

上篇 高等环境化学原理与应用

1 污染物结构与环境科学和工程的关系

环境科学和工程的工作都是以污染物质为中心的。环境科学侧重于污染物质在环境中的各种迁移转化过程及其对环境系统产生的各种效应；而环境工程则侧重于各种技术降解处理污染物质的过程。两者都是以污染物质的性质为基础的。污染物质的性质是多种多样的。有的污染物质是容易降解的，例如食品和养殖行业的污染物；有的是难降解的，持久性的，例如稠环芳烃、染料、农药等。后者由于对环境的影响深远而受到广泛关注。各种污染物质在环境介质中往往是混合性的，在环境中的过程或行为也是各种各样的，包括污染物质本身的形态和性质，传质迁移过程，例如在各种介质和生物体内部的扩散和吸附，各种化学降解反应，各种生物降解过程，毒理学效应，以及对复杂的生态系统的影响等均各不相同。

尽管污染物质多样性的行为和过程分属于不同专业领域的研究范畴，但都是与分子结构密切相关的。因而在分子结构水平上有可能对其多样性的环境行为进行关联和统一，并进而促进环境科学和工程中各个专业的综合和交叉渗透。

污染物质在环境中的行为是由各种各样的参数和数据信息进行定量描述的。这些数据可以反映污染物的数量，污染物质的性质，污染物质在环境中产生的各种效应，以及各种技术对污染物质的降解过程等等。总结起来，环境科学与工程常用的参数或数据分为两个大类：结构性参数或数据与动力学参数或数据。

所谓结构性参数或数据是指对状态的定量描述，例如，污染物数量、浓度、性质、剂量等。现在使用的各种参数例如 COD、BOD 和

TOC 等是表示混合性污染物质浓度的综合性参数，各自具有不同的含义，代表了污染物结构信息的不同侧面。但是，综合性参数有其局限性，即难以分析其含有的各种层次的结构信息和相互之间的影响。而单一物质参数，例如纯物质浓度，其局限性是仅仅限于某种物质，难以描述由各种各样的混合性的污染物质组成的系统。

动力学参数或数据是指对过程或行为动态变化的定量描述，例如，过程的平衡常数，传质系数，反应速率系数等。在实际过程中，由于环境介质和过程条件千变万化，测定各种动态系数困难重重。另外，由于污染物质成千上万，从经济上也无法测定每一种或者不同组合的污染物系统的动力学参数。

无论结构性参数还是动力学参数都与污染物质的结构密切相关，因此，利用污染物质的结构理论，借助已有的数据，对未知的参数直接进行计算，将能够节省大量的人力、物力和时间。

以水处理为例，废水处理、饮用水处理或者地下水处理，一般采用综合性指标表示水中有机物的浓度或者数量。综合性参数以所有污染物含有的共同元素例如“碳”为计量基础，或者以所有污染物质能够换算的元素例如“氧”为计量基础。以“碳”表示的指标分为总有机碳（TOC）、溶解性有机碳（DOC）、可生物降解有机碳（BOC）等。以“氧”表示的指标有化学需氧量（COD）、生物化学需氧量（BOD 和总需氧量（TOD）。如果水中含有毒性的有机物例如农药，则以该有毒物质的浓度表示。

总有机碳是在高温条件下进行燃烧，使有机碳转化为 CO_2 ，通过测量所释放的 CO_2 ，得到总有机碳，以 TOC 表示，单位为 mg/L ，采用专用仪器完成测量。在描述有机污染物质的转化降解过程时，TOC 仅仅表示了有机污染物转化为最终产物二氧化碳的过程特征，不能够反映复杂的有机物转化为比较简单的有机性的中间产物的过程特征，因为在中间产物的转化过程中，没有二氧化碳释放。以苯甲酸的化学氧化过程为例，如图 1-1 所示。

在化学氧化过程中，苯甲酸被顺序分解为羟基苯甲酸、苯酚、丁烯二酸、丙二酸、草酸、乙酸、甲酸，以及最终产物二氧化碳等。在

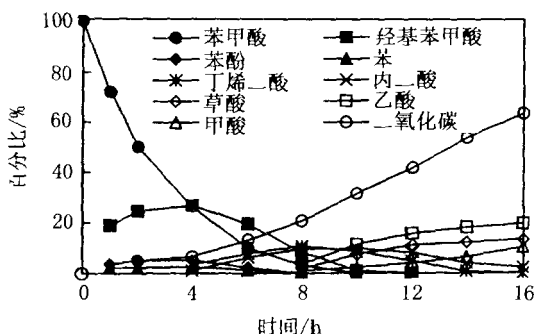
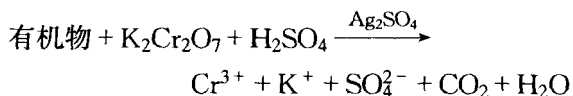


