

国家自然科学基金
徐州工程学院出版基金

资助

构效关系 研究及应用

堵锡华 著

GOUXIAO GUANXI
YANJIU JI YINGYONG



化学工业出版社

国家自然科学基金
徐州工程学院出版基金

资助

构效关系 研究及应用

堵锡华 著



化学工业出版社

· 北京 ·

《构效关系研究及应用》共四章内容,前三章分别介绍了结构指数在环境化合物、药物、食品化合物研究中的应用,第4章为神经网络方法在化合物性质预测中的应用。在这些研究过程中,作者定义了多种分子结构特征指数,根据这些定义的指数建构的模型能精确预测化合物的性质。将定量结构-性质/活性相关性模型应用于化学化工中化合物性质/活性的预测,不但可以节省大量通过实验才能得到相关数据的财力和物力,还大大节省了数据获得的时间。用本书所建结构指数得到的预测模型应用于环境、药物和食品领域的研究,具有较高的应用价值和现实意义。

本书可供从事计算化学研究的科研人员使用,也可供环境、药物、食品领域的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

构效关系研究及应用/堵锡华著. —北京:化学工业出版社, 2016.9

ISBN 978-7-122-27223-2

I. ①构… II. ①堵… III. ①化学性质-预测-计算方法-研究 IV. ①O6-0

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 172254 号

责任编辑:宋林青

文字编辑:李 琰

责任校对:王 静

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市航远印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张23½ 字数607千字 2016年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00 元

版权所有 违者必究

前言

十余年来,笔者潜心于计算化学在环境、药物、食品等领域的理论研究,取得了一些科研成果,自己深感有必要对多年来的研究工作进行总结,一方面可以对研究进行系统地归纳,查找研究中存在的问题,另一方面可以更好地为下一步的研究工作提供良好的借鉴作用,此外还可为正在进行类似研究的新入门科研人员提供一点启发、同时也为环境、药物、食品等部门决策机构的规范制定提供理论支持。

书中把我们的研究工作分为四章进行了总结:第1章为环境污染化合物构效关系研究及应用;第2章为药物活性成分的数据挖掘;第3章为食品风味成分的构效研究及开发利用;第4章为神经网络法在化合物性质预测中的应用。在研究过程中,我们定义了多种分子结构特征指数,根据定义的指数建构的模型对化合物的性质预测精度非常高,将所得的定量结构-性质/活性相关性(QSPR/QSAR)模型应用于化学化工中化合物性质/活性的预测,不但可以节省大量通过实验才能得到相关数据的财力和物力,还大大节省了数据获得的时间。研究证明,将我们所建结构指数得到的预测模型应用于环境、药物和食品领域的研究,具有较高的应用价值和现实意义。

本书为笔者不同研究阶段的成果,这些研究工作以理论研究为主,与实验没有更多的相结合,因此在某些方面的应用上受到了一定的制约,如在药物分子的设计方面还不尽完美,还需要理论与实践更好地结合。

在研究工作开展过程中,得到了王超教授、屠树江教授、冯长君教授以及其他同事的诸多帮助,本书的出版也得到了徐州工程学院出版基金的出版资助,在此深表感谢!

由于本人水平和学识有限,书中难免有不妥和疏漏之处,敬请读者不吝赐教。

堵锡华

2016年02月26日于徐州

目录

第1章 环境污染化合物构效关系研究及应用 / 1

1.1 卤代芳烃的定量结构与性质相关性 (QSPR) 研究	1
1.2 多环芳烃保留指数的分子拓扑学研究	6
1.3 改进的分子连接性方法预测硫醚的气相色谱保留指数	11
1.4 基团染色指数用于酯类化合物折射率的 QSPR 研究	14
1.5 环烷烃及烷烃的折射率与结构的关系研究	18
1.6 利用新的价连接性指数估算醇类化合物 Kováts 指数	24
1.7 取代苯酚和苯胺类化合物的 QSAR 毒性研究	27
1.8 取代芳香族化合物生物活性的拓扑学研究	31
1.9 修正的基团染色指数用于酮和醚类化合物折射率的拓扑研究	35
1.10 修正的基团染色指数用于酸和酚类化合物折射率的拓扑研究	40
1.11 酯类化合物对四膜虫毒性的拓扑研究	45
1.12 酯类化合物气相色谱保留指数的拓扑学研究	48
1.13 酯类气体黏度的拓扑学研究	53
1.14 连接性指数及其逆指数对一元醇折射率的拓扑研究	57
1.15 卤代苯和卤代苯甲醛沸点和闪点的拓扑研究	61
1.16 氯代芳香族化合物电化学还原特性的拓扑学研究	65
1.17 估算醇的溶解度和辛醇/水分配系数的价连接性指数模型	70
1.18 卤代烷烃 $\lg S$ 和 $\lg K_{ow}$ 的拓扑学研究	74
1.19 定位拓扑指数与多氯联苯溶解度、分配系数的定量关系	79
1.20 一种新的基团染色指数及其倒指数的应用研究	83
1.21 烷烃和烷基苯的热力学性质与结构的关系研究	88
1.22 修正的价连接性指数用于有机污染物的 QSAR 研究	93
1.23 修正的拓扑指数及在色谱分析中的应用	98
1.24 结构信息连接性指数用于取代芳烃生物毒性与性质的研究	102
1.25 多氯代二苯并呋喃正辛醇/水分配系数的构效关系研究	107
1.26 二噁英 PCDFs 色谱保留值与基团修饰指数的相关性研究	114
1.27 二噁英化合物气相色谱相对保留因子的 QSRR 研究	120
1.28 二噁英 (PCDDs) 正辛醇/水分配系数 (P) 的拓扑学	123
1.29 云杉针叶表面二噁英光解半衰期的构效关系研究	128
1.30 连接氢指数与多氯化萘 $\lg K_{OA}$ 、 $\lg P_L$ 的定量关系	132

1.31	多氯联苯热力学性质的构效关系研究	137
1.32	苯砜基环烷酸酯类化合物的拓扑学研究	142
1.33	多氯联苯醚热力学性质的定量构效关系	147
1.34	定位对应指数与多氯联苯醚理化性质的构效关系	156
1.35	基于电性距离矢量预测多溴噻蒽系列化合物的热力学性质	164
1.36	路径指数与二噁英毒性的相关性研究	170
1.37	多氯代二苯并呋喃 Ah 受体结合能力的 QSAR 研究	175
1.38	电性拓扑态指数预测多氯代吩噻嗪的热力学性质	179
1.39	多溴代二苯并呋喃/噻吩热力学性质的定量构效关系	183
1.40	全氟化合物热力学性质的密度泛函理论研究	191

