

一种修正分子连接性指数杂原子点价的新方法

李新华 朱龙观* 俞庆森

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 提出了一种对分子连接性指数中杂原子点价进行修正的新方法,新点价统一了碳原子与其它杂原子点价的定义公式,使杂原子的点价与非价点价的定义具有了唯一性.对原点价的一些不足,尤其是在处理高氧化态原子时得到显著改进,且保持了碳原子与原定义的非价和价点价具有相同的数值,并继承了分子连接性指数原有的好的性质.新点价物理意义明确,具有与原子电负性相近的定义,其价与非价之差与原子的 Mulliken 电负性有很好的相关性,且在保持了与体积具有良好相关性的基础上,在处理原子的电性性能上有明显改进.进一步明确了价与非价指数的概念,并提出了杂原子取代效应的概念.实际计算应用表明,新点价在处理杂原子,尤其是具有高氧化态和不同氧化态的原子上有明显的改进.

关键词 分子连接性指数, 杂原子, 点价, 杂原子取代效应

A Novel Index of Vertex for Hetero-atoms in Molecules

LI Xin-Hua ZHU Long-Guan* YU Qing-Sen

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Abstract In this paper, we define a novel valence of vertex for hetero-atoms used in molecular topology. The novel valence of vertex can unify the form of vertex valence of various atoms, have explicit physical meanings, and show linear relationship with Mulliken electronegativities. By using the novel index of vertex, different oxidation states for the same atom can be distinguished. We have also generalized the valence and non-valence indexes to hetero-atoms. Results show that this new index keeps all information of the molecular connectivity method but is superior in dealing with the electronic-properties of molecules.

Keywords molecular connectivity, hetero-atoms, valence of vertex, substitutional effect of hetero-atoms

点价 δ 是 Randic 在定义分枝指数中表示与某个碳原子相连的边的数目, Randic 认为烷烃异构体中, 构成键的碳原子点价不同, 相应的键也不同. Kier 和 Hall 等人修正了不饱和键、杂原子和环状分子对 Randic 分枝指数的影响, 并把它发展成为分子连接性指数^[1]. 分子连接性指数中修正了不饱和键和杂原子的点价得到经验点价 δ^v , 其中 δ 和 δ^v 分别称为非价点价 (delta value) 和价点价 (valence delta). 由于 δ^v 与原子的价电子、非氢 σ 键电子、孤对电子等有关, 较好地反映了分子的电子结构信息,

因此实际应用中分子连接性指数取得了良好的效果, 并在许多领域的构效关系研究中得到应用^[2,3]. 但它也存在一些不足, 主要表现为:

(1) 点价的物理意义不十分明确, 碳原子与其它杂原子点价的表达公式不统一, 有些原子, 如 F, 在表达体积和电子性质有关的结构信息时就要用两个不同的点价公式来表示^[8], 原子点价出现不唯一性.

(2) 当某原子处于高氧化态时, 其点价 δ^v 值的结构意义不明确且与低氧化态的原子点价定义公式

* E-mail: lixinhua01@263.net

收稿日期: 1998-12-14, 修回日期: 1999-04-26, 定稿日期: 1999-06-11

(Received December 14, 1998. Revised April 26, 1999. Accepted June 11, 1999)

不统一;当某原子处于不同氧化状态且又不与氢原子相连时,原定义的点价不能区分它们,即都具有相同的 δ^v 值。

(3) 杂原子的非价指数与碳原子的非价指数没有本质上的区别,而杂原子的电子结构与碳原子的电子结构不同,所以在用价与非价指数的差项指数来表达分子的电子结构信息时,有些电子结构信息表达不出来,而且这种差项与碳原子的差项的定义并不完全相符。