图 1-1 苯甲酸的化学氧化过程

氧化的开始阶段，大部分苯甲酸被转化为中间产物，只有少量二氧化碳产生。此时，过程的 TOC 变化很小，即 TOC 不能够反映过程中碳的化合价的变化。

采用以“氧”为计量基础的指标参数，例如 COD 或者 BOD，就能够反映过程有机物价键的变化特征。不同类型的有机物或其中间产物，由于价键不同，氧化状态不同，转化所需要的“氧”的数量也是不同的。

化学需氧量 COD是在标准化的条件下，有机物被强氧化剂（重铬酸钾或高锰酸钾）氧化所需要消耗的氧的量。当采用重铬酸钾作为氧化剂时，水中 90%~95%的有机物能够得到氧化，由此测得的需氧量称为重铬酸钾需氧量或者化学需氧量，以 COD 或者 COD_{Cr} 表示，单位为 mg/L 。



其中，硫酸银是催化剂，具有催化有机物脱羧基作用。

在有机物浓度比较低的情况下，例如对于饮用水和水源中的有机物，常常采用高锰酸钾作为氧化剂，由此测得的耗氧量称为高锰酸钾耗氧量，以 OC 或者 COD_{Mn} 表示，单位为 mg/L 。此方法的优点是比较快速。但是，由于高锰酸钾氧化能力比重铬酸钾弱，其所表示的仅

仅是一部分容易氧化的有机物质。

生物化学需氧量是在有氧的条件下，通过微生物的活动，将有机物降解所需要消耗的氧的量，以 BOD 表示，单位为 mg/L 。在微生物降解过程中，一部分有机物质被直接分解成为 CO_2 和 H_2O ，微生物从中获得相应的能量用于细胞质的合成和细胞的运动；另一部分有机物被转化为细胞质，其中一部分细胞质在新陈代谢过程中又被分解为 CO_2 和 H_2O 。生化需氧量是有机物质在这两个反应过程中所消耗的氧的量。由于这个阶段主要是含碳有机物的氧化分解，所以又称为碳氧化阶段，由此测得的生化需氧量称为碳化需氧量或者碳化 BOD，是一般意义上的 BOD。从生化需氧量的测定过程可以看出，生化需氧量与微生物的种类、数目、以及温度和时间等有很大的关系。生化需氧量的测定通常是在 20 条件下，恒温培养 5 天时间获得的，用 BOD_5 表示。在实际应用中，生化需氧量代表着有机物进入水体后，在一般条件下氧化分解所消耗的氧的量，从而帮助判断其对水体环境的影响，比较符合实际发生的过程。

另一方面，无论生化需氧量还是化学需氧量，都不能代表完全氧化有机物质，都只是代表了一部分有机物质的氧化。例如重铬酸钾不能使直链烃和芳香烃等完全氧化，催化剂硫酸银对芳香烃无效，所测定的 COD 一般为理论值的 90%~95%。因此，对于难降解物质，经常采用总需氧量表示。总需氧量是在高温条件下，将水中有有机物完全氧化，所需要消耗的氧的量，以 TOD 表示，单位为 $\text{O}_2 \text{ mg/L}$ 。总需氧量可用仪器测量，迅速，自动化。

有毒物质的浓度，可以表示目标物质在水体中，或者在各种迁移和反应过程中的浓度，一般以 C 表示，单位为 mg/L 。但是，由于在反应过程中，可能产生各种各样的过渡性的中间产物，某些中间产物的毒性甚至比母体化合物还严重，分析鉴定非常复杂和困难。

在自然环境中，有毒物质往往经历复杂的迁移转化过程。以农药阿特拉津为例。阿特拉津是一种三氮杂苯衍生物，其学名是 2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三嗪。阿特拉津是应用最广的除草剂之一，量大面广。在自然环境中，例如土壤地下水或者地表水体中，阿特拉

