

氯代苯盐水溶液中盐效应常数的 定量结构性质相关研究

多杰扎西¹, 吴启勋²

(1. 青海师范大学民族师范学院, 青海 西宁 810008;

2. 青海民族学院化学系, 青海 西宁 810007)

摘要: 基于量子化学和分子拓扑理论探讨了氯代苯盐水溶液中盐效应常数 k_s 与氯代苯和盐结构之间的定量关系, 给出了新的模型方程, 它能表征定量结构关系。计算了氯代苯盐水溶液盐效应常数 k_s 的值, 并与各种理论值进行了比较, 证实了新模型的计算值更接近实验值。

关键词: 盐效应; 量子化学参数; 拓扑指数; 氯代苯; 定量结构-性质相关 (QSPR)

中图分类号: O646.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)03-0019-05

定量结构-性质/活性相关 (QSPR/QSAR) 是目前化学及其相近学科如环境化学、药物化学、生物化学等领域里相当活跃的前沿研究领域^[1-3]。例如, 针对卤代苯等卤代芳烃都是有毒有害的环境污染物, 能对生物产生致癌或致变作用, 有学者研究并建立了卤代芳烃结构与水生生物的急性毒性之间的定量结构-性质/活性相关模型^[4]。但这类研究忽视了非电解质卤代芳烃在环境水体中的溶解作用。实际上天然水系也是一种分散体系, 其中有许多无机离子, 尤其是对含无机盐类较多的盐湖、海洋等环境水体, 非电解质卤代芳烃在盐水溶液中的溶解作用, 即盐对非电解质溶解度的影响(统称盐效应)较大, 是不能忽视的, 已引起有关学者的重视^[5]。这种盐效应的大小可用盐效应常数 k_s 来描述。鉴于盐效应的重要性, 而在实际应用中, 由于盐效应常数 k_s 实验测定的困难和卤代芳烃数量巨大, 寻找新的理论预测方法这对于了解评价卤代芳烃的生态风险更具有实际意义。已有学者采用拓扑理论预测盐效应常数

k_s ^[6]。我们则采用量子化学与拓扑理论相结合的方法, 通过建立氯代苯在盐水溶液中盐效应常数的定量结构-性质相关模型来对其进行预测, 获得了满意的结果。

1 理论与方法

1.1 理论

根据非电解质溶液理论^[7], 在盐、水、非电解质的三元体系中, 其盐效应主要取决于离子与水分子间和离子与非电解质间的各种相互作用力, 包括静电力、色散力、以及氢键等。而这些作用力与非电解质分子和离子的性质, 包括分子、离子的电子结构性质和大小、形状等几何性质有关。因此, 可以用量子化学方法计算出的描述非电解质电子结构性质方面的参数和反映无机盐结构的键参数拓扑指数, 通过与盐效应常数 k_s 的相关分析, 建立定量构效关系来理论预测盐效应常数 k_s 。采用量子化学与拓扑理

收稿日期: 2007-03-14

基金项目: 教育部重点科研资助项目(2005167)

作者简介: 多杰扎西(1964-), 男, 藏族, 青海省化隆人, 副教授, 中国科技大学在读研究生。

论相结合的方法研究预测盐效应常数 k_s 还未见报道, 本文试图在这方面作一些尝试。

1.2 方 法

1.2.1 量子化学参数的计算

用 Chem3D 6.0 软件编写非电解质氯代苯分子结构输入文件^[8], 采用 MOPAC 7.0 软件^[9], 选择其中的 AMI 半经验算法进行分子结构优化, 计算出所需的各个量子化学结构参数。分子的总能量 TE (电子伏特 eV)、偶极矩 μ (Debye)、分子最高占据轨道能量 E_{HOMO} (电子伏

特 eV)、分子最低未占据轨道能量 E_{LUMO} (电子伏特 eV) 以及分子电离势 I (电子伏特 eV)。这些量子化学参数, 物理意义是明确的。例如 TE 是反映分子总能量的参数, TE 负值越大, 反应活性越高; E_{HOMO} 与分子电离势相关, 可以作为分子给出电子能力的量度, E_{HOMO} 越大, 这一轨道中的电子越稳定, 该分子给电子的能力越小; E_{LUMO} 与分子对电子的亲合力相关, 其负值越大, 则表示电子进入该轨道后体系能量降低得越多, 即分子接受电子的能力越强。几种非电解质氯代苯的量子化学参数的计算值见表 1。