第2章 药物活性成分的数据挖掘 / 197

2.1	雌二醇衍生物基于拓扑指数的 QSAR 研究	198
2.2	TIBO 类衍生物抗 HIV-1 活性的 QSAR 研究	202
2.3	拓扑集成指数与 TIBO 类衍生物构效关系的研究	206
2.4	抗糖尿病新药熔点的定量构效关系研究	210
2.5	拓扑指数与喹唑啉衍生物药物的拓扑研究	212
2.6	拓扑指数与吡啶喹唑啉衍生物抗癌活性的相关性	216
2.7	ACEI 的分子结构与摩尔折射率的定量关系	219
2.8	10-OAc 取代紫杉醇抗癌活性与拓扑指数的相关性研究	224
2.9	拓扑指数用于胸腺嘧啶类抗艾滋药物的构效关系研究	227
2.10	1-取代-2-氨基苯并咪唑毒性和热力学性质的 DFT 研究	234

第3章 食品风味成分的构效研究及开发利用 / 240

3.1	脂肪醇味阈值的分子拓扑学研究	241
3.2	拓扑指数与 β -胡萝卜素溶解性能的相关性	246
3.3	修正的氢谱指数与白柠檬香气成分理化性质的定量关系	249
3.4	猕猴桃果酒香气成分的定量结构-保留相关性	254
3.5	霞多丽干白葡萄酒香气成分 QSRR 研究	258
3.6	氢谱指数与食品香味物质理化性质的 QSPR 研究	262
3.7	柚子皮香精油挥发性成分的保留相关性研究	265
3.8	鱼腥草挥发性成分的分子结构与保留指数的定量关系	270
3.9	应用 QSRR 预测黑莓果酒香气成分的保留时间	275
3.10	拓扑指数与荔枝挥发性成分保留指数的定量相关研究	278
3.11	香梨果酒香气成分保留时间的定量构效关系研究	282
3.12	南京盐水鸭挥发性风味成分的 QSRR 研究	287
3.13	紫苏叶和紫苏子挥发油共有成分的保留相关性研究	293
3.14	薄荷挥发性成分的定量结构-性质相关性	297

4.1	用新的路径定位指数和神经网络研究多溴联苯醚理化性质	304
4.2	神经网络法研究多溴代二苯胺热力学性质	314
4.3	多氯呋唑化合物热力学性质的神经网络预测	323
4.4	基于密度泛函理论预测苯并咪唑类缓蚀剂的缓蚀效率	330
4.5	芳烃化合物对小球藻毒性的神经网络理论研究	336
4.6	用拓扑指数和神经网络研究环己烯抑制剂的抗流感活性	341
4.7	预测吡啶并嘧啶衍生物抗癌活性的神经网络模型	346
4.8	神经网络在胸苷酸合成酶抑制剂生物活性预测中的应用	351
4.9	人工神经网络法预测干黄酱挥发性成分保留值	356
4.10	基于野韭菜挥发性成分的色谱保留指数神经网络预测	361
4.11	神经网络法研究圆叶葡萄挥发性成分保留指数	366

第1章

环境污染化合物构效关系研究及应用

随着工农业生产的迅速发展,排放到环境中的污染物质的种类和数量日益增多,由于人们对工农业高度发展的负面影响预估不够,预防不力,导致了全球性的资源短缺、环境污染、生态破坏等危机。特别是环境污染问题尤为突出,工农业生产中产生的废弃物随意排放,导致其在生物体内浓缩、积累、放大和在人体内代谢活化,破坏了人体的正常机能,危害人类的健康,给生态系统造成直接破坏,使生物的生长繁殖和人类的正常生活受到严重影响。环境污染物对人体的危害是多方面的,表现为呼吸系统受损、消化系统紊乱、生理机能障碍、神经系统异常、智力下降等,更为严重的会致癌、致畸、致突变、致残等。目前在全球范围内都不同程度地出现了环境污染问题,具有全球影响的污染问题主要集中在大气环境污染、海洋污染、城市环境污染等方面。随着经济及贸易的全球化,环境污染问题也日益呈现国际化的趋势,出现的环境污染危险废弃物由发达国家向发展中国家越境转移问题就是这方面的突出表现。目前环境污染物已波及世界各个角落,就是远在南极的动物体内也已检测到环境污染物质。

许多环境污染物主要来自工业制品、副产品或废弃物,如废气、废水、沉积物、土壤和浮尘等,这些生产中排放的物质中都含有危害人体健康的物质,而且往往是复杂的混合物,可造成对周围环境的污染,甚至产生工业污染事故,因此为了保护生态环境,为了维护人类自身和子孙后代的健康,必须积极防治环境污染,故研究环境污染化合物在我国污染的程度及其环境行为,对保护我国人民健康和生态环境有重要的现实意义。

环境污染化合物种类繁多,要完全通过实际的科学实验对众多的污染物性质研究相当困难,有的甚至根本无法实现,因此用拓扑指数法来进行定量结构-性质/活性/降解性/保留的相关性研究已成为众多研究方法中一种重要的应用非常广泛的研究方法,为此作者通过多年的科学研究,建立了一系列的结构指数应用于环境污染物的性质研究工作,取得了较好的成果。

1.1 卤代芳烃的定量结构与性质相关性(QSPR)研究

摘要:在分子拓扑理论基础上,定义了原子特征值 δ_i ,由 δ_i 建构基因染色指数 mX_A 及其倒指数 mX_B ,运用定量结构-性质相关技术研究了92个卤代芳烃分子的折射率与分子结构的定量关系。通过多元回归方法建立了 mX_A 和 mX_B 与折射率的定量结构-性质模型,

回归方程的相关系数为 0.9026。对卤代芳烃折射率的计算结果表明, 预测值与实验值的一致性令人满意, 平均相对误差为 0.47%。研究表明基团染色指数及其倒指数在一起使用可以更好地反映出卤代芳烃的构效关系。采用 Jackknife 法对模型进行交互检验, 证明该模型具有很好的稳定性和预测功能。

结构决定性能是化学中的一条基本规律, 因此用拓扑指数法来进行定量结构-性质/活性的相关性研究已成为众多研究方法中一个十分活跃的研究领域^[1~4]。王克强、曹晨忠等人^[5~8]利用连接性指数来研究烷烃和一元醇的折射率取得了较好的结果, 但对卤代芳烃折射率的预测少见报道。