津会通过扩散进行迁移；在含有机质的土壤中，发生物理或化学吸附进行迁移。在迁移过程中，阿特拉津可能发生水解和光解，产生中间产物。例如，在水体中光解半衰期为 335 天，而在土壤中半衰期为 12 天。但是，阿特拉津的吸附性比较差，容易渗透，可能导致深层土壤和地下水严重的污染。阿特拉津的降解途径主要是微生物降解，如图 1-2 所示。在微生物降解过程中，首先发生脱乙基和脱异丙基反应，用于微生物的生长；随后脱除胺基，用于微生物细胞质的合成。阿特拉津最后被分解为二氧化碳和氨。

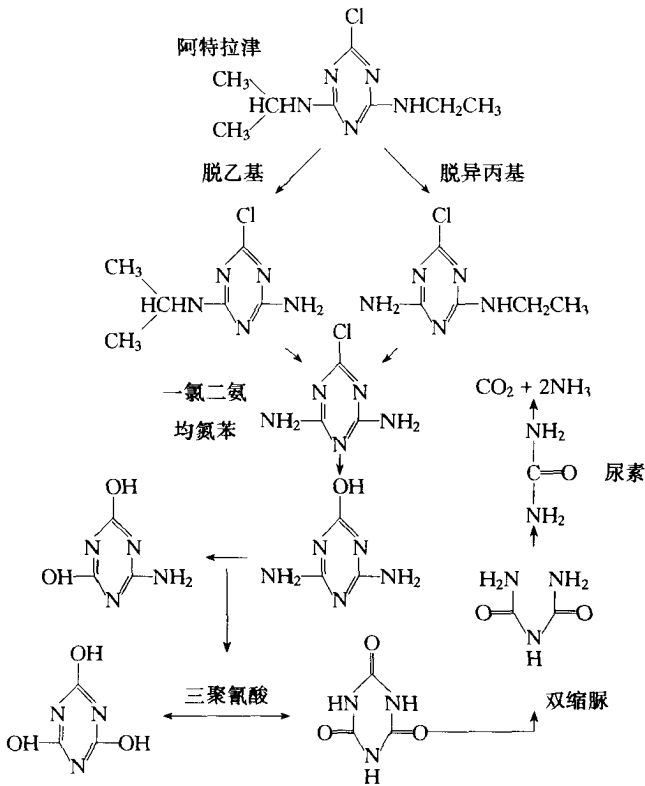


图 1-2 阿特拉津在自然界转化过程

阿特拉津及其中间产物对植物和水生动物具有明显的毒害作用。

采用纯物质浓度虽然能够表示该物质在环境介质中的浓度，但是并不能够显示其结构性质特征。

由此可见，目前常用的参数虽然能够定量地描述污染物质在环境中的数量、状态和过程，但是，还不足以描述污染物质迁移转化过程中的结构性质的变化，或者说描述了过程“量”的变化，而没有描述过程“质”的变化，即各种中间产物的产生速率和消失或降解速率。

在实际处理过程中，只有准确地掌握了污染物质及其中间产物的变化速率，才能够设计和建造高效和经济的反应器，只有及时辨别污染物进入环境后的迁移转化途径和可能的中间产物才能准确地评价污染物的风险并为环境管理提供依据。但是，从图 1-1 和图 1-2 可以看出，逐个测定苯甲酸或者阿特拉津分解过程所产生的各种中间产物的动力学速率系数的工作量是非常大的。对于更复杂的系统，或者某些关键的但是寿命极短转瞬即逝的自由基，准确地测定其速率系数几乎是不可能的。

现代化学结构理论的发展正在迅速改变这种状况。将传统环境参数与污染物质的结构定量地关联起来，已经不仅仅使我们能够了解污染物质在迁移转化过程的“质”的变化规律，包括分子的几何结构和量子结构，而且利用分子几何结构与量子结构的定量关系，使我们能够准确地预测污染物质在环境中的各种可能的行为。意义更为深远的是，不同领域的污染物质结构的定量模型正在通过系统的方法，按环境系统内在的逻辑关系，相互关联起来，定量地揭示污染物质在环境发生的一系列迁移转化的全貌。这方面的工作由于计算机技术的进步而正在得到综合和深入，并由于因特网络技术的发展而使研究成果和资源得到共享，使得环境科学和工程紧紧跟上信息时代的步伐。