限制分子连接性指数广泛应用的一个重要因素就是其各项指数的物理意义不十分明确,在构效关系研究中很难说明是什么因素在起作用,而这在很大程度上与原子点价的物理意义不明确有关。为解决这一问题,Kier 和 Hall 曾提出了 Kier/Hall 价态电负性来修正高氧化态原子的点价,但这又与低氧化态原子点价不统一,造成了处理不同问题应用不同点价的现象,且在一些理论问题上解释不清楚^[8]。后来他们又提出一种新的拓扑价和拓扑指数^[4],国内学者许禄等经过验证表明,这种拓扑价和拓扑指数在处理多重不饱和和键时存在明显的缺陷^[5]。而其他学者一般都是在原有点价基础上重新定义一些拓扑指数^[6]或自己重新提出新的拓扑指数^[7]。以原点价为基础提出的新指数,原点价的缺陷会影响到指数的应用,新的拓扑指数的提出在普适性和准确性上还有待验证,分子连接性指数是经过长期应用证明了的一种比较成功的拓扑指数,而它的一些缺陷也是长期以来有待解决的问题,作者经过研究发现解决这些问题的关键在原子点价的一些不合理问题上,因此,本文从分子连接性指数的基础——点价入手,对原点价进行了修正。可以看出,找到一种物理意义明确,表达式与碳原子统一且唯一,能够区分同一原子的不同氧化态而且能够与分子的物化性质具有良好相关性的原子点价显然具有重要的意义。

1 基本方法

分子连接性指数是 Kier 和 Hall 等人改进了 Randic 提出的分枝指数 χ 而发展起来的 ${}^m\chi_i$ 指数系列^[8~10],它主要通过分子的隐氢图来构建分子的连接矩阵,并以拓扑不变量——点的度数,赋予每个原子一个点价,从而计算分子不同类型子图 i 和不同阶数(子图中边的数目) m 的分子连接性指数 ${}^m\chi_i$,子图的类型分路径 P(Path)、簇 C(Cluster)、路径 \ 簇 PC(Path/Cluster)和链 CH(Chain)四类,其各项指数

的计算公式为:

$${}^m\chi_i = \sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^{m+1} (\delta_j)_i^{-1/2} \quad (1)$$

其中 n 为子图的数目, m 为子图的阶数, δ 为原子的点价,计算出的量 ${}^m\chi_i$ 称为边指数。以非价点价 δ 计算出的指数 ${}^m\chi_i$ 称为非价指数,以价点价 δ^v 计算出的指数 ${}^m\chi_i^v$ 称为价指数。Randic 的原子点价定义为该原子的连接度 $\delta_i = \sigma_i - h_i$, σ_i 是第 i 个碳原子所成 σ 键的数目, h_i 是与第 i 个碳原子相关联的氢原子的数目。Kier 和 Hall 等人对含有不饱和键、杂原子和环状结构影响的分子的点价分别进行了修正。环状结构的修正是在全部 ${}^1\chi$ 项中减去 0.5。对于碳原子的不饱和键则不考虑键的类型,都把它们同样看待,即双键当作两个键,叁键看成三个键,此时碳原子的点价用价点价 δ^v 表示,以区分其非价点价 δ , 它的计算公式为:

$$\delta_i^v = (Z_i^v - h_i) \quad (2)$$

Z_i^v 是碳原子的价电子数目, h_i 是与碳原子连接的氢原子数目。杂原子的价点价也用(2)式来表示, Z_i^v 是杂原子的价电子数, h_i 为与该杂原子相连的氢原子数,在修正卤素原子的点价时又提出修正公式:

$$\delta_i^v = \frac{(Z_i^v - h_i)}{(Z_i - Z_i^v - 1)} \quad (3)$$

这使杂原子点价公式不统一,而且这种表示方法区分不开处于不同杂化状态的同一杂原子,如对于腈和叔胺来说,叔胺中的氮与三个含碳基团成键,而腈中的氮只与一个碳成键,其中氮原子在这两个分子中的电子结构并不相同,但原点价不能对它们加以区分,氮的 δ^v 值都为 5。

杂原子的非价点价定义仍与碳原子的非价相同,均为 $\delta_i = \sigma_i - h_i$,用价与非价指数之差的 Δ 项 $\Delta {}^m\chi_i = {}^m\chi_i - {}^m\chi_i^v$ 来表示分子中的电子结构信息。以上各原子的点价在表示分子体积时具有良好的结果,但在推算原子电负性时却必须用 Kier/Hall 价态电负性

$$\frac{(\delta^v - \delta)}{N^2} = \frac{(Z^v - \sigma)}{N^2} = \frac{(P + n)}{N^2} \quad (4)$$