表 1 氯代苯的量子化学参数和无机盐的键参数拓扑指数及盐效应常数 k_s
Table 1 Quantum chemical parameters of chlorobenzene, bonding parameter topological index of inorganic salts and their salt effect constants

NO	非电解质盐 水体系	量子化学结构参数					键参数拓扑指数		实验值 k_s
		$-TE$	μ	E_{HOMO}	E_{LUMO}	I	E_{H+}	E_{H-}	
1	CB NaCl	1 210.30	1.404 2	9.561 80	-0.033 562	4 349.54	0 108.58	0.219 49	0.198
2	CB KCl	1 210.30	1.404 2	9.561 80	-0.033 562	4 349.54	0 080.25	0.225 22	0.176
3	CB CaCl ₂	1 210.30	1.404 2	9.561 80	-0.033 562	4 349.54	0 175.44	0.366 30	9.286
4	O- DCB NaCl	1 570.50	1.970 5	9.602 40	0.142 224	5 605.05	0 108.58	0.219 49	0.247
5	O- DCB KCl	1 570.50	1.970 5	9.602 40	0.142 224	5 605.05	0 080.25	0.225 22	0.207
6	O- DCB CaCl ₂	1 570.50	1.970 5	9.602 40	0.142 224	5 605.05	0 175.44	0.366 30	0.357
7	m- DCB NaCl	1 570.54	1.233 6	9.681 82	0.157 822	5 545.93	0 108.58	0.219 49	0.226
8	m- DCB NaF	1 570.54	1.233 6	9.681 82	0.157 822	5 545.93	0 151.06	0.354 61	0.333
9	m- DCB NaBr	1 570.54	1.233 6	9.681 82	0.157 822	5 545.93	0 090.42	0.175 90	0.200
10	m- DCB KCl	157 0.54	1.233 6	9.681 82	0.157 822	5 545.93	0 080.52	0.225 22	0.201
11	m- DCB KBr	1 570.54	1.233 6	9.681 82	0.157 822	5 545.93	0 067.29	0.177 10	0.144
12	m- DCB CaCl ₂	1 570.54	1.233 6	9.681 82	0.157 822	5 545.93	0 175.44	0.366 30	0.351
13	P- DCB NaCl	1 570.55	0.000 6	9.523 55	0.215 973	5 533.57	0 108.58	0.219 49	0.240
14	P- DCB NaF	1 570.55	0.000 6	9.523 55	0.215 973	5 533.57	0.151 06	0.354 61	0.324
15	P- DCB NaBr	1 570.55	0.000 6	9.523 55	0.215 973	5 533.57	0 090.42	0.175 90	0.201
16	P- DCB KCl	1 570.55	0.000 6	9.523 55	0.215 973	5 533.57	0.080 52	0.225 22	0.192
17	P- DCB KF	1 570.55	0.000 6	9.523 55	0.215 973	5 533.57	0 110.64	0.396 36	0.316
18	P- DCB KBr	1 570.55	0.000 6	9.523 55	0.215 973	5 533.57	0 067.29	0.177 10	0.173
19	P- DCB CaCl ₂	1 570.55	0.000 6	9.523 55	0.215 973	5 533.57	0.175 44	0.366 30	0.344
20	TCB NaCl	1 930.70	1.026 3	9.622 62	0.469 033	6 878.87	0 108.58	0.219 49	0.250
21	TCB KCl	1 930.70	1.026 3	9.622 62	0.469 033	6 878.87	0 080.25	0.225 22	0.239
22	TCB CaCl ₂	1 930.70	1.026 3	9.622 62	0.469 033	6 878.87	0 175.44	0.366 30	0.349

1.2.2 键参数拓扑指数的计算

分子拓扑指数用于无机化合物的研究是近几年的事。我们曾定义过一种键参数拓扑指数并取得了一些有意义的结果^[10-11]。这里为了充分反映无机盐分子 MX_n 电子结构和几何结构的特点, 定义一种新键参数拓扑指数 $E_{H\pm}$ 如

下:

$$E_{H\pm} = \sum_i \frac{1}{(1+R) \sqrt{n_M n_X}}$$
$$= \sum_i \frac{1}{(1+r_X \pm r_M) \sqrt{n_M n_X}} \tag{1}$$