参 考 文 献

- 1 Cook A.M. Biodegradation of s-triazine xenobiotics. *FEMS Microbial Rev.*, 1987, 46: 93~116
- 2 Cook A.M., Beilstein P., Grossenbacher H. and Huetter R. Ring cleavage and degradative pathway of cyanuric acid in bacteria. *Biochem. J.*, 1985, 231: 25~30
- 3 Erichson L.E. and Lee K.H. Degradation of atrazine and related s-triazines. *Crit. Rev.*

Environ Control, 1989, 19: 1~13

- 4 Nirmalakhandan N. and R E. Speece Structure activity relationships. Environ. Sci. Technol, 1988, 7: 607~615
- 5 Ogata Y., Tomizawa K and Yamashita Y. Photoinduced oxidation of benzoic acid with aqueous hydrogen peroxide. J. C. S Perkin II, 1980, 616~623
- 6 弓爱君, 叶常明. 除草剂阿特拉津的环境行为综述. 环境科学进展, 1997, 5 (2): 37~47

2 污染物结构

描述污染物质尤其是有机污染物质分子结构方面的参数已经达二百多个。笼统地分为三类：间接结构参数、分子几何结构方面的特征参数和电子构型方面的特征参数。常用的间接结构参数是以代表物质结构的某种性质作为基础，从而间接地表示物质的该方面的结构特点。最经常采用的是辛醇-水分配系数，用以表示物质的极性或者憎水性。几何结构参数包括分子的长度、体积、表面积、价键角度、立体空间结构等。分子的电子构型包括原子的种类、价键的类型、偶极矩、轨道构型、电子云密度、氢键、官能团等。

各种结构参数分别用于描述污染物在宏观、中观及微观层次上的分子结构，形成了基于经验的宏观性理论、基于污染物官能团性质的分子片理论、基于污染物几何构型的几何结构理论、基于污染物分子的价键和电子跃迁的量子理论等等。各种污染物结构理论之间，及其与传统的监测参数之间都具有内在的相互关系。在此基础上，综合性的专家系统正在日益受到重视。专家系统采用智能理论，综合性地描述结构理论与污染物质行为之间的关系，容易与计算机和网络技术结合，便于普及应用。

2.1 宏观结构参数——辛醇-水分配系数

在 20 世纪初，Meyer 和 Overton 发现有机物的油-水相分配系数能够比当时常用的溶解度更好地表示有机物的生物活性，更好地预示有机物穿过生物膜的行为。自此以后，大量的研究工作证明物质的油-水相分配系数能够描述污染物在环境中的分布和迁移特性，能够描述污染物质在生物体内的富集和累积，以及污染物质分子本身的聚合和卷曲特性等，是目前应用最广的宏观特性参数之一。

辛醇-水被认为是测定污染物质分配系数比较好的介质组合。一

是因为辛醇分子本身含有一个极性羟基和一个非极性的脂肪烃链，二是因为绝大部分有机物质都溶解于辛醇。辛醇-水分配系数被定义为化合物在该两种介质处于平衡状态时在两相中的浓度的比值，处于水相中的浓度作为分母。辛醇与水相互也有一定的溶解度，并不是绝对的互不相溶，辛醇在平衡时含有 27% 的水分。比较研究表明，辛醇-水相分配系数的确比其他系统的相分配系数能够更好地与其生物活性相关联。当然也有一些例外。

测定辛醇-水分配系数的方法有许多，传统上采用的是摇瓶法。摇瓶法是将被测物质直接加入到由辛醇和水组成的两相液体中，在恒定温度下，充分摇动混合，使之达到平衡状态，然后再进行分离，分别测定辛醇和水相中的被测物质的摩尔浓度，经过计算可以得到被测物质的分配系数，一般用 K_{OW} 或 P 表示，在实际应用中经常采用其对数形式 $\lg K_{OW}$ 或者 $\lg P$ 。典型污染物质的辛醇-水分配系数如表 2-1 所示。

表 2-1 典型污染物质的辛醇-水分配系数

污染物名称	$\lg K_{OW}$	污染物名称	$\lg K_{OW}$
甲醇	-0.66	苯	1.95
乙醇	-0.32	苯酚	1.46
乙酸	-0.17	2-氯苯酚	2.17
丁二酸	-0.61	3-氯苯酚	2.50
乙醚	1.03	五氯苯酚	4.16
三氯甲烷	1.90	2,5-二氯联苯	5.16
四氯化碳	2.73	3,5-三氯联苯	5.37
甲胺	-0.57	六氯联苯呔喃	8.00
DDT	5.98	萘	3.36
α -六六六	3.80	蒽	4.45
阿特拉津	2.35	菲	4.18
茚	2.85	芘	5.18
葡萄糖	0.41	1,4-二氯萘	4.66