卤代芳烃多数具有毒性, 它们对环境的污染已日益受到重视, 因此, 通过定量构效关系的研究来预测此类化合物的性质, 对保护环境具有重要意义。针对同种取代基在苯环上不同位置 and 不同数目的卤代苯、卤代烷基苯、卤代苯胺、卤代苯甲醛等化合物折射率进行构效的关系研究, 少见报道。本文通过定义原子特征值 (δ_i), 对计算方法^[9]进行适当改进, 并将基团原子的特征值进行染色, 建构了一种新的基团染色指数^m X_A 及其倒指数^m X_B , 用于卤代苯、卤代烷基苯、卤代苯胺、卤代苯甲醛等四类化合物折射率的相关性研究, 取得较为理想的预测结果, 并进行了稳健性检验。

1. 理论和方法

折射率主要以分子间的作用力为结构基础, 是与分子结构密切相关的物理量, 分子结构不同, 折射率就不同。由于受分子间作用力的影响, 折射率与分子结构的关系比较复杂^[5]。考虑到卤代芳烃分子中原子的连接特性、卤原子的位置与数量以及其他基团对折射率的影响对不同的分子有所不同, 考察了 92 个卤代芳烃分子的折射率^[10]与其结构的关系, 定义原子结构特征值 δ_i :

$$\delta_i = (n_i - 1)[m_i + h_i^a]\chi_c/\chi_i \quad \text{其中 } a = (\chi_i - 2.42)/(\chi_c - 2.42) \quad (1)$$

式中, n_i 、 χ_i 、 m_i 分别表示 i 原子的主量子数、电负性、价电子数; χ_c 表示碳原子的电负性; h_i 表示与 i 原子直接连接的氢原子个数。考虑到连接在不同位置的基团对分子的贡献有所不同, 故此对基团的原子进行染色, 即对基团原子的结构特征值进行校正:

$$\delta_i = (n_i - 1)[m_i + h_i^a]\chi_c/\chi_i - 0.3J \quad (2)$$

式中, J 表示该基团所连接的苯环碳原子的位置数。如 2-氯-甲苯中, 甲基的 J 即为 1, 氯的 J 即为 2。根据原子特征值 δ_i 建构基团染色指数^m X_A :

$${}^mX_A = \sum (\delta_i \delta_j \delta_k \dots)^{0.5} \quad (3)$$

其中 0 阶指数根据 ${}^0X_A = \sum (\delta_i)^{0.5}$ 计算得到, 1 阶指数根据 ${}^1X_A = \sum (\delta_i \delta_j)^{0.5}$ 计算得到。

式中, j 表示与 i 原子直接连接的非氢原子。

该基团染色指数的倒指数^m X_B 定义为:

$${}^mX_B = \sum (\delta_i \delta_j \delta_k \dots)^{-0.5} \quad (4)$$

其中 0 阶指数根据 ${}^0X_B = \sum (\delta_i)^{-0.5}$ 计算得到, 1 阶指数根据 ${}^1X_B = \sum (\delta_i \delta_j)^{-0.5}$ 计算得到。

2. ^m X_A 和 ^m X_B 与卤代芳烃折射率的相关性

折射率的变化并不是很有规律, 但建立在不同的原子结构参数基础上的基团染色指数及其倒指数蕴含了分子结构的多种信息因素, 所以折射率 n_D 与 ^m X_A 及其倒指数^m X_B 具有良

好的相关性。将^mX_A 及其倒指数^mX_B 与 4 个系列 92 种卤代芳烃的折射率 *n*_D 进行拟合, 得 4 个回归方程:

对卤代苯: $n_D = -0.3081^0 X_A + 0.1730^1 X_A + 0.0155^0 X_B + 0.4035$ (5)
 $n' = 26 \quad S = 0.0111 \quad r = 0.9795$

对卤代烷基苯: $n_D = -4.4267^0 X_A^{-0.5} + 0.4977^1 X_A^{-0.5} + 1.8294^0 X_B^{-0.5} + 1.4950$ (6)
 $n' = 50 \quad S = 0.0098 \quad r = 0.9609$

对卤代苯胺: $n_D = 0.0193^0 X_A - 0.1912^0 X_B + 1.8170$ (7)
 $n' = 10 \quad S = 0.0109 \quad r = 0.9652$

对卤代苯甲醛: $n_D = 0.0155^1 X_A + 0.8930$ (8)
 $n' = 6 \quad S = 0.0045 \quad r = 0.9837$

式中, *n'* 为样本数; *S* 为估计标准误差; *r* 为相关系数。这里可以看出, 利用本法所建立的四个预测模型的相关系数均在 0.96 以上, 属于优级相关。如果把所有 92 个不同系列卤代芳烃合为一类, 用^mX_A 和^mX_B 与其折射率进行拟合, 则得到的相关方程相关性也较为理想:

$n_D = -4.6692^0 X_A^{-1} - 6.1505^1 X_A^{-1} + 1.3672^0 X_B^{-1} + 1.5432$ (9)
 $n' = 92 \quad S = 0.0198 \quad r = 0.9026$

根据式(5) 得到的卤代苯的计算值与文献值的平均相对误差为 0.50%, 根据式(6) 得到的卤代烷基苯的计算值与文献值的平均相对误差为 0.54%, 根据式(7) 得到的卤代苯胺的计算值与文献值的平均相对误差为 0.57%, 根据式(8) 得到的卤代苯甲醛的计算值与文献值的平均相对误差仅为 0.26%。这里可以看出利用模型对卤代芳烃折射率进行计算的值与实验值较为吻合, 将所有 92 种卤代芳烃的基团染色指数^mX、实验值、相应的计算值及其误差列于表 1.1.1 中。

为检验模型的普适性, 这里选取相关系数低的式(6) 和式(7) 对另外 7 种卤代烷基苯(2-氯三氟甲苯、3-氯三氟甲苯、4-氯三氟甲苯、 α, α, α -三氟甲苯、3-溴-4-氯三氟甲苯、2-溴三氟甲苯、3-溴三氟甲苯) 和 9 种卤代苯胺(2-氯-6-甲基苯胺、3-氯-2-甲基苯胺、3-氯-4-甲基苯胺、4-氯-2-甲基苯胺、5-氯-2-甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺) 的折射率进行预测, 预测值与其实验值吻合程度仍然较好, 对卤代烷基苯预测的平均相对误差为 1.81%, 对卤代苯胺预测的平均相对误差为 2.20%, 均在允许的误差范围之内, 对于相关性更好的模型式(5) 和式(8), 则预测精度更高, 说明本法的估算和预测能力较为理想。

