MW 及其对发 光菌的-lg EC50实测值和其中20种取代芳烃对呆 鲦鱼的- lg L C 50 实测值见表 3。取代芳烃- lg EC 50 和- lg LC_{50} 的实测值取自文献[7]。" $Z^{h}(m = 0, 1)$ 与 - lg EC 50和- lg L C 50的回归方程分别为: - lg EC_{50} = 1. 190 1+ 0. 459 4⁰Z^h (14)n = 30, R = 0 867 4, S = 0 315 9, F = 85 05 - lg $EC_{50} = 0$ 573 9+ 0 880 7¹Z^h (15)n = 30, R = 0 881 0, S = 0 300 3, F = 97 08 - lg EC_{50} = - 4 623 3- 4 276 $7^{0}Z^{h}$ + 8 946 $5^{1}Z^{h}$ (16)n=30, R=0 938 3, S=0 223 5, F=99 36 - $\lg L C_{50} = 0.603 \ 1 + 0.580 \ 6^0 Z^h$ (17)n=20, R=0 924 6, S=0 321 0, F=106 07 - $\lg L C_{50} = -0.1425 + 1.1048^{1}Z^{h}$ (18)n = 20, R = 0 931 3, S = 0 307 0, F = 117. 67 - $\lg L C_{50} = -4.627$ 1- 3.656 $4^0 Z^h + 8.008 4^1 Z^h$ (19)

n=20, R=0 950 4, S=0 269 6, F=79 44

式(14)和(15)的R 虽然均比文献[7]中式(21) 的一元相关系数(0.9225)差,但均优于文献[7]中 式(22)的一元相关系数(0 723 6);式(16)的R 也优 于文献[7]中式(23)的二元相关系数(0.9354);式 (17)和(18)的R均优于文献[7]中式(24)和(25)的 一元相关系数(0 920 5,0 849 3);式(19)的R 较文 献[7]中式(26)的二元相关系数(0.9599)略差,但 却相当接近。由此可见, $Z^{h}(m = 0, 1)$ 与取代芳烃对 水生生物急性毒性间具有良好的相关性。

					- lg EC50		- lg <i>L C</i> 50		
取代芳烃 Substituted aromatics	$^{0}Z^{h}$	$^{1}Z^{h}$	MW	<mark>实测值</mark> ^[7] Exp.	式(16) 计算值 Cal from Eq (16)	误差 Error	<mark>实测值</mark> [7] Exp.	式(20) 计算值 Cal from Eq (20)	误差 Error
1, 2, 4, 5-四氯苯 1, 2, 4, 5-T e trach lo robenzene	8 300 7	5 053 1	215 89	5 51	5 08	0 43	5 85	5 51	0 34
1, 2, 4-三氯苯 1, 2, 4-T rich lo robenzene	7. 265 6	4 506 1	181.45	4 50	4 62	- 0 12	5 00	4 91	0 09
1, 2, 3-三氯苯 1, 2, 3-T rich lo robenzene	7. 265 6	4 515 8	181.45	4 53	4 70	- 0 17	4 89	5 02	- 0 13
1, 4-二氯苯 1, 4-D ich lo robenzene	6 230 4	3 959 0	147.00	4 39	4 15	0 24	4 62	4 32	0 30
1, 3-二氯苯 1, 3- D ich lo robenzene	6 230 4	3 959 0	147.00	4 24	4 15	0 09	4 30	4 32	- 0 02
1, 2-二氯苯 1, 2-D ich lo robenzene	6 230 4	3 968 8	147.00	4 38	4 24	0 14	4 40	4 43	- 0 03

3 421 8 112 56

3 86

3 77

0 09

3 77

Table 3 Topological index ${}^{m}Z^{h}(m = 0, 1)$ and toxicity data of substituted aromatics