根据化合物的相分配系数，通过差分可以计算出相应的取代基团或者官能团的特征分配系数，用 π 表示如下：

$$\pi = \lg P_{\text{衍生物}} - \lg P_{\text{母体}}$$

由表 2-2 可以看出， π 值并不是非常恒定的，尤其是对于多取代芳香烃化合物，官能团之间通过共轭和诱导而相互影响。

表 2-2 分子取代基的特征 π 值

母体分类	π 值			
	3-Cl	3-CH ₃	3 OH	3 NO ₂
苯类	0.71	0.56	-0.67	-0.28
苯酚类	1.04	0.56	-0.66	0.54
苯胺类	0.98	0.50	-0.73	0.47
苯甲酸类	0.83	0.52	-0.38	-0.05
硝基苯类	0.61	0.57	0.15	-0.36
苯乙酸类	0.68	0.49	-0.52	-0.01
苯氧基乙酸类	0.76	0.51	-0.49	0.11

目前，辛醇-水分配系数的应用非常广泛。大量研究表明，相分配系数小，则表明该物质在水中溶解度可能比较大，此时物质由于极性比较大而可能难于进入或者穿过类脂膜或者累积于脂肪中。如果相分配系数比较大，表明该物质脂溶性比较大，而水溶解性比较小，物质容易进入生物膜但是可能不容易出来。因此，两种极端情况都可能导致污染物质的生物活性降低。相比较而言，处于中间数值范围的化合物的生物活性比较高。

2.2 官能团参数

官能团是有机污染物质分子上一些起着特殊作用的基团，对污染物质的性质和反应活性具有关键性的影响。官能团参数是由 Hammett 1935 年从描述官能团对化学平衡和反应的影响而发展起来的。人们很早就认识到官能团对污染物质性质及其环境行为影响的规律性。例如，吸电性的官能团常常降低芳香烃的反应活性，而供电性的官能团常常能够增加芳香环的反应活性。不同类型的官能团，由于其吸引或者排斥电子云的能力不同，其对反应活性的影响程度各异。

2.2.1 Hammett 参数

Hammett 参数适用于芳香烃类型的污染物质。以苯甲酸作为基

准物质，设苯甲酸的离解平衡常数为 K_H ，含有取代官能团的苯甲酸的离解平衡常数为 K_X ，Hammett 参数定义如下：

$$\sigma = \lg K_X - \lg K_H$$

σ 为正值，说明官能团是吸电性的，例如对位硝基 ($-\text{NO}_2$) 的 σ 为 0.78，而供电性的官能团的 σ 值为负值，例如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 就属于供电性基团。这说明， σ 值与物质的某些基本结构特征例如反应中心的电子云密度等相关联。当苯甲酸的羟基 $\text{O}-\text{H}$ 键电子云密度减小时，苯甲酸离解程度就相应降低，离解平衡常数减小， σ 值增加，变为正值。典型官能团的 σ 值见表 2-3。

表 2-3 典型官能团的 σ 值

官能团	间位 σ	对位 σ	官能团	间位 σ	对位 σ
Br	0.39	0.23	SOCH_3	0.52	0.49
Cl	0.37	0.23	SO_2CH_3	0.60	0.72
F	0.34	0.06	SCH_3	0.15	0.00
SF_3	0.70	0.80	$\text{C}\equiv\text{CH}$	0.21	0.23
SF_5	0.61	0.68	$\text{CH}=\text{CH}_2$	0.06	-0.04
I	0.35	0.18	COCH_3	0.38	0.50
NO_2	0.71	0.78	COOCH_3	0.36	0.45
N_3	0.37	0.08	NHCOCH_3	0.21	0.00
H	0.00	0.00	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0.16	-0.83
OH	0.12	-0.37	环丙基	-0.07	-0.21
NH_2	-0.16	-0.66	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0.04	-0.15
SO_2NH_2	0.53	0.60	$\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$	0.66	0.84
CF_3	0.43	0.54	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0.10	-0.20
OCF_3	0.38	0.35	C_6H_5	0.06	-0.01
SO_2CF_3	0.86	0.96	$\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	0.32	0.39
CN	0.56	0.66	OC_6H_5	0.25	-0.03
CHO	0.35	0.42	NHC_6H_5	-0.02	-0.56
CONH_2	0.28	0.36	COC_6H_5	0.34	0.43
CH_3	-0.07	-0.17	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	-0.08	-0.09
NHCONH_2	-0.03	-0.24	$\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	0.14	0.16
OCH_3	0.12	-0.27	$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	0.03	-0.07