这里 R 是无机盐阴离子 X 的半径 r_X 、阳离子 M

的半径 r_M 的和或差, n_M 、 n_x 是无机盐阳离子 M 、阴离子 X 电子结构的最高主量子数(可视为阳、阴离子的点价, 无量纲), i 是对无机盐分子结构中的边数(化学键)求和。该定义式仍包含有点价平方根的倒数因子, 与有机分子拓扑指数在概念上是一致的。取阴、阳离子的半径的和或差, 与分子连接性拓扑指数中的 1 阶、2 阶指数概念相当。为了使键参数拓扑指数也是一个无量纲数, 这里阴、阳离子的半径取相对值, 作为一种简化, 以离子半径等于 1.00×10^{-10} m 的 Nd 离子半径为基准, 这样具体计算时, 用无机盐阴、阳离子的半径数值直接加减即可, 但又作到无量纲。例如求 KF 的键参数拓扑指数, 已知 $n_K=3$, $n_F=2$, $r_K=1.33$, $r_F=1.36$, 将这些已知数据代入到(1)式即可求得 $E_{H+}=0.11064$, $E_{H-}=0.39636$ 。一些无机盐的键参数拓扑指数计算值见表 1。

2 定量构效关系的建立

取氯代苯(CB)、1, 2-二氯代苯(O-DCB)、1, 3-二氯代苯(m-DCB)、1, 4-二氯代苯(P-DCB)、1, 2, 4-三氯代苯(TCB)在 NaF、NaCl、NaBr、KF、KCl、KBr、CaCl₂ 等无机盐中实验测定的盐效应常数 k_s (数据见表 1) 作因变量^[12], 5 个量子化学结构参数和 2 个键参数拓扑指数作自变量(数据见表 1), 采用 SPSS 11.0 统计软件, 通过多元线性逐步回归分析, 结果如下:

$$k_s=0.023+0.106E_{UMO}+0.815E_{H+}+0.432E_{H-} \quad (R=0.975, F=117.134, S=0.0162, n=22) \tag{2}$$

$$k_s=-0.087+8.236 \times 10^{-5}TE+0.794E_{H+}+0.443E_{H-} \quad (R=0.980, F=142.43, S=0.0147, n=22) \tag{3}$$

上述两式中, R 是相关系数, F 为 Ficher 检验值, S 为标准误差, n 为参与回归的样本容量。

3 结果讨论

3.1 定量构效关系模型的检验

从多元统计分析的角度来看, 上述两式的

Ficher 检验值(117.134 和 142.43)远超过其临界值($F_{3,18}^{0.01}=5.09$), 即是说, 在 99% 的置信水平上两式高度显着, 多元线性逐步回归分析建立的模型(方程)是有意义的。而且相关系数 R 高, 标准误差小, 说明盐效应常数 k_s 与分子总能量或最低空轨道能量以及键参数拓扑指数有良好的相关性。再者, 上述两式的回归系数全部通过了 t 检验(2 式各系数的 t 值依次为 1.736, 4.132, 4.530, 4.850; 3 式各系数的 t 值依次为 -3.056, 4.928, 4.851, 5.475, $\alpha=0.05$), 这说明上述两式的回归系数不可能同时为零, 建立的方程是有效的。

3.2 模型计算值与文献值的比较

上述两式中以(3)式相关系数 R 最高, 标准误差最小。以该式计算的结果与文献类似的理论研究工作结果, 主要有 Delye-MacAulay 理论(DMT)、Conway-Desnoyers-Smith 理论(CDST)、定标粒子理论(SPT)、改进的内压力理论(XIPT)以及拓扑理论(TPT)等, 比较结果见表 2。从表 2 可以看出, 无论是从最大偏差和总偏差, 还是从平均偏差来看, 本文的方法较前人的方法都小, 更接近实验值, 准确性高, 说明新方法是可靠的。

3.3 定量构效关系模型的预测功能

模型稳定性是模型具有良好预测能力的前提。从模型拟合后得到的残差(即偏差)分析上看, 参见表 2, 残差值以零为中心, 基本呈正态分布。说明所建立的模型方程满足回归分析的基本假设, 所选的量子化学结构参数和键参数拓扑指数变量是相互独立的, 因而模型方程是稳定的。为了进一步说明模型的稳定性, 我们还采用交互检验(cross-validation)法中的 L00 (leave-one-out)程序, 即依次按照“抽出一个样本, 余下样本建模, 预测抽出样本, 放回抽出样本”的顺序对原样本集进行操作, 直到所有的样本都被抽出一次并进行预测时为止。完成 L00 交互检验后, 通过最小二乘法计算 n 次抽出样本的因变量的预测值与原样本的实验值之间的相关系数 q 和均方根误差 RMS 等统计量来评价模型稳定性。以(3)式为依据, L00 的结果为