5 195 3

氯苯 Chlorobenzene

					- lg EC 50		- lg L C 50		
取代芳烃 Substituted aromatics	$^{0}Z^{h}$	¹ Z ^h	MW	实测值 ^[7] Exp.	式(16) 计算值 Cal from Eq (16)	误差 Error	<mark>实测值</mark> ^[7] Exp.	式(20) 计算值 Cal from Eq (20)	误差 Error
1, 3-二溴苯 1, 3-D ib rom o benzene	6 986 4	4 408 5	235 91	4 99	4 94	0 05			
对溴氯苯 1-B rom o - 4- ch lo robenzene	6 608 4	4 183 8	191.45	4 50	4 54	- 0 04			
2, 4, 5-三氯甲苯 2, 4, 5-T rich b ro to luene	8 166 8	4 973 5	195 48	4 86	4 95	- 0.09			
2, 5-二氯甲苯 2, 5-D ich lo ro to luene	7. 131 7	4 426 4	161.03	4 38	4 48	- 0 10			
对氯甲苯 p-Chloro to luene	6 096 5	3 879 4	126 59	3 88	4 01	- 0 13	4 33	4 35	- 0 02
对二甲苯 p-Xylene	5 962 7	3 799 8	106 17	3 68	3 87	- 0 19	4 21	4 39	- 0 18
间二甲苯 m -Xylene	5 962 7	3 799 8	106 17	3 65	3 87	- 0 22			
溴苯Bromobenzene	5 573 3	3 646 5	157.01	3 78	4 16	- 0.38	3 89	3 91	- 0 02
苯Benzene	4 160 2	2 884 5	78 11	3 34	3 39	- 0 05	3 40	3 36	0 04
2, 4, 5-三氯苯胺 2, 4, 5-T rich lo ro an iline	7. 833 5	4 775 3	196 46	4 51	4 60	- 0.09			
2, 6-二氯苯胺 2, 6D ich lo roan iline	6 798 3	4 238 0	162 02	4 16	4 22	- 0.06			
2, 4-二氯苯胺 2, 4-D ich lo roan iline	6 798 3	4 228 2	162 02	4 09	4 13	- 0 04			
3, 4-二氯苯胺 3, 4-D ich lo roan iline	6 798 3	4 228 2	162 02	4 20	4 13	0 07	4 33	4 34	- 0 01
3-氯-4-氟苯胺 3-Chloro-4-fluoroaniline	6 420 4	4 003 5	145 56	3 28	3 74	- 0 46			
对氯苯胺 p-Chloroaniline	5 763 2	3 681 2	127.57	3 57	3 66	- 0.09			
对溴苯胺 p-B rom o an iline	6 141 2	3 906 0	172 02	3 92	4 06	- 0 14	3 56	3 82	- 0 26
苯胺Aniline	4 728 1	3 144 0	93 13	3 28	3 28	0	2 84	3 26	- 0 42
五氯苯酚 Pentachloro phenol	9.8695	5 868 5	266 34	5 69	5 67	0 02	6 06	6 27	- 0 21
2, 4-二氯苯酚 2, 4D ich lo ro pheno l	6 764 1	4 207 9	163 00	4 45	4 09	0 36	4 30	4 26	0 04
邻氯苯酚 2-Chloro phenol	5 729 0	3 670 6	128 56	4 14	3 71	0 43	4 02	3 78	0 24
邻甲基苯酚 2M ethylphenol	5 595 1	3 591 0	108 14	3 75	3 58	0 17	3 77	3 82	- 0 05
间苯二酚 m Benzenediol	5 227 6	3 362 7	110 11	3 00	3 10	- 0 10	3 04	3 02	0 02
苯酚 Phenol	4 693 9	3 123 6	94 11	3 64	3 25	0 39	3 51	3 19	0 32

续表3 Continued Table 3

为了进一步提高相关性,在式(19)中引入*MW*, 建立以下三元线性回归方程:

- $\lg L C_{50} =$ - 7. 850 6- 5. 133 8⁰Z^h + 11. 657 6¹Z^h -0. 013 60M W (20)

n=20, R=0 970 9, S=0 214 0, F=87.73

用式(16)和(20)分别计算取代芳烃的 - lg *EC*₅₀和- lg *LC*₅₀,结果见表3。由表3可知,式 (16)和(20)的计算值与实测值吻合得较好,用式 (16)和(20)可以预测取代芳烃的- lg *EC*₅₀和 - lg *LC*₅₀。

6 ^mZ^h(m = 0, 1) 与取代苯甲酸生物降 解性的定量关系

10 种取代苯甲酸的" $Z^{h}(m = 0, 1)$ 、MW、生物降 解速率常数对数 lg K 的实测值及其酸解离常数的 负对数pK。均列于表4。 lg K 实测值及pK。均取自文 献[8]。将 lg K 实测值与" $Z^{h}(m = 0, 1)$ 关联,得到如 下线性回归方程:

lg	K =	0	929	0-	0	381	$8^{0}Z^{h}$		(21)
n=	10,	R	= 0	931	1	, <i>S</i> =	0 103 4, F=	52	15
lg	K =	1.	838	1-	0	812	$2^{1}Z^{h}$		(22)