来源：Hansch and Leo, 1995

Hammett 参数与反应速率系数的关系经常表示为以下方程，称为 Hammett 方程：

$$\lg k_X = P\sigma + \lg k_H$$

其中， k_X 是含有官能团的化合物的反应速率系数，而 k_H 是相应母体化合物的反应速率系数。 P 代表反应过程对官能团的敏感程度，称为敏感系数。

最初，Hammett 的官能团理论是用于芳香环上的反应。但后来的研究表明，当反应中心与共轭的芳香环隔离时，例如， $X-C_6H_4CH_2Q$ ， Q 是反应中心，该理论也同样适用。

目前，成千上万的化合物的 Hammett 系数已经被建立起来，Hammett 理论也经过了各种修改和扩展，但是，Hammett 系数仍然保留其最初的定义。这是因为直至目前，对于 Hammett 系数本身所包含的许多因素，包括氢键和极化效应等，仍然不能进行准确的定量。因此，传统的 Hammett 理论只适用于间位和对位取代，而不适用于邻位取代结构。因为在邻位取代结构中，存在着显著的空间效应或者位阻效应。当反应中存在着氢键效应时，例如，对 OH 或者 NH_2 ，Hammett 理论的应用也可能产生明显的偏差。

Hammett 系数具有加和性。当苯环上有 2 个以上取代基，而且不存在相互作用时，取代基的 Hammett 系数可以简单地加和，以获得总的 Hammett 系数，例如，苯环 3 位上的 $-Cl$ 和 5 位上的 $-Cl$ 。然而，当基团之间存在相互作用时，这种关系就不存在，例如，苯环 3 位上的 $-CH_3$ ，5 位上的 $-N(CH_3)_2$ 加和值是 -0.9 ，而实测值是 -0.3 。

因此，在利用 Hammett 理论研究不同类型的官能团对污染物质的性质和其环境行为的影响时，如果反应系数与官能团的 Hammett 系数成直线关系，可以断定不同类型官能团的影响程度，或者从已有的官能团的影响来预测未知官能团的影响。另一方面，如果直线关系不存在，说明存在着其他可能的新的反应机理，或者多步骤反应中的控制性步骤改变了。

2.2.2 Taft 参数

Hammett 参数只适用于含有不饱和价键的共轭分子，不适用于饱和价键的污染物分子。在饱和价键化合物中，官能团对于反应的影

响主要是通过诱导效应来实现的。具体地说，诱导效应可以分为通过价键实现的静电诱导和通过相邻空间实现的空间诱导效应。但是，在实际应用中，很难将两者严格地分开。

因此， ρ_{Taft} 定义了相应的系数代表静电诱导效应，称为 Taft 系数，以乙酸酯为基准物质。

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left[\lg \left(\frac{k_X}{k_H} \right)_B - \lg \left(\frac{k_X}{k_H} \right)_A \right]$$

其中， k_X 是乙酸酯 ($X\text{-CH}_2\text{COOR}$, R 是甲基 Me 或乙基 Et) 的水解速率常数， k_H 是乙酸的水解速率常数 ($X = H$)。下标 A 和 B 分别代表酸性和碱性条件。如图 2-1 所示，在酸性条件下，比值 $(k_X/k_H)_A$ 主要取决于空间立体效应，而不是电子效应；在碱性条件下，同时存在空间效应和电子效应，主要是通过饱和价键传导的诱导效应。因此，两者相减，可以认为只剩下诱导效应。系数 $\frac{1}{2.48}$ 仅仅是为了使 Taft 系数与 Hammett 系数具有相同的数量级。

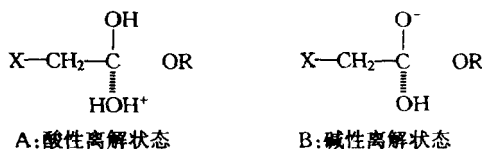


图 2-1 乙酸酯的分解过程

考虑到价键的共轭效应和诱导效应在反应中的作用不同，有必要将两者区分开来，因此：

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R$$

其中， σ_I 和 σ_R 分别代表诱导效应和共轭效应。

Hammett 方程 (包括 Taft 理论) 已经被广泛用于化学和生物反应过程，有数千个成功的例子。目前，Hammett 方程所隐含的机理正在量子化学层次得到广泛的研究，向更深层次发展。