来表示,又使得杂原子点价不唯一。其中 N 为该原子的最高主量子数, P 是原子核外 π 电子数, n 为核外孤对电子数目。

在综合考虑以上对原子点价的定义及其缺陷的基础上,本文提出了一个统一定义各原子点价的新公式,原子的价点价定义为:

$$\delta_i^v = \frac{Z_i^v(Z_i^v - h_i)}{N^2} \quad (5)$$

非价点价为:

$$\delta_i = \frac{Z_i^v(\sigma_i - h_i)}{N^2} \quad (6)$$

其中 δ_i^v 与 δ_i 分别是第 i 个原子的价点价和非价点价, Z_i^v 为该原子的核外价电子数, h_i 是与该原子成 σ 键的氢原子个数, δ_i 是该原子所成的 σ 键个数, N 为该原子的最高主量子数. 该定义可近似看做为原子吸引其核外价电子的一种能力, 与该原子的电负性具有相近的物理意义. 原子核对外层价电子的吸引力与它们之间的距离^[7,11]及内层电子的屏蔽效应有关, 距离的影响可近似用主量子数 N 的平方倒数来表示, 而屏蔽效应, 根据分子轨道理论可近似看做原子实对核的屏蔽, 且近似认为原子实电子的屏蔽

系数为 1, 则由于原子实的屏蔽效应, 原子核对核外电子的吸引力就可近似看做是由原子中心有与核外价电子数量相当的正电荷对核外电子的吸引, 类似于量化中的中心力场近似. 所以本文定义的原子价点价就可以近似认为是原子核对核外不与氢连接的价电子的吸引, 非价点价则是原子核对核外成非氢 σ 键电子的吸引, 物理意义比较明确, 且价与非价点价之差与 Mulliken 电负性具有很强的相关性, 如方程(7)所示, X_M 为 Mulliken 电负性, Δ 项为式(5), (6)定义的价格点价与非价点价之差, S 为标准偏差, F 为置信度, R 为相关系数, N 为样本数, 方程(7)说明本文提出的点价较好地反映了原子的电子结构信息, 计算结果列于表 1.

表 1 不同原子价态的原子 Δ 值与 Mulliken 电负性

| 原子 | 杂化状态 | Δ 值 | X_M/eV | X_M/eV (计算值) | 误差 |
|----|--------|------------|-----------------|--------------------------|-----------|
| H | s | 0.00000 | 7.170000 | 7.438663 | -0.268662 |
| B | sp^2 | 0.00000 | 6.340000 | 7.438663 | -1.098662 |
| C | sp | 2.00000 | 10.390000 | 10.075962 | 0.314038 |
| | sp^2 | 1.00000 | 8.790000 | 8.757313 | 0.032687 |
| | sp^3 | 0.00000 | 7.980000 | 7.438663 | 0.541337 |
| N | sp | 5.00000 | 15.680000 | 14.031912 | 1.648088 |
| | sp^2 | 3.75000 | 12.870000 | 12.383599 | 0.486401 |
| | sp^3 | 2.50000 | 11.540000 | 0.735287 | 0.804713 |
| O | sp^2 | 7.50000 | 17.070000 | 17.328535 | -0.258535 |
| | sp^3 | 6.00000 | 15.250000 | 15.350561 | -0.100561 |
| Si | sp | 0.88000 | 9.060000 | 8.599074 | 0.460926 |
| | sp^2 | 0.44000 | 7.900000 | 8.018868 | -0.118868 |
| | sp^3 | 0.00000 | 7.300000 | 7.438663 | -0.138662 |
| P | sp | 2.20000 | 11.350000 | 10.339692 | 1.010308 |
| | sp^2 | 1.65000 | 9.670000 | 9.614434 | 0.055566 |
| | sp^3 | 1.10000 | 8.900000 | 8.889177 | 0.010822 |
| S | sp^2 | 3.30000 | 10.880000 | 11.790207 | -0.910207 |
| | sp^3 | 2.64000 | 10.140000 | 10.919898 | -0.779898 |
| Cl | sp^3 | 4.62000 | 11.840000 | 13.530825 | -1.690825 |

$$X_M = 7.4387 + 1.3187\Delta(\delta_i^v - \delta_i) \quad (7)$$

其中 $\Delta(\delta_i^v - \delta_i) = \frac{Z_i^v(Z_i^v - \sigma_i)}{N^2}$, $S = 0.8013$, $F = 235.3744$, $R = 0.9657$, $N = 19$.