表 1.1.1 ^mX 与卤代芳烃折射率的相关性

编号	卤代化合物	0X_A	1X_A	0X_B	n_D		
					实验值	计算值	相对误差/%
卤代苯							
1	苯	13.416	30.000	2.683	1.5011	1.5016	0.03
2	氟苯	15.226	33.036	3.225	1.4657	1.4776	0.81
3	氯苯	16.497	35.577	3.038	1.5248	1.5227	-0.14
4	溴苯	17.398	37.380	2.973	1.5602	1.5560	-0.27
5	碘苯	18.332	39.248	2.930	1.6200	1.5907	-1.81
6	1,2-二氟苯	16.961	35.978	3.785	1.4430	1.4607	1.23
7	1,4-二氟苯	16.802	35.605	3.842	1.4410	1.4460	0.35
8	1,2-二氯苯	19.531	41.118	3.396	1.5510	1.5521	0.07

编号	卤代化合物	0X_A	1X_A	0X_B	n_D		
					实验值	计算值	相对误差/%
9	1,3-二氯苯	19.485	40.970	3.401	1.5460	1.5407	-0.34
10	1,4-二氯苯	19.438	40.876	3.405	1.5285	1.5390	0.69
11	1,4-二溴苯	21.272	44.544	3.269	1.5743	1.6064	2.04
12	1-氯-2-氟苯	18.231	38.519	3.598	1.5010	1.5061	0.34
13	1-氯-3-氟苯	18.154	38.308	3.619	1.4944	1.4936	-0.05
14	1-溴-2-氟苯	19.133	40.322	3.533	1.5337	1.5391	0.35
15	1-溴-3-氟苯	19.056	40.111	3.554	1.5257	1.5266	0.06
16	1-溴-4-氟苯	18.975	39.949	3.578	1.5310	1.5239	-0.46
17	1-氯-2-溴苯	20.433	42.921	3.332	1.5789	1.5851	0.39
18	1-氯-3-溴苯	20.407	42.813	3.332	1.5770	1.5744	-0.17
19	1-氯-4-溴苯	20.370	42.741	3.334	1.5510	1.5734	1.44
20	1-氯-2,4-二氟苯	19.808	41.088	4.202	1.4750	1.4740	-0.07
21	1-氟-2,4-二溴苯	23.046	47.564	3.813	1.5840	1.5907	0.42
22	1,2,3-三氯苯	22.519	46.567	3.759	1.5776	1.5798	0.14
23	1,2,4-三氯苯	22.473	46.417	3.764	1.5707	1.5681	-0.17
24	1,3,5-三氯苯	22.379	46.174	3.773	1.5662	1.5551	-0.71
25	六氟苯	23.089	46.178	6.265	1.3781	1.3757	-0.18
26	溴-五氟苯	25.261	50.522	6.013	1.4490	1.4541	0.35
卤代烷基苯							
27	甲苯	15.769	34.121	3.122	1.4960	1.5008	0.32
28	2-氟甲苯	17.504	37.063	3.683	1.4716	1.4719	0.02
29	3-氟甲苯	17.426	36.852	3.703	1.4691	1.4672	-0.13
30	4-氟甲苯	17.345	36.690	3.727	1.4698	1.4619	-0.54
31	2-氯甲苯	18.803	39.662	3.481	1.5268	1.5337	0.45
32	3-氯甲苯	18.757	39.514	3.485	1.5218	1.5320	0.67
33	4-氯甲苯	19.710	39.421	3.490	1.5150	1.5564	2.74
34	2-溴甲苯	19.715	41.486	3.414	1.5520	1.5654	0.86
35	3-溴甲苯	19.679	41.358	3.416	1.5517	1.5643	0.81
36	4-溴甲苯	19.643	41.285	3.419	1.5490	1.5630	0.91
37	2-碘甲苯	20.655	43.367	3.370	1.6079	1.5931	-0.92
38	3-碘甲苯	20.626	43.252	3.372	1.6040	1.5922	-0.73
39	4-氟-氯化苄	20.460	44.206	4.061	1.5130	1.4990	-0.92
40	氯苄	18.884	41.636	3.456	1.5381	1.5375	-0.04
41	溴苄	19.786	43.789	3.392	1.5752	1.5683	-0.44
42	α -氯- <i>o</i> -二甲苯	21.178	45.696	3.905	1.5391	1.5325	-0.43
43	α -氯- <i>m</i> -二甲苯	21.118	45.520	3.914	1.5350	1.5302	-0.31
44	α -氯- <i>p</i> -二甲苯	21.056	45.397	3.924	1.5330	1.5277	-0.35
45	2-氯- <i>p</i> -二甲苯	20.976	43.423	3.949	1.5240	1.5246	0.04
46	4-氯- <i>p</i> -二甲苯	21.004	43.480	3.938	1.5280	1.5265	-0.10
47	1-氯-3-苯丙烷	23.659	53.036	4.294	1.5207	1.5361	1.01
48	2-氯-3-氟甲苯	20.461	42.449	4.062	1.4998	1.5005	0.04
49	2-氯-6-氟甲苯	20.206	41.940	4.144	1.5026	1.4857	-1.12
50	(2-氯乙基)-苯	21.271	47.336	3.875	1.5300	1.5369	0.45
51	2-氯苄基氯	21.919	47.178	3.815	1.5591	1.5586	-0.03
52	α -溴-1,3-二甲苯	21.937	46.945	3.859	1.5560	1.5538	-0.14
53	2-溴-1,4-二甲苯	21.887	45.247	3.882	1.5505	1.5513	0.05
54	4-溴-1,2-二甲苯	21.936	45.345	3.867	1.5560	1.5541	-0.13
55	1-溴-2-乙苯	22.016	46.907	3.852	1.5490	1.5563	0.47