2.3 分子几何结构参数——分子连接指数

分子连接指数是目前已知的对有机分子结构进行数字化表达的最

简单和实用的方式。分子连接指数最早是由 Randic 于 1975 年提出的，随后由 Kier 和 Hall 以及其他许多人进一步发展起来，形成了一个比较完整的系统。这种理论认为分子中各个原子之间特定的连接结构包含着分子的化学性质和生物反应活性方面的各种信息。

化合物的结构包含总的原子数目，原子的种类，原子之间的连接方式，价键类型和分子空间结构构型。这些信息构成了一个分子的基本特征。将这些信息数字化，就可以对分子结构信息进行方便的分类、储存和分析加工等。

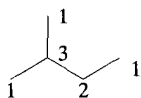


图 2-2 异戊烷分子
指数的标定

2.3.1 一级连接指数

以异戊烷分子为例，原子之间由共价键连接，分子的性质主要由分子骨架决定。由于碳与氢原子之间的连接最常见，而且氢原子的个数并不是独立的，取决于碳的共价程度，为简单起见，免去氢原子，得到异戊烷分子的骨架结构如图 2-2 所示。

在每一个碳原子上方，用数字标出该原子周围相邻原子的数目。因此，分子中各个碳原子的连接顺序可以用以下数字组合表示：

$$(1, 3), (1, 3), (3, 2), (2, 1)$$

将以上每组数字进行乘积、倒数和开平方计算，然后加和在一起就得到了能够代表异戊烷分子的特征数值，称为异戊烷的“分子连接指数”。

$$\begin{aligned} \text{指数} &= (1 \times 3)^{-\frac{1}{2}} + (1 \times 3)^{-\frac{1}{2}} + (3 \times 2)^{-\frac{1}{2}} + (2 \times 1)^{-\frac{1}{2}} \\ &= 0.577 + 0.577 + 0.408 + 0.707 \\ &= 2.269 \end{aligned}$$

为通用起见，用 δ 表示分子骨架上的任何一个原子与周围相邻原子的连接特征，用 $(\delta_i \delta_j)^{-\frac{1}{2}}$ 表示一对原子的特征连接指数。整个分子的连接指数，依据原子之间的连接顺序，用以下方程进行计算，结果用 X 表示：

$${}^1X = \sum (\delta_i \delta_j)^{-\frac{1}{2}}$$

由于这种计算是依据原子与原子的成对连接，含有一个饱和价键，所得到的分子连接指数代表了分子最基本的连接方式，称为一级连接指数，表示为 1X 。

显然，一级连接指数过于简单，尚不能够包含分子的更加复杂的连接信息，例如价键夹角、三维结构等。

2.3.2 二级连接指数

二级连接指数描述三个相邻原子之间的连接特征。按照这个原则，异戊烷可以被拆分以下 4 个分子片段，如图 2-3 所示。

每一个含有三个相邻原子的片段的指数值为 $(\delta_i \delta_j \delta_k)^{-\frac{1}{2}}$ ，因此，异戊烷分子的二级连接指数为：

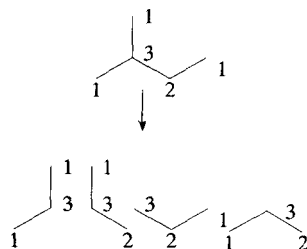


图 2-3 异戊烷的分子片段

$$\begin{aligned} {}^2X &= \sum (\delta_i \delta_j \delta_k)^{-\frac{1}{2}} \\ &= (1 \times 3 \times 1)^{-\frac{1}{2}} + (1 \times 3 \times 2)^{-\frac{1}{2}} + (1 \times 3 \times 2)^{-\frac{1}{2}} + (3 \times 2 \times 1)^{-\frac{1}{2}} \\ &= 0.577 + 0.408 + 0.408 + 0.408 \\ &= 1.801 \end{aligned}$$

显然，二级连接指数含有异戊烷分子的立体结构方面的信息。

2.3.3 高级连接指数

根据以上原理，可以得到更高级别的分子连接指数。当三个以上的原子连接形成分子时，能够组合形成多样性的结构，包括直链状、星状、星-链组合状和环状等，如图 2-4 所示。