本文定义的点价中碳原子的价与非价点价在数值上与 Randic 和 Kier 等定义的碳原子的价与非价点价数值相同, 使原定义点价在处理烃类分子时比较成功的方面得以保留, 且做到了与其它杂原子在点价定义上的统一, 由表 1 可以看出新点价也解决了区分同一原子处于不同氧化状态的问题.

由于价点价和非价点价与原定义不同, 因此本文在定义价与非价指数问题上也与分子连接性指数

的定义不同. 碳原子由于点价与原定义相同, 所以其价与非价指数也与原定义相同; 对于杂原子则参照碳原子的定义方式分别为由式(5)和(6)得到的该原子的价与非价点价代入式(1)计算出的各项指数分别为它的价指数和非价指数, 价指数与非价指数之差主要反映分子的电子效应, 这些定义与碳原子的定义相同, 保持了统一. 而原定义中由于杂原子的非价点价与碳原子的非价点价数值相同, 某一含有杂原子分子的非价指数与以碳原子来取代杂原子后相应的烃分子的非价指数相同, 因此, 非价与价指数之差用来表示杂原子的取代效应似乎更为贴切. 据碳原子的价与非价指数的定义, Δ 项基本上反映的是

碳原子核外没有成键(包含 C—H σ 键)的价电子的行为,碳原子的价电子都参与成键,而杂原子的价电子仍有部分未参与成键而以孤对电子的形式存在,这与碳原子不同,所以将杂原子的非价点价与碳原子的非价点价定义为相同数值并没有准确反映出杂原子的电子结构.本文把新定义的杂原子的价和非价指数与碳原子的价与非价指数之差定义为取代效应,它反映了由于碳原子被电子结构不同的杂原子取代以后而引起分子在活性上的改变.

由于杂原子的价电子一般不全部参与成键,这一点与碳原子不同,所以在杂原子的价指数中还可以分离出 π 电子效应和非键孤对电子效应,不仅丰富了指数而且可以明确原子中电子结构对分子性质的影响,从而为研究构效关系提供详细而可靠的信息.

2 计算方法

本文中分子摩尔体积都是采用 STO-3G 基组进行 Hartree-Fock 水平下的优化计算,计算中充分考虑了初始构象和自旋多重度对分子构象的影响,计算采用 Gaussian 92 程序包.分子连接性指数根据文献[8]的算法通过自编程序^[12]计算得到.所有计算均在 Pentium 686 兼容机上完成.

3 结果与讨论

为比较原分子连接性指数与本文新定义的指数,我们计算了气态 SiX_n ($n = 1 \sim 4$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的摩尔分子体积和标准生成焓^[11].原指数和新指数与体积相关方程分别见方程(8)和(8').

$$V_m = 22.0027 + 5.6267 {}^1\chi_P^v \quad (8)$$

$$S = 5.1067, F = 335.3579, R = 0.9797, N = 16$$

$$V_m = -2.90017 - 23.9878 \Delta {}^1\chi_P^v \quad (8')$$

$$S = 5.5185, F = 285.1631, R = 0.9763, N = 16$$

由相关方程可以看出新指数保持了原指数对体积的良好相关性,且从中可以看出原子的非键孤对电子对分子的体积有较大影响.