表 2 本文计算值与文献值^[6,12] 的比较

Table 2 Comparison of the calculated results of this paper with literature

No	非电解质 盐水体系	实验值 k_s	本文计算值		文献计算值					
			计算值	偏差	TPT	DMT	CDST	SPT	IPT	XIPT
1	CB NaCl	0.198	0.196	-0.002	0.197	0.236	0.170	0.220	0.483	0.131
2	CB KCl	0.176	0.176	0.000	0.169	0.192	0.161	0.157	0.358	0.142
3	CB CaCl ₂	0.286	0.314	0.028	0.317	0.757	0.378	0.060	1.327	0.499
4	O-DCB NaCl	0.247	0.226	-0.021	0.217	0.246	0.176	0.218	0.538	0.196
5	O-DCB KCl	0.207	0.206	-0.001	0.190	0.200	0.167	0.150	0.396	0.154
6	O-DCBCaCl ₂	0.357	0.344	-0.013	0.338	0.790	0.349	0.035	1.690	0.610
7	m-DCB NaCl	0.226	0.226	0.000	0.224	0.267	0.181	0.220	0.542	0.197
8	m-DCB NaF	0.333	0.319	-0.014	0.327	0.298	0.189	0.201	0.859	0.283
9	m-DCB NaBr	0.200	0.192	-0.008	0.191	0.261	0.179	0.150	0.452	0.169
10	m-DCB KCl	0.201	0.206	0.005	0.197	0.217	0.172	0.152	0.402	0.156
11	m-DCB KBr	0.144	0.174	0.030	0.185	0.211	0.170	0.127	0.382	0.151
12	m-DCBCaCl ₂	0.351	0.344	-0.007	0.345	0.856	0.407	0.037	1.480	0.547
13	P-DCB NaCl	0.240	0.226	-0.014	0.222	0.278	0.184	0.224	0.542	0.197
14	P-DCB NaF	0.324	0.319	-0.005	0.324	0.309	0.192	0.200	0.859	0.288
15	P-DCB NaBr	0.201	0.192	-0.009	0.189	0.271	0.182	0.168	0.452	0.169
16	P-DCB KCl	0.192	0.206	0.014	0.195	0.255	0.176	0.156	0.402	0.156
17	P-DCB KF	0.316	0.306	-0.010	0.325	0.257	0.184	0.325	0.681	0.248
18	P-DCB KBr	0.173	0.174	0.001	0.182	0.219	0.174	0.125	0.382	0.151
19	P-DCBCaCl ₂	0.344	0.344	0.000	0.343	0.887	0.416	0.044	1.490	0.547
20	TCB NaCl	0.250	0.255	0.005	0.245	0.290	0.191	0.216	0.591	0.212
21	TCB KCl	0.239	0.235	-0.004	0.217	0.236	0.183	0.144	0.437	0.167
22	TCB CaCl ₂	0.349	0.374	0.025	0.365	0.930	0.436	0.011	1.622	0.585
	总偏差			0.234	0.310	3.180	1.234	2.238	10.628	1.747
	平均偏差			0.011	0.014	0.145	0.056	0.102	0.483	0.079

$q=0.971$, $RMS=0.0162$, 即相关系数比原(3)式略低, 偏差略高, 但仍是较理想的结果。因此定量构效关系模型是稳定的, 可以用于未测定的氯代苯盐水中盐效应常数 k_s 的预测。例如可以预测未在拟合集的 m-DCB 在 KF 水溶液中的 k_s 值为 0.306, 作为预测推广, 对于由含氧酸根离子组成的无机盐, 如 Na_2SO_4 , 酸根离子半径可采用该酸根离子组成元素离子半径的平均值来估计, 而阳离子 M 、阴离子 X 电子结构的最高主量子数乘积项可采用该盐组成元素所在周期的平均值来代替。据此, 根据(3)式, 可预测 m-DCB 在 Na_2SO_4 水溶液中的 k_s 值为 0.639, 已知其实验值为 0.633, 可见预测值相当接近实验值, 预测是可靠的。而其它理论, 例如改进的内压力理论 (XIPT) 预测 m-DCB 在 Na_2SO_4 水溶液中的 k_s 值为 0.720, 与实验值相