编号	卤代化合物	0X_A	1X_A	0X_B	n_D		
					实验值	计算值	相对误差/%
56	(2-溴乙基)-苯	22.173	49.489	3.811	1.5560	1.5628	0.44
57	(1-溴乙基)-苯	22.155	48.036	3.821	1.5600	1.5622	0.14
58	4-溴苄基溴	23.660	50.953	3.688	1.6193	1.6073	-0.74
59	α,α -二溴甲苯	23.784	51.569	3.671	1.6147	1.6114	-0.20
60	α,α -二氯甲苯	21.981	47.659	3.800	1.5500	1.5614	0.73
61	2,4-二氯甲苯	21.745	44.962	3.848	1.5511	1.5525	0.09
62	2,6-二氯甲苯	21.649	44.826	3.858	1.5507	1.5493	-0.09
63	3,4-二氯甲苯	21.699	44.869	3.853	1.5472	1.5510	0.24
64	2-氯-6-氟苄基氯	23.321	49.455	4.478	1.5372	1.5136	-1.53
65	2-氯三氯甲苯	28.087	57.469	4.519	1.5817	1.5860	0.27
66	4-氯三氯甲苯	27.994	57.227	4.528	1.5722	1.5839	0.74
67	4-叔丁基-1-氯苯	25.159	49.957	4.934	1.5108	1.5065	-0.29
68	2-溴-1,3,5-三甲苯	24.058	49.060	4.351	1.5520	1.5406	-0.74
69	$\alpha,\alpha,2$ -三氯-6-氟甲苯	26.418	55.477	4.822	1.5506	1.5337	-1.09
70	$\alpha,2,4$ -三氯甲苯	24.860	52.477	4.183	1.5760	1.5703	-0.36
71	$\alpha,2,6$ -三氯甲苯	24.764	52.341	4.192	1.5761	1.5678	-0.53
72	$\alpha,3,4$ -三氯甲苯	24.814	52.385	4.187	1.5766	1.5692	-0.47
73	1-氯-2-甲基-2-丙苯	25.984	55.259	4.749	1.5240	1.5330	0.59
74	2-溴-4-异丙基-1-甲苯	26.245	53.718	4.811	1.5350	1.5329	-0.14
75	2,4-二氯三氯甲苯	27.217	55.437	5.448	1.4810	1.4971	1.09
76	3,4-二氯三氯甲苯	27.171	55.345	5.453	1.4750	1.4961	1.43
卤代苯胺							
77	2-氟苯胺	20.090	42.236	3.489	1.5420	1.5376	-0.28
78	4-氟苯胺	19.932	41.864	3.534	1.5395	1.5260	-0.88
79	2-氯苯胺	21.390	44.836	3.288	1.5895	1.6012	0.73
80	3-氯苯胺	21.344	44.687	3.292	1.5931	1.5995	0.40
81	2-溴苯胺	22.302	46.659	3.221	1.6223	1.6316	0.57
82	3-溴苯胺	22.246	46.531	3.224	1.6250	1.6299	0.30
83	3-碘苯胺	23.213	48.425	3.178	1.6820	1.6574	-1.46
84	2-氯苯甲胺	23.777	51.616	3.707	1.5630	1.5671	0.26
85	4-氯苯甲胺	23.684	51.374	3.716	1.5586	1.5636	0.32
86	2,3-二氯苯胺	24.378	50.284	3.651	1.5969	1.5894	-0.47
卤代苯甲醛							
87	2-氟苯甲醛	19.120	40.638	4.248	1.5220	1.5229	0.06
88	4-氟苯甲醛	18.961	40.265	4.293	1.5200	1.5171	-0.19
89	2-氯苯甲醛	20.420	43.237	4.047	1.5658	1.5632	-0.17
90	3-氯苯甲醛	20.373	43.089	4.051	1.5545	1.5609	0.41
91	4-氯苯甲醛	20.326	42.995	4.056	1.5520	1.5594	0.48
92	3-溴苯甲醛	21.295	44.932	3.982	1.5935	1.5894	-0.25

3. 稳定性检验

为了检验模型的稳定性,选取卤代苯应用 Jackknife 法进行交互检验,即每次从 26 个卤代苯分子中剔除一个,用余下的 25 个卤代苯分子作训练集建模,这样就可得到 26 个模型,有 26 个相关系数检验值,其中剔除碘苯时,相关系数最大;剔除六氟苯时,相关系数最小;说明主量子数越大的卤原子或分子中含卤原子越多,卤原子对分子的影响也就越复杂,对模型的总体相关性影响也就较大,同时支化度的大小、基团的位置对模型稳定性也有影响。得到的 Jackknife r 基本上呈正态分布,证明所建模型具有可接受的总体稳定性。从这里可以看出,本法既具有较好的稳定性,又有较为可靠的预测能力。

4. 结果与讨论

卤代芳烃折射率的大小一方面取决于分子的大小和形状,分子越大,分子间的相互作用

越强, 折射率越大; 另一方面取决于卤原子、烷基、氨基及醛基等基团, 所处位置不同折射率也不同, 分子支化度越大, 分子堆积愈密集, 分子间的相互作用愈强, 折射率愈大。本文定义的原子特征值, 既考虑了原子结构、化学键连接, 又考虑了直接连接的氢原子在分子中的作用大小, 故能较好的对分子的性质进行描述, 故具有一定科学性、合理性。

对 4 个系列 92 种的卤代芳烃折射率的估算结果以及对 16 种卤代芳烃折射率的预测结果表明, 估算值、预测值与实验值的一致性令人满意。所建立的四个相关模型的相关系数均在 0.96 以上, 相关程度较高。采用留一法交互检验时, 稳定性也较为理想, 说明使用本法来预测卤代芳烃的折射率较为可靠。预测误差较小, 与已有类似方法相比, 本法不仅预测误差小, 还具有所需参数少、计算简单、应用比较方便的优点, 将本法进行延伸还可以应用于有机物其他性质进行研究^[11], 也能取得较好的结果。

参考文献

- [1] Toropov A A, Nesterov I V, Nabiry O M. QSPR modeling of cycloalkanes properties by correlation weighting of extended graph valence shells [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2003, 637: 37-42.
- [2] Ribeiro F A L, Ferreira M M C. Qsqr models of boiling point, octanol-water partition coefficient and retention time index of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2003, 663: 109-126.
- [3] Lind P, Lopes C, Öberg K, et al. A QSPR study on optical limiting of organic compounds [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 387: 238-242.
- [4] Duchowicz P R, Fernández F M, Castro E A. Alternative statistical and theoretical analysis of fluorophilicity [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2004, 125: 43-48.
- [5] 王克强, 孙献忠. 应用基团贡献法计算烷烃环烷烃的折光指数 [J]. 有机化学, 2001, 21 (2): 144-149.
- [6] 仇明华, 曹晨忠. 机械振动理论与直链烷烃性质研究 [J]. 化学物理学报, 2003, 16 (2): 107-112.
- [7] Firpo M, Gavernet L, CASTRO E A, et al. Maximum topological distances based indices as molecular descriptors for QSPR [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2000, (501~502): 419-425.
- [8] Marino D J G, Peruzzo P J, Krenel G, et al. QSPR modeling of heat of formation and heat of vaporization of aliphatic ketones by means of electrotopological indices [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 369: 325-334.
- [9] 堵锡华, 冯长君. 醇类化合物气相色谱保留指数的分子拓扑研究 [J]. 分析化学, 2003, 31 (4): 486-489.
- [10] J. A. 迪安. 兰氏化学手册. 第 2 版 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 74-341.
- [11] 堵锡华. 新的定位基指数及连接性指数的应用 [J]. 分析科学学报, 2003, 19 (1): 60-62.