由于 Si 原子有 4 种价态,而原指数无法区分这 4 种价态,所以它与分子的标准生成焓的相关性很差,而本文定义的指数则较原指数有显著的提高,与标准生成焓具有良好的相关性,说明本文定义的点价是比较合理的.原指数和新指数与分子标准生成焓的相关方程分别见方程(9)和(9').

$$\Delta H_f^0 = -786.0797 + 205.8981 {}^1\chi_P^v - 86.5917 {}^2\chi_P^v + 25.5480 {}^2\chi_{\text{CH}}^v \quad (9)$$

$$S = 514.8266, F = 0.6924, R = 0.3841, N = 16$$

$$\Delta H_f^0 = 176.1496 - 4115.2881 {}^0\chi_P^v + 1545.1854 {}^0\chi_P - 500.8452 \Delta {}^1\chi_P^v \quad (9')$$

$$S = 224.7850, F = 20.6140, R = 0.9151, N = 16$$

当考虑杂原子的取代效应时,杂原子取代指数用 $\Delta {}^m\chi_i$ 来表示以区别价与非价的差项 $\Delta {}^m\chi_i^v$, $\Delta {}^m\chi_i$ 值为原定义、新定义的杂原子的价指数与原定义杂原子的非价指数之差.考虑了杂原子取代效应后两种指数与分子的标准生成焓均有较好的相关性,其相关方程见方程(10)和(10').

$$\Delta H_f^0 = 1108.4093 - 567.8478 {}^0\chi_P^v + 106.6765 \Delta {}^1\chi_P \quad (10)$$

$$S = 135.6071, F = 94.9480, R = 0.9674, N = 16$$

$$\Delta H_f^0 = 662.3445 + 789.4489 \Delta {}^0\chi_P \quad (10')$$

$$S = 140.3956, F = 170.1638, R = 0.9612, N = 16$$

同样用上面的指数关联由于杂原子的取代而使分子的标准生成焓发生改变时,结果与上面两方程具有同样的相关性.由于取代效应引起的变化值用 SiX_n 的标准生成焓减掉与之具有同样平面拓扑结构的烃类的标准生成焓的差值来表示,如用 SiCl_2 与丙烷的标准生成焓的差值表示由于 Si 与 Cl 取代 C 而引起的标准生成焓的变化.相关方程分别见方程(11)和(11').

$$\Delta(\Delta H_f^0) = -1120.9355 + 562.5906 {}^0\chi_P^v - 105.9374 \Delta {}^1\chi_P \quad (11)$$

$$S = 136.4530, F = 92.1575, R = 0.9665, N = 16$$

$$\Delta(\Delta H_f^0) = -701.6733 - 793.035 \Delta {}^0\chi_P \quad (11')$$

$$S = 143.7321, F = 163.8355, R = 0.9598, N = 16$$

从方程(11), (11') 和 (10), (10') 可以看出原分子连接性指数中所定义的价与非价之差实际上表达的就是本文定义的杂原子取代效应,说明本文提出的取代效应也是合理的.而本文定义的指数只用一个指数就能很好地与之关联,说明本文定义的杂原子的点价比较合理地反映了分子的电子结构.

为进一步验证本文定义的指数,对比计算 36 个卤代苯的水溶解度 $-\lg S$ 和正辛醇/水分配系数 $-\lg P$, S 和 P 在药物学和环境学中是两个重要的参数^[11],但实验测定有许多困难,用理论计算又涉及到一些理论参数,因此,用简便、客观的拓扑指数进行准确预测具有重要的应用价值,原指数以及新指数与 $-\lg S$ 和 $-\lg P$ 的相关方程分别见方程(12), (12') 和 (13), (13'), 计算结果见表 2.

$$\begin{aligned} \lg S &= -0.6416 + 0.6848 {}^0\chi_P^v & (12) & \lg P = 0.7473 + 0.5031 {}^0\chi_P^v & (13) \\ S &= 0.5055, F = 273.1413, R = 0.9430, N = 36 & & S &= 0.2735, F = 503.3471, R = 0.9678, N = 36 \\ \lg S &= -6.7026 + 2.5254 {}^0\chi_P^{v*} & (12') & \lg P &= -3.6764 + 1.8485 {}^0\chi_P^{v*} & (13') \\ S &= 0.3763, F = 520.1954, R = 0.9688, N = 36 & & S &= 0.1479, F = 1804.6560, R = 0.9907, N = 36 \end{aligned}$$