n = 10, R = 0 939 7, S = 0 096 9, F = 60 40

式(21)和(22)的*R*都优于文献[8]中式(6)的一 元相关系数(0 927 9),这不仅说明⁰Z^h和¹Z^h的性质 相关性优于*MW*(文献[8]中式(6)的自变量),而且 也说明⁰Z^h和¹Z^h亦可作为取代苯甲酸定量结构-生 物降解性关系(Q SBR)研究中的结构参数。按照文 献[8]的观点, *pK* 和*1*Z^h亦可作为取代苯甲酸的电性 参数和位阻参数。将*pK* , MW分别为取代苯甲酸的电性 参数和位阻参数。将*pK* , MW分别为⁰Z^h, $^{1}Z^{h}$ 进行 关联,结果*pK* $_{a}$ 与⁰Z^h和¹Z^h的相关系数分别为0 268 3和0 252 8,表明*pK* $_{a}$ 与⁰Z^h和¹Z^h不相关; *MW* 与⁰Z^h和¹Z^h的相关系数分别为0 961 3和0 981 0, 表明*MW*与⁰Z^h和¹Z^h高度相关。这说明"*Z*^h(*m* = 0, 1)可以作为表征取代苯甲酸位阻效应的参数。拟合 lg *K*与"*Z*^h(*m* = 0, 1)和*pK* $_{a}$ 的二元和三元线性回归 方程为:

lg K = 1. 215 0- 0 751 0¹ Z^{h} + 0 105 4p K_{a} (23) n = 10, R = 0 978 0, S = 0 063 2, F = 76 96

 $lg K = 2 370 5 + 0 534 5^{0}Z^{h} - 1 868 3^{1}Z^{h} + 0 114 0pK_{a}$ (24)

n = 10, R = 0 984 4, S = 0 057 6, F = 62 42

式(23)的二元相关系数略低于文献[8]中式(7)

的二元相关系数(0 982 3),但却相当接近;式(24) 的三元相关系数略优于文献[8]中式(7)的二元相关 系数。式(23)和(24)的回归结果表明,用" Z^{h} (m = 0, 1)作为表征位阻效应的参数,与表征电性效应的参 数 pK_{a} 相结合,同样能够较好地拟合取代苯甲酸的 生物降解速率常数。本文得到的结论与文献[8]完全 一致。

用式(24)计算取代苯甲酸的 lg K 值,结果见表

4。由表4 可见,式(24)的计算值与实测值吻合较好, 平均误差仅为0 038(文献[8]计算值的平均误差为 0 040)。

有机化学品的定量结构-生物降解性关系 (Q S-BR)研究是定量结构-活性关系 (Q SA R)研究中重要的组成部分。以上研究结果表明, $Z^h(m = 0, 1)$ 适用于取代芳烃范围广泛的Q SA R 研究。

表4 取代苯甲酸的" $Z^{h}(m = 0, 1)$ 指数、理化参数及生物降解速率常数(K)

Table 4 Topological index ${}^{m}Z^{h}(m = 0, 1)$, physio-chem ical parameters and biodegradation

rate constants of substituted benzoic acids

	515	TZ				 lg K 计算值 Cal of lg K					
化合物 Compound	⁰ Z ^h ¹ Z ^h		MW	р <i>К</i> а	实测值 ^[8] Exp. of lg <i>K</i>	文献[8] Document [8]	误差 Error	式 (24) Fomula (24)	误差 Error		
苯甲酸 Benzoic acid	6 192 1	4 014 4	122 1	4 20	- 1.33	- 1.31	- 0 02	- 1.34	0 01		
邻氨基苯甲酸 o-Am inobenzoic acid	6 760 0	4 283 7	137. 1	2 05	- 1.71	- 1.79	0 08	- 1.79	0 08		
间氨基苯甲酸 <i>m</i> -Am inobenzoic acid	6 760 0	4 273 9	137. 1	3 57	- 1.65	- 1.60	- 0 05	- 1.59	- 0.06		
对氨基苯甲酸 p-Am inobenzoic acid	6 760 0	4 273 9	137. 1	3 23	- 1.67	- 1.65	- 0 02	- 1.63	- 0 04		
邻硝基苯甲酸 o-N itrobenzoic acid	8 063 4	4 902 5	167.1	2 21	- 2 28	- 2 21	- 0 07	- 2 23	- 0.05		
间硝基苯甲酸 m N itrobenzoic acid	8 063 4	4 892 7	167.1	3 46	- 2 00	- 2 05	0 05	- 2 07	0 07		
对硝基苯甲酸 p ℩N itrobenzoic acid	8 063 4	4 892 7	167.1	3 42	- 2 08	- 2 06	- 0 02	- 2 07	- 0 01		
邻氯苯甲酸 o-Chlorobenzoic acid	7. 227 2	4 561 5	156 6	2 92	- 1.99	- 1.97	- 0 02	- 1.96	- 0.03		
间氯苯甲酸 m-Chlorobenzoic acid	7. 227 2	4 551 7	156 6	3 83	- 1.80	- 1.85	0 05	- 1.83	0 03		
	7. 227 2	4 551 7	156 6	3 96	- 1.82	- 1.84	0 02	- 1.82	0		

7 结 论

本研究定义一种新原子点价 &, & 具有比较明 确的物理意义; 以 & 为核心建构新的分子连接性指 数^m Z^h, ^m Z^h (m = 0, 1) 对于取代芳烃的理化性质和生 物活性(生物降解性)具有良好的相关性。由本研究 结果可知,应用" $Z^{h}(m = 0, 1)$ 和相对分子质量MW可以预测取代芳烃的理化性质和生物活性(生物降 解性),预测结果相当令人满意。

[参考文献]

[1] Randic M. On characterization of molecular branching [J]. J Amer Chem Soc, 1975, 97 (23): 6609-6615.