1.2 多环芳烃保留指数的分子拓扑学研究

摘要: 根据核磁共振波谱原理和基团的连接性, 提出了一种新的氢谱指数^mH 和基团参数 T, 研究了多环芳烃气相色谱保留指数 RI 与氢谱指数和基团参数之间的定量关系, 通过逐步回归分析, 以 94 种多环芳烃化合物的 RI 实验值为基础, 建立了根据氢谱指数和基团参数估算 RI 的定量模型, $r=0.9921$, 属于优级模型。结果表明, 多环芳烃的估算值与实验值的一致性令人满意, 平均相对误差为 2.07%。与其他已有的拓扑指数相比, 该指数结构选择性和相关性好, 并且计算更加简便。

多环芳烃是一类广泛分布的常见的有机污染物, 它主要来源于煤焦油、杂酚油和石油以及有机质不完全燃烧, 由于它们在环境中的化学稳定性高、水溶性低且长期残留, 因而具有潜在的毒性、致癌性及致畸致突变作用, 这引起了人们对它的极大关注。气相色谱 (GC)

是一种常用的多环芳烃化合物的分析工具,但对多环芳烃现在缺乏其普遍的色谱数据,因此利用多环芳烃的结构特征来估算或预测其气相色谱保留指数则非常有意义^[1]。目前,研究分子结构与色谱保留性质的变化规律,实现色谱过程中保留值的预测,是色谱研究中的重要课题,定量结构-保留相关关系(QSRR)的研究对预测保留值、选择分离条件及探索色谱保留机理都具有重要意义,它已成为色谱科学的一个新的研究分支,并受到了广泛的关注^[2~4],国内知名学者许禄、梁逸曾等人^[5~7]对此研究取得了令人较为满意的成果。在众多的此类研究中,研究多环芳烃的结构与气相色谱保留值的相关性较为少见,为此本文根据核磁共振波谱原理,建立了一种新的拓扑指数-氢谱指数^mH,结合另一种新的参数-基团参数T,用最小二乘法拟合^mH、T与94个多环芳烃化合物分子的气相色谱保留指数RI,取得了满意的结果,相关系数在0.99以上。用所建模型对RI进行估算,估算值和文献值基本吻合。

1. 氢谱指数^mH和基团参数T的建构

化合物的气相色谱保留指数是分子微观结构的宏观反映。有机物的气相色谱保留指数与其分子中原子的本性和成键环境有关,要建立充分反映有机化合物分子结构大小特征的拓扑指数,首先要解决有机化合物分子隐氢结构图中顶点原子的点价值的计算问题^[8]。依据核磁共振氢谱谱线的裂分规律,考察文献中94个多环芳烃的气相色谱保留指数与其结构的关系^[1],定义原子特征值(δ_i):

$$\delta_i = 1 + \sum h_{ij} \quad (1)$$

式中, h_{ij} 为与*i*原子直接连接的*j*原子上连接的氢原子数。

以分子图的邻接矩阵为基础,由 δ_i 建构新的氢谱指数(^mH_A):

$${}^m H_A = \sum (\delta_i \delta_j \delta_k \cdots)^{-0.5} \quad (2)$$

其中0阶指数⁰H_A、1阶指数¹H_A的计算公式为:

$${}^0 H_A = \sum (\delta_i)^{-0.5} \quad (3)$$

$${}^1 H_A = \sum (\delta_i \delta_j)^{-0.5} \quad (4)$$

式中,*j*表示与*i*原子直接连接的非氢原子。式(3)中的 $\sum$ 表示每一点(原子)对分子的贡献,式(4)中的 $\sum$ 表示每一边(化学键)对分子的贡献(下同)。氢谱指数^mH_A的倒数^mH_B定义为:

$${}^m H_B = \sum (\delta_i \delta_j \delta_k \cdots)^{0.5} \quad (5)$$

其中0阶、1阶指数分别为:

$${}^0 H_B = \sum (\delta_i)^{0.5} \quad (6)$$

$${}^1 H_B = \sum (\delta_i \delta_j)^{0.5} \quad (7)$$

学者许禄指出^[9],拓扑指数必须满足较低的简并度和良好的相关性这两条要求。为了提高指数的区分能力,考虑到环上不同位置的基团对分子性质有不同的影响,为此定义新的基团参数T:

$$T = N_C - 0.1 \times \sum n_j \quad (8)$$

式中, N_C 为分子中全部碳原子个数; $\sum n_j$ 为环上连接基团处碳原子序号之和。例如2,7-二甲基萘的T值为: $T = 12 - 0.1 \times (2 + 7) = 11.1$

将94个多环芳烃分子的氢谱指数⁰H_A、¹H_A、⁰H_B、¹H_B及基团参数T的值均列入表1.2.1中。

2. 结果与讨论

(1) 氢谱指数 mH 及基团参数 T 与多环芳烃气相色谱保留指数的相关性

对文献所列的 94 个多环芳烃化合物分子^[1], 用氢谱指数 mH 和基团参数 T 与其气相色谱保留指数进行拟合, 具有显著的相关性, 其回归方程为:

$$\begin{aligned} RI = & 23.2913 {}^0H_A^{0.7} + 21.7875 {}^1H_A^{0.7} - 13.0265 {}^0H_B^{0.7} + \\ & 16.9066 {}^1H_B^{0.7} + 27.4801 T^{0.7} - 177.0653 \end{aligned} \quad (9)$$
$$n=94 \quad S=9.8142 \quad r=0.9921$$

式中, n 为样本数、 S 为估计标准误差; r 为相关系数。

这里可以看出, 氢谱指数 mH 结合基团参数 T 与多环芳烃保留指数相关方程的相关系数在 0.99 以上, 属于优级相关。根据式(9)得到的计算值与相应的实验值基本吻合, 相对平均误差仅为 2.07%, 将实验值、计算值及相对误差列入表 1.2.1 中。实验值与计算值的关系见图 1.2.1。