表2 $-\lg S$ 和 $-\lg P$ 的预测值

| 序号 | 化合物 | ${}^0\chi_P^v$ | ${}^0\chi_P^{v*}$ | $-\lg S$ | $-\lg S^*$ | $-\lg P$ | $-\lg P^*$ |
|----|---------------------------|----------------|-------------------|----------|------------|----------|------------|
| 1 | PhCl ₆ | 9.8034 | 5.5714 | 7.7600 | 7.3674 | 6.4200 | 6.6226 |
| 2 | PhCl ₅ | 8.6695 | 5.1429 | 5.6500 | 6.2851 | 5.6900 | 5.8303 |
| 3 | 1,2,4,5-PhCl ₄ | 7.5355 | 4.7143 | 5.5600 | 5.2028 | 5.0500 | 5.0381 |
| 4 | 1,2,3,5-PhCl ₄ | 7.5356 | 4.7143 | 4.7900 | 5.2028 | 5.0500 | 5.0381 |
| 5 | 1,2,4-PhCl ₃ | 6.4017 | 4.2857 | 3.5700 | 4.1205 | 4.2700 | 4.2459 |
| 6 | 1,2,3-PhCl ₃ | 6.4017 | 4.2857 | 3.7600 | 4.1205 | 4.2700 | 4.2459 |
| 7 | 1,3,5-PhCl ₃ | 6.4017 | 4.2857 | 4.4400 | 4.1205 | 4.2700 | 4.2459 |
| 8 | 1,2-PhCl ₂ | 5.2678 | 3.8571 | 3.0100 | 3.0382 | 3.5500 | 3.4537 |
| 9 | 1,3-PhCl ₂ | 5.2678 | 3.8571 | 3.0800 | 3.0382 | 3.3800 | 3.4537 |
| 10 | 1,4-PhCl ₂ | 5.2678 | 3.8571 | 3.2100 | 3.0382 | 3.5900 | 3.4537 |
| 11 | PhCl | 4.1339 | 3.4286 | 2.3500 | 1.9559 | 2.8100 | 2.6614 |
| 12 | 1,2,4,5-PhBr ₄ | 10.8447 | 5.2857 | 6.9800 | 6.6459 | 6.0100 | 6.0944 |
| 13 | 1,2,3-PhBr ₃ | 8.8835 | 4.7143 | 5.0300 | 5.2028 | 4.9800 | 5.0381 |
| 14 | 1,2,4-PhBr ₃ | 8.8835 | 4.7143 | 4.5000 | 5.2028 | 4.9800 | 5.0381 |
| 15 | 1,3,5-PhBr ₃ | 8.8835 | 4.7143 | 5.6000 | 5.2028 | 4.9800 | 5.0381 |
| 16 | 1,2-PhBr ₂ | 6.9223 | 4.1429 | 3.5000 | 3.7597 | 4.0700 | 3.9818 |
| 17 | 1,3-PhBr ₂ | 6.9223 | 4.1429 | 3.3800 | 3.7597 | 3.7500 | 3.9818 |
| 18 | 1,4-PhBr ₂ | 6.9223 | 4.1429 | 4.0700 | 3.7597 | 4.0700 | 3.9818 |
| 19 | PhBr | 4.9612 | 3.5714 | 2.6400 | 2.3167 | 2.9900 | 2.9255 |
| 20 | 1,2-PhF ₂ | 3.7559 | 3.5714 | 2.0000 | 2.3167 | 2.5900 | 2.9255 |
| 21 | 1,3-PhF ₂ | 3.7559 | 3.5714 | 2.0000 | 2.3167 | 2.5800 | 2.9255 |
| 22 | 1,4-PhF ₂ | 3.7559 | 3.5714 | 1.9700 | 2.3167 | 2.5800 | 2.9255 |
| 23 | PhF | 3.3780 | 3.2857 | 1.7900 | 1.5951 | 2.2700 | 2.3973 |
| 24 | 1,2,3-PhI ₃ | 10.5000 | 5.1429 | 6.1800 | 6.2851 | 5.8600 | 5.8303 |
| 25 | 1,2,4-PhI ₃ | 10.5000 | 5.1429 | 5.9300 | 6.2851 | 5.8500 | 5.8303 |
| 26 | 1,3,5-PhI ₃ | 10.5000 | 5.1429 | 6.8500 | 6.2851 | 5.8500 | 5.8303 |
| 27 | 1,2-PhI ₂ | 8.0000 | 4.4286 | 4.2400 | 4.4813 | 4.6500 | 4.5100 |
| 28 | 1,3-PhI ₂ | 8.0000 | 4.4286 | 4.5700 | 4.4813 | 4.6400 | 4.5100 |
| 29 | 1,4-PhI ₂ | 8.0000 | 4.4286 | 5.2500 | 4.4813 | 4.6400 | 4.5100 |
| 30 | PhI | 5.5000 | 3.7143 | 2.9500 | 2.6774 | 3.3600 | 3.1896 |
| 31 | 1-Cl-2-Br-Ph | 6.0951 | 4.0000 | 3.1900 | 3.3990 | 3.8300 | 3.7177 |
| 32 | 1-Cl-3-Br-Ph | 6.0951 | 4.0000 | 3.2100 | 3.3990 | 3.8300 | 3.7177 |
| 33 | 1-Cl-4-Br-Ph | 6.0951 | 4.0000 | 3.6300 | 3.3990 | 3.8300 | 3.7177 |
| 34 | 1-Cl-4-I-Ph | 6.6339 | 4.1429 | 4.0300 | 3.7597 | 4.1200 | 3.9818 |
| 35 | 1-Br-2-I-Ph | 7.4612 | 4.2857 | 3.8300 | 4.1205 | 4.3600 | 4.2459 |
| 36 | 1-Br-4-I-Ph | 7.4612 | 4.2857 | 4.5600 | 4.1205 | 4.3600 | 4.2459 |