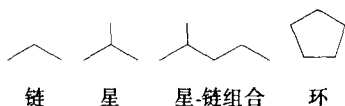


图 2-4 分子连接结构分类

根据含有“ m ”个价键或者说含有“ $m+1$ ”个原子的分子片段计算得出的分子连接指数称为“ m ”级连接指数，用 mX 表示。

具体地， mX_p 表示直链结构连接指数， mX_c 表示星状结构连接指数， ${}^mX_{pc}$ 表示星-链结构组合的连接指数， mX_r 表示环状结构连接指数。因此，高级连接指数能够比较充分地描述分子结构的复杂性和多

样性。

如果仅仅从单个原子出发，而不考虑原子之间的连接，可以得到“0”级连接指数：

$${}^0X = \sum(\delta)^{-\frac{1}{2}}$$

“0”级指数仅仅反映了原子在分子中的连接程度，但是没有考虑连接顺序。

以上的分子连接指数只考虑了原子之间的连接顺序和分子的空间结构，没有考虑价键的性质，因此，又称为简单连接指数。

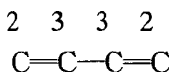
2.3.4 价键连接指数

在分子结构中，连接原子之间的价键的种类对分子的性质具有关键性的影响。考虑了价键特征的分子连接指数称为价键连接指数。

(1) 不饱和价键 对于不饱和化合物，不饱和价键按实际的价键数目计算，例如，双键按 2 个价键计算。一般原子的价键连接特征值为：

$$\delta^v = z^v - h$$

其中， z^v 是一个原子中参与形成价键的电子的数目， h 是所免去的氢原子的数目。价键连接指数用 X^v 表示。以丁烯为例，丁烯表示如下：



丁烯的一级价键连接指数为：

$$\begin{aligned} {}^1X^v &= (2 \times 3)^{-\frac{1}{2}} + (3 \times 3)^{-\frac{1}{2}} + (3 \times 2)^{-\frac{1}{2}} \\ &= 0.408 + 0.333 + 0.408 \\ &= 1.149 \end{aligned}$$

而丁烯的简单一级连接指数为：

$$\begin{aligned} {}^1X &= (1 \times 2)^{-\frac{1}{2}} + (2 \times 2)^{-\frac{1}{2}} + (2 \times 1)^{-\frac{1}{2}} \\ &= 0.707 + 0.500 + 0.707 \\ &= 1.914 \end{aligned}$$

显然，价键连接指数将化合物的不饱和程度方面的信息也包括了进

来，比简单连接指数更合理。对于饱和烷烃，两者是相等的。

(2) 杂原子化合物 杂原子例如 O、N、Cl 等是各种有机化合物，尤其是各种难降解有机物的关键组分。杂原子对污染物性质的影响不仅仅包括饱和键、不饱和键，还经常包括孤对电子。例如，在脂肪醇化合物 R—OH 分子中，氧原子具有一个与碳原子形成的饱和键，具有 4 个孤对电子 (2 对) 其价键特征值可以根据以下公式计算得出：

$$\delta^v = z^v - h = 6 - 1 = 5$$

其他杂原子的价键特征值可以用类似的方法得出，如表 2-4 所示。

表 2-4 杂原子的价键类型和特征值

原子	杂轨道	H 原子数目	与相邻原子的 δ	价键电子数目	π 电子数目	孤对电子数目	δ^v
C	sp ³	3	1	4	0	0	1
		2	2	4	0	0	2
		1	3	4	0	0	3
		0	4	4	0	0	4
	sp ²	2	1	4	1	0	2
		1	2	4	1	0	3
		0	3	4	1	0	4
	sp	1	1	4	2	0	3
0		2	4	2	0	4	
N	sp ³	2	1	5	0	2	3
		1	2	5	0	2	4
		0	3	5	0	2	5
	sp ²	1	1	5	1	2	4
		0	2	5	1	2	5
		0	1	5	2	2	5
O	sp ³	1	1	6	0	4	5
		0	2	6	0	4	6
	sp ²	0	1	6	1	4	6
F ^b		0	1	7			7

注：1 不包括 CH₄、NH₃、H₂O 和 FH；

2. F 原子的高价键特征值是由其强烈的吸电性决定的。

除了原子的价键电子之外，原子的其他内核电子在许多反应中也是非常重要的，发挥着直接和间接的作用，例如影响电子亲和性和分