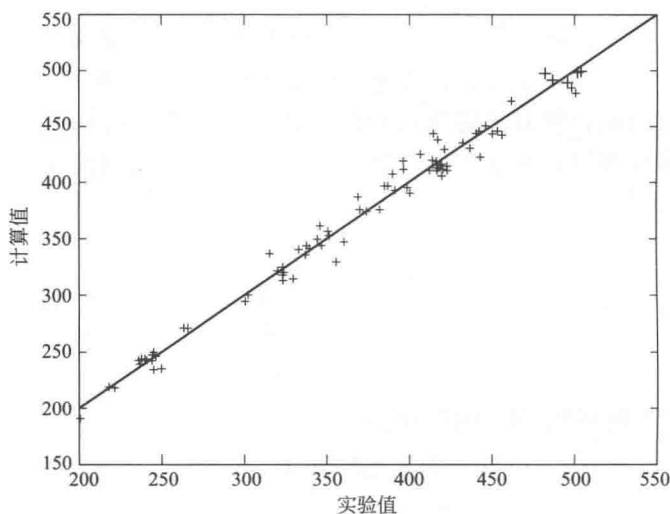


图 1.2.1 多环芳烃气相色谱保留指数计算值与实验值的关系

(2) 普适性检验

QSRR 模型不仅要有良好的相关性, 而且要有较强的预测能力。为了检验模型的预测能力, 采用留一法来评价模型预测能力比较客观。它是每次从所有样本分子中剔除一个, 用余下的 $N-1$ 个分子作训练集建模, 再来对该分子预测。由于这里数据较多, 采用每次剔除 (1、11、21、31、41、51、61、71、81、91) 或 (2、12、22、32、42、52、62、72、82、92) (依次类推) 这样十个或九个分子, 用余下的分子作训练集建模, 得到十个模型, 用每个模型对被剔除的分子进行预测, 预测值见表 1.2.1, 平均相对误差为 2.20%。模型相关系数检验值的频数分布基本上呈正态分布, 检验的统计特征值 r 为 0.9922, 证明所建模型具有可接受的总体稳健性。可以看出, 本法既有较好的稳定性, 又有较为可靠的预测能力。

3. 结论

按照核磁共振谱线的裂分规律, 邻接的质子数为 n 时, 裂分线的数目为 $n+1$ 。故此定义了原子特征值 δ_i , 建构了氢谱指数及其倒指数, 此指数的一阶指数 1H 对分子的区别性较

表 1.2.1 多环芳烃类化合物^mH 与保留指数 RI 的相关性

编号	化合物	^m H				T	RI			
		⁰ H _A	¹ H _A	⁰ H _B	¹ H _B		实验值	计算值	相对误差 /%	预测值
1	萘	6.293	4.266	16.049	28.596	10.0	200.00	191.10	-4.45	189.72
2	2-甲基萘	7.546	4.890	17.035	30.343	10.8	218.14	219.82	0.77	219.88
3	1-甲基萘	7.292	4.771	17.235	30.707	10.9	221.04	218.12	-1.32	217.42
4	2-乙基萘	7.662	5.061	19.553	35.314	11.8	236.08	242.79	2.84	242.41
5	1-乙基萘	7.422	4.937	19.731	35.267	11.9	236.56	239.55	1.26	240.69
6	2,6-二甲基萘	8.800	5.515	18.020	32.089	11.2	237.58	243.82	2.63	244.97
7	2,7-二甲基萘	8.800	5.515	18.020	32.089	11.1	237.71	242.89	2.18	243.20
8	1,3-二甲基萘	8.709	5.479	18.124	31.513	11.6	240.25	243.61	1.40	243.33
9	1,7-二甲基萘	8.546	5.433	18.221	32.585	11.2	240.66	242.20	0.64	242.11
10	1,6-二甲基萘	8.546	5.395	18.221	32.454	11.3	240.72	242.24	0.63	242.35
11	2,3-二甲基萘	8.618	5.443	18.229	33.206	11.5	243.55	248.24	1.93	248.67
12	1,4-二甲基萘	8.292	5.309	18.422	33.020	11.5	243.57	242.70	-0.36	242.44
13	1,5-二甲基萘	8.292	4.643	18.422	32.919	11.4	244.98	235.08	-4.04	234.07
14	1,2-二甲基萘	8.215	5.215	18.503	33.946	11.7	246.49	246.52	0.01	246.97
15	1,8-二甲基萘	8.455	5.448	18.325	31.698	11.1	249.52	236.52	-5.21	234.66
16	2,3,6-三甲基萘	9.872	6.068	19.214	34.953	11.8	263.31	270.58	2.76	272.57
17	2,3,5-三甲基萘	9.618	5.986	19.415	35.449	12.0	265.90	270.85	1.86	270.60
18	菲	9.121	6.749	21.706	38.495	14.0	300.00	294.99	-1.67	295.28
19	蒽	9.447	6.909	21.513	38.524	14.0	301.69	299.90	-0.59	300.19
20	3-甲基菲	10.375	7.412	22.691	40.373	14.7	319.46	320.83	0.43	320.86
21	2-甲基菲	10.375	7.374	22.691	40.241	14.8	320.17	320.86	0.21	320.29
22	9-甲基菲	10.284	7.404	22.796	40.063	14.1	323.06	313.26	-3.03	313.32
23	4-甲基菲	10.284	7.503	22.796	39.826	14.6	323.17	317.48	-1.76	317.35
24	1-甲基菲	10.121	7.271	22.892	40.707	14.9	323.90	319.89	-1.24	319.81
25	1-甲基蒽	10.447	7.451	22.699	40.767	14.9	323.33	324.96	0.50	325.45
26	9-甲基蒽	10.207	7.294	22.878	40.717	14.1	329.13	313.97	-4.61	314.31
27	9-乙基菲	10.836	7.797	24.560	43.257	15.1	337.05	335.69	-0.40	336.03
28	2-乙基菲	10.491	7.544	25.210	45.213	15.8	337.50	341.92	1.31	341.93
29	3,6-二甲基菲	11.628	8.074	23.677	42.252	15.1	337.83	343.45	1.66	343.46
30	2,7-二甲基菲	11.628	7.998	23.677	41.988	15.1	339.23	341.81	0.76	341.78
31	9-异丙基菲	11.206	7.932	26.766	48.676	16.1	345.78	360.92	4.38	361.83
32	1,8-二甲基菲	11.120	7.792	22.664	42.919	15.1	346.26	343.31	-0.85	340.75
33	9-正丙基菲	10.977	7.984	27.205	48.096	16.1	350.30	355.90	1.60	355.79
34	9,10-二甲基菲	10.966	7.757	24.242	43.455	14.1	355.49	329.65	-7.27	328.58
35	9-甲基-10-乙基菲	11.121	7.927	26.706	47.468	15.1	359.91	347.50	-3.45	348.02
36	1-甲基-7-异丙基菲	12.335	8.528	27.634	50.338	17.2	368.67	386.80	4.92	388.12
37	9,10-二甲基-3-乙基菲	12.336	8.590	27.746	50.305	15.8	381.85	375.19	-1.74	373.95
38	苯并[ghi]蒽	12.958	11.729	25.802	44.519	18.0	389.60	407.06	4.48	408.40
39	苯并[e]菲	12.113	9.557	27.266	47.954	18.0	391.39	392.18	0.20	392.63
40	苯并[e]蒽	12.276	9.430	27.170	48.555	18.0	398.50	395.00	-0.88	394.82
41	屈	11.949	9.249	27.363	48.495	18.0	400.00	390.19	-2.45	389.34
42	11-甲基苯并[a]蒽	13.275	9.973	28.356	50.798	17.9	412.72	410.20	-0.61	409.19
43	2-甲基苯并[a]蒽	13.529	10.092	28.156	50.433	18.8	413.78	419.58	1.40	418.89
44	1-甲基苯并[a]蒽	13.438	10.183	28.260	49.886	18.9	414.37	418.04	0.89	417.72
45	9-甲基苯并[a]蒽	13.529	10.054	28.156	50.301	18.1	416.50	413.19	-0.80	413.61
46	3-甲基苯并[a]蒽	13.529	10.054	28.156	50.301	18.7	416.63	418.01	0.33	418.78