[2] 许 禄 化学计量学方法[M] 北京:科学出版社, 1995: 309-311.

[3] 王连生, 韩朔睽 分子结构、性质与活性[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 340-347, 46

[4] 杨 锋, 颜肖慈, 欧阳礼, 等. 改进了的价连接性指数及其应用实例[1]. 化学物理学报, 1998, 11(3): 221-225.

- [5] 余训民,余训爽 分子价连接性指数中杂原子价点价计算新方法及应用[J] 有机化学,2001,21(9):658-667.
- [6] 冯长君,蔡可迎,李鸣建 取代芳烃的自相关拓扑与其生物活性,性质的关系研究[J].环境化学,2000,19(5):408-413.
- [7] 冯长君,李鸣建,陈 艳,等.取代芳烃对五种生物急性毒性的QSAR研究[J].化学学报,2001,59(6):853-861.

[8] 刘希涛, 袁 星, 赵元慧 取代苯甲酸在江水中的生物降解性及QSBR 研究[J]. 环境化学, 2002, 21(1): 56-61.

A novel molecular connectivity index $(^{m}Z^{h})$ for Q SPR/Q SAR study of substituted aromatics

ZHANG Yu-lin

(College of Sciences, N orthwest A & F University, Yang ling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In this paper, Kier's molecular valence connectivity index $({}^{m}X^{\vee})$ is further improved A new atom ic delta δ is proposed Based on the δ and the adjacency matrix of molecular topological graph, a novel

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

molecular connectivity index ${}^{m}Z^{h}$ (m = 0, 1) is constructed Studies on the guantitative structure-property relationships (Q SPR) or the guantitative structure-activity relationships (Q SAR) are performed with ${}^{m}Z^{h}$ (m = 0, 1), and relations between ${}^{m}Z^{h}$ and 8 kinds of physical-chemical properties of chlorobenzenes, n-octanol/w ater partition coefficient and water solubility of halogeno-benzene compounds, the acute toxicities of substituted aromatic compounds to aguatic organisms and biodegradability of substituted benzoic acids are researched The results show that ${}^{m}Z^{h}$ (m = 0, 1) has good correlativity for substituted aromatics U se of the ${}^{m}Z^{h}$ (m = 0, 1) and MW (relative molecular weight) can predict physical-chemical properties and activities (biodegradability) of substituted aromatics

Key words: molecular connectivity index; substituted aromatic; correlativity; Q SPR; Q SA R

(上接第108页) Abstract D: 1671-9387(2006)08-0105-EA

Variation law of stem diameter and internode length aboveground of *Carex pseudocuraica* ramets under different water content

LUAN Jin-hua^{1,2,3}, ZOU Yuan-chun^{1,3}, LU Xian-Guo¹, SUI Guang-song⁴, ZHANG Yu-wei⁴

(1 N ortheast Institute of Geography and A gricultural Ecology, Chinese A cadony of Sciences, Changchun, J ilin 130012, China;
2 College of A gronomy, J ilin A gricultural University, Changchun, J ilin 130118, China;
3 Graduate School of Chinese A cadony of Sciences, Beijing 100039, China;
4 N om al college of Science & Technology, J ilin A gricultural Unversity, Changchun, J ilin 130118, China)

Abstract The variation of stem diameter and internode length of *Carex pseudocuraica* ramets in Sanjiang Plain under different water condition (Drought: $S_1 \& S_2$; Shallow Water: S_3 , $S_4 \& S_5$; Deep Water: S_6) were studied with the method of artificial simulation in natural wetland. The results showed that the increment amplitude of stem diameter behaved as $S_1 \& S_2 < S_3$, $S_4 \& S_5 < S_6$ Of the same ramet, the stem diameter varied in the stem base, kept uniform in the central section, and became thin in the 1st- 3rd node near the growing point. The internonde length of central section after the 3rd node from the base, which increased with soilwater content and water depth ($S_1 < S_4 < S_5 < S_6$, except the last node of S_6), was longer than 1st-2nd internodes of both stem base (except S_6) and top.

Key words: Carex p seudocuraica; stem aboveground; stem diameter; internode length; water content; Sanjiang Plain