*表示我们定义的指数,*表示式(12')和式(13')的预测值,S单位为 mol/L.

回归结果表明:新定义的指数比原指数在标准偏差、相关性和置信度上都有明显提高,由新指数计算出的结果与实验值十分接近.由以上讨论可以看出,本文定义的新指数保留了原指数对体积具有良好相关性的优点,在表达分子电子结构信息和处理高阶氧化态原子等方面比原指数有更好的性能,且更合理.

我们得以下结论:

(1) 定义了一种新的原子点价,新点价统一了各原子点价的定义方法并改进了原点价对同一原子的

不同氧化态不可区分等缺点,并在表达分子电子结构方面得到进一步提高.

(2) 明确了新点价的物理意义,认为新点价是原子电负性的一种表达方式,并可进一步表达各类电子对分子物化性质的影响.

(3) 根据碳原子价与非价的定义方式统一定义了原子的价与非价指数,并进一步提出了杂原子的取代效应.

(4) 通过实际应用计算验证了新点价的合理性与可行性.

References

- 1 L. B. Kier, L. H. Hall, " *Molecular Connectivity in Structure - Activity Analysis*", Research Studies Press, Ltd., Letchworth, England, **1986**.
- 2 J. W. Murray, L. H. Hall, L. B. Kier, *J. Pharm. Sci.*, **1975**, *64*, 1978.
- 3 P. J. Hansen, P. C. Jurs, *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 574.
- 4 L. H. Hall, L. B. Kier, *Quant. Struct. - Act. Relat.*, **1990**, *9*, 115.
- 5 HU Chang - Yu, XU Lu, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1994**, *34*, 1251.
- 6 L. Pogliani, *J. Pharm. Sci.*, **1992**, *81*(4), 334.
- 7 J. Galvez, R. Garcia, M. T. Salabert, R. Soler, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1994**, *34*, 520.
- 8 WANG Lian - Sheng, ZHI Zheng - Liang, " *Molecular Connectivity and Molecular Structure - Activity*", Environmental Scientific Press of China, Beijing, **1992**(in Chinese).
- 9 XIN Hou - Wen, " *Molecular Topology*", Chinese Scientific and Technologic University Press, Hefei, **1991**(in Chinese).
- 10 XU Lu, " *Chemometrical Method*", Scientific Press, Beijing, **1985**(in Chinese).
- 11 YANG Feng, YAN Xiao - Ci, OU Yang - Li, WANG Li - Ya, LUO Ming - Dao, QU Song - Sheng, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **1998**, *11*, 221(in Chinese).
- 12 ZHU Long - Guan, *Ph. D. Thesis*, Zhejiang University, Hangzhou, **1995**(in Chinese).

(Ed. CHENG Biao)

(TAN Gen - Mei)