编号	化合物	mH				T	RI			
		0H_A	1H_A	0H_B	1H_B		实验值	计算值	相对误差 /%	预测值
47	8-甲基苯并[a]蒽	13.275	9.973	28.356	50.798	18.2	417.56	412.62	-1.18	412.22
48	6-甲基苯并[a]蒽	13.438	10.123	28.260	50.255	18.4	417.56	414.93	-0.63	414.82
49	3-甲基屈	13.203	9.912	28.348	50.373	18.7	418.10	414.10	-0.96	414.26
50	5-甲基苯并[a]蒽	13.438	10.085	28.260	50.123	18.5	418.72	414.96	-0.90	414.85
51	2-甲基屈	13.203	9.874	28.348	50.242	18.8	418.80	414.13	-1.12	413.81
52	12-甲基苯并[a]蒽	13.198	10.042	28.438	49.934	17.8	419.39	405.90	-3.22	405.64
53	4-甲基苯并[a]蒽	13.275	9.951	28.356	50.767	18.6	419.67	415.55	-0.98	414.98
54	5-甲基屈	13.275	10.174	28.356	49.314	18.5	419.68	411.13	-2.04	410.31
55	6-甲基屈	13.112	9.942	28.453	50.195	18.4	420.61	410.24	-2.47	411.04
56	4-甲基屈	13.112	10.003	28.453	49.826	18.6	420.83	410.96	-2.35	410.78
57	1-甲基屈	12.949	9.771	28.549	50.707	18.9	422.87	413.24	-2.28	413.92
58	7-甲基苯并[a]蒽	13.035	9.832	28.534	50.849	18.3	423.14	410.13	-3.08	410.13
59	1,12-二甲基苯并[a]蒽	14.361	10.881	29.528	51.436	18.7	436.82	429.96	-1.57	430.21
60	7,12-二甲基苯并[a]蒽	13.958	10.499	29.802	52.460	18.1	443.38	422.12	-4.80	422.18
61	戊省	15.757	12.194	32.441	58.381	22.0	486.81	490.63	0.78	491.20
62	二苯并[a,h]蒽	15.104	11.951	31.413	58.585	22.0	495.45	488.21	-1.46	485.50
63	苯并[b]屈	15.104	11.930	32.827	58.555	22.0	497.66	483.40	-2.86	482.51
64	苈	14.648	11.582	33.338	59.495	22.0	500.00	479.20	-4.16	478.22
65	1-苯基萘	10.276	7.399	25.170	44.394	15.9	315.19	336.85	6.87	338.48
66	2-苯基萘	10.439	7.404	25.074	44.959	15.8	332.59	339.84	2.18	340.21
67	9-苯基蒽	13.430	9.379	30.634	53.418	19.1	396.38	418.34	5.54	420.73
68	9-苯基菲	13.267	10.109	30.731	54.091	19.1	406.90	424.83	4.41	425.05
69	1-苯基菲	13.104	9.899	30.827	54.394	19.9	421.66	429.08	1.76	429.00
70	9-甲基-10-苯基菲	14.190	10.737	31.999	55.571	19.1	417.16	437.59	4.90	438.33
71	三亚苯	11.949	9.449	27.363	47.697	18.0	400.00	388.79	-2.80	387.40
72	1-甲基三亚苯	13.112	10.241	28.453	49.160	18.9	416.32	412.72	-0.86	413.15
73	1,3-二甲基三亚苯	14.529	10.987	29.342	50.097	19.6	432.32	434.86	0.59	434.98
74	1,6,11-三甲基三亚苯	15.619	11.566	30.423	52.916	19.2	446.24	450.51	0.96	449.14
75	1,3,6,11-四甲基三亚苯	17.036	12.312	31.312	53.854	20.0	461.72	472.69	2.38	470.41
76	蒎烯	8.129	6.315	18.146	31.691	12.0	244.63	250.44	2.38	249.99
77	荧蒽	10.958	9.091	23.802	41.156	16.0	344.01	349.24	1.52	349.00
78	苈	11.121	9.208	23.706	41.322	16.0	351.22	352.43	0.34	353.19
79	4-甲基苈	12.284	9.901	24.796	43.022	16.6	369.54	374.59	1.37	375.50
80	2-甲基苈	12.538	9.955	24.595	42.337	16.8	370.15	376.68	1.76	376.62
81	1-甲基苈	12.121	9.785	24.892	42.767	16.9	373.55	373.61	0.02	372.23
82	1-乙基苈	12.251	9.951	27.388	48.327	17.9	385.35	396.43	2.88	396.34
83	2,7-二甲基苈 2	13.954	10.701	25.484	43.351	17.1	386.34	396.23	2.56	397.47
84	戊环并[cd]苈	12.707	10.931	26.878	48.831	18.0	396.54	411.71	3.83	413.05
85	1-正丁基苈	13.184	10.377	31.806	57.920	19.9	414.87	442.61	6.69	445.99
86	苯并[e]苈	13.949	11.985	29.363	50.787	20.0	450.73	443.51	-1.60	442.35
87	苯并[a]苈	14.113	11.918	29.266	51.019	20.0	453.44	445.40	-1.77	444.94
88	苈	13.949	11.882	29.363	50.515	20.0	456.22	441.77	-3.17	442.27
89	茚并[1,2,3-cd]苈 I	15.949	14.438	31.363	54.216	22.0	481.87	496.51	3.04	498.25
90	二苯并[def,mno]屈	16.276	14.672	31.170	53.714	22.0	503.89	499.25	-0.92	498.49
91	苯并[ghi]苈	15.949	14.623	31.363	54.151	22.0	501.32	497.54	-0.75	496.52
92	苯并[j]荧蒽	13.949	11.937	29.363	50.748	20.0	440.92	443.02	0.48	443.29
93	苯并[b]荧蒽	13.949	11.838	29.363	50.985	20.0	441.74	443.16	0.32	443.39
94	苯并[k]荧蒽	14.113	11.810	29.266	51.348	20.0	442.56	445.81	0.73	446.23