比, 偏差更大一些。

3.4 盐效应常数 k_s 的影响因素分析

在盐、水、非电解质的三元体系中, 若盐水溶液相同, 非电解质分子的总能量 TE 越大(越负), 即该分子反应活性越高, 自然 k_s 越大(参见表 1); 或者分子最低未占据轨道能量 E_{LUMO} 越大(越负), 即表示电子进入该轨道后体系能量降低得越多, 即分子接受电子的能力越强, 自然 k_s 也越大(参见表 1)。若非电解质相同, 盐的键参数拓扑指数 E_{H+} 、 E_{H-} 越大, 则 k_s 也愈大(参见表 1)。对于非同类盐水溶液和不同的非电解质, 可通过 TE 或 E_{LUMO} 和 E_{H+} 、 E_{H-} 的综合效应来考虑 k_s 值的大小。关于盐效应常数 k_s 几个影响因素重要程度的分析则可以从标准回归系数的比较中得出。(2) 式

系数依次为 0.215(E_{LUMO})、0.474(E_{H+})、0.508(E_{H-}); (3) 式标准回归系数依次为 0.234(TE)、0.462(E_{H+})、0.522(E_{H-})。可见, 在盐效应常数 k_s 的几个影响因素中, 键参数拓扑指数比量子化学参数影响大, 其中键参数拓扑指数 E_{H-} 影响最大。总之, 式(2)、(3)很好地揭示了 k_s 与三元体系中盐和非电解质结构之间的定量关系与递变规律。

4 结 论

采用量子化学与拓扑理论相结合的方法, 建立了氯代苯在盐水溶液中盐效应常数的定量结构—性质相关模型。该模型具有参数易得、计算简便、物理意义清楚等优点。经检验, 模型方程描述的盐效应常数与量子化学和键参数拓扑指数的相关关系是显著的。模型计算结果与现有理论方法相比, 更接近实验值。模型稳定, 可用于氯代苯盐水溶液中盐效应常数的预测。

参考文献:

[1] Chen JW, Peijnenburg WJGM and Quan X, et al. Is it possible to develop a QSPR model for direct photolysis half lives of PAHs under irradiation of sunlight [J]. *Environmental Pollution*, 2001

(114): 137—143.
[2] Niu JF, Chen JW and Yu G, et al. Quantitative structure—property relationships on direct photolysis of PCDD/Fs on surfaces of fly ash [J]. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 2004(15): 265—277.
[3] Liu Y, Chen J N, Zhao J S, et al. Three-dimensional quantitative structure activity relationship (3D-QSAR) analysis for in vitro toxicity of chlorophenols to HepG2 cells [J]. *Chemosphere*, 2005, 60 (6): 791—795.
[4] 秦正龙. 卤代芳烃对水生生物急性毒性的定量构效关系研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(1): 50—53.
[5] 王卫东, 张建根. 苯和甲苯在盐水溶液中活度系数及其盐效应的研究 [J]. *盐湖研究*, 2006 14 (2): 52—55.
[6] 谢爱理, 余训民. 关于氯代苯在盐水溶液中的活度系数的研究 [J]. *上饶师范学院学报*, 20(6): 44—47.
[7] Z. Q. Huang. *Introduction of Electrolyte Solution Theory* (2nd Edn) [M]. Beijing: Science Press, 1983. 151.
[8] CambridgeSoft. *CS Chem3D 5.0 for Windows and Macintosh: User's Manual* [M]. Cambridge, MA, 1999.
[9] Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods (II) Application [J]. *J Comp Chem*, 1989(10): 221—264.
[10] 吴启勋, 祁正兴. 镧系元素的键参数拓扑指数及其应用 [J]. *化学通报*, 1998(4): 44—46.
[11] 杨林. 键参数拓扑指数与镧系元素物性的多元分析 [J]. *计算机与应用化学*, 2002, 19(4): 462—464.
[12] 李万杰. 关于苯及其衍生物在盐水溶液中的活度系数的研究 [J]. *化学学报*, 1999(57): 446—452.

A QSPR Study on Salt Effect Constant of Chlorobenzene System in Aqueous Salt Solution

DUOJIE Zha-xi¹, WU Qi-xun²

- (1. *Nationality Teachers' College of Qinghai Normal University, Xining, 810008, China;*
2. *Department of Chemistry, Qinghai Nationalities College, Xining, 810007, China*)

Abstract: An approach based on quantum chemistry and the molecular topology theory was used to investigate the quantitative relationship between salt effect constants of chlorobenzene system in aqueous salt solution and the salt structure. A new model was given out which could be used to characterize the structure-property relationship. The salt effect constants of chlorobenzene system in aqueous salt solution were calculated and compared with various theoretical values. It is proven that the calculated values of the new model coincide better with the experimental values.

Key words: Salt effect; Quantum chemical parameters; Topology index; Chlorobenzene; Quantitive structure-property relationship (QSPR)