

多溴联苯醚定量结构-性质关系的分子表面静电势应用研究

许惠英¹, 张建英^{2*}, 王艳花¹, 李立¹

(1. 浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州 310015; 2. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310028)

摘要: 对持久性有机污染物多溴联苯醚(PBDEs) 209 个分子进行 HF/6-31G* 水平上的结构优化, 并在优化结构基础上进行了分子静电势及其导出参数的计算. 应用多元线性回归方法对 PBDEs 的色谱保留时间(RRT)、正辛醇/空气分配系数($\lg K_{OA}$)和 298 K 超冷流体蒸气压($\lg p_L$) 3 种理化性质与分子结构参数进行了关联. 结果表明, 分子表面静电势参数结合苯环上溴原子取代个数比结合分子体积, 可以更好地表达 PBDEs 的理化性质与其分子结构间的定量关系, 所建立的 3 个 QSPR 模型的交叉验证相关系数(R_{cv})分别为 0.981 9、0.991 1 和 0.996 3, 标准偏差(SD)分别为 0.042 4、0.138 4 和 0.102 0, 说明 3 个模型均具有较强的稳健性和预测能力, 同时也证明了分子静电势参数在 PBDE 类化合物的 QSPR 研究中的适用性.

关键词: 多溴联苯醚; 分子表面静电势; 从头算; 定量结构-性质关系

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0398-11

QSPR Studies on the Physicochemical Properties of Polybrominated Diphenyl Ethers Using Theoretical Descriptors Derived from Electrostatic Potentials on Molecular Surface

XU Hui-ying¹, ZHANG Jian-ying², WANG Yan-hua¹, LI Li¹

(1. College of Biology & Environment Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China; 2. College of Environmental Science and Resources, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Geometrical optimization and electrostatic potential calculations were performed at the HF/6-31G* level for all 209 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), which are a group of persistent organic pollutants. Linear relationships between gas-chromatographic relative retention time (RRT), n-octanol / air partition coefficient ($\lg K_{OA}$) and 298 K supercooled liquid vapour pressures ($\lg p_L$) of PBDEs and theoretical descriptors of molecular structure were established by multiple regression method. The result shows that the parameters derived from electrostatic potential, together with the number of the bromine atoms on the two phenyl rings, can be preferably used to express the quantitative structure-property relationships of PBDEs. The leave-one-out cross-validate coefficients (R_{cv}) are 0.981 9, 0.991 1 and 0.996 3, and standard deviations (SD) are 0.042 4, 0.138 4 and 0.102 0, respectively, for these three models. This reveals that all these models have high predictive capabilities. The molecular electrostatic potentials are proved to have the general applicability in QSPR model of PBDE congeners.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); molecular electrostatic potential; *ab initio*; QSPR

多溴联苯醚(PBDEs)作为一种添加型阻燃剂, 因其阻燃效率高, 热稳定性好, 对材料性能影响小而被广泛应用于塑料、纺织品、电子电气设备及家具中^[1]. 由于添加型阻燃剂不与基质材料形成化学键, 因此容易从产品中溢出而进入环境. 目前已在生物、非生物的各种基质如沉积物、空气、水、鱼、哺乳动物、人血浆和母乳中被检出^[2-6]. 而且, PBDEs 具有持久性和脂溶性等特点, 从而能随着食物链富集和放大. 动物实验表明, PBDEs 能诱导各种酶的活性, 如 7-乙氧基-异吩恶唑酮-脱乙基酶(EROD)而引起肝脏毒性^[7]; 长期暴露于 PBDEs 会引起甲状腺增生和甲状腺瘤; 在大脑发育的敏感时期还能诱发神经毒性^[8]. 随着对 PBDEs 潜在危害的认识不断深入,

其环境问题的研究已成为当前环境科学的一大热点.

色谱保留时间、正辛醇/空气分配系数及蒸气压是非常有用的描述有机物环境行为参数, 从实验测定固然是最为有效的, 但是 PBDEs 共有 209 个同类物, 对每一种 PBDE 化合物的理化性质都进行实验测定无论从人力、物力还是财力上, 都是不现实的, 况且目前能得到的标准样品数量有限, 因此对其理

收稿日期: 2007-03-31; 修订日期: 2007-06-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810)

作者简介: 许惠英(1965~), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为计算化学及有机污染物的定量结构-性质(活性)关系, E-mail: xuhy65@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zjy@zju.edu.cn

化性质进行分子结构-性质关系(QSPR)的研究和预测对于评价 PBDEs 的环境行为和归宿有着非常重要的意义.近年来,QSPR 研究已广泛应用于环境污染物理化性质的预测^[9~19],但有关 PBDEs 的此类研究开展得还很少^[20,21],这就意味着进行 PBDEs 的 QSPR 研究显得尤为迫切.

选择合适的结构参数是 QSPR 研究的核心内容之一.目前已经知道,绝大多数理化性质取决于分子与分子之间的非共价相互作用,这种作用通常是以静电为主的,其中分子表面的静电分布尤其重要.基于此,分子表面静电势参数陆续被成功应用于定量结构与性质关系的研究中^[22,23],适用范围不断拓展^[24~26].本研究应用溴原子取代数目结合分子表面静电势参数,分析多溴联苯醚化合物的分子结构与理化性质之间的定量关系,其目的在于从微观角度更好地理解多溴联苯醚化合物的理化性质如何随溴原子取代个数和位置的变化而变化,以期为持久性有机污染物理化性质的预测提供一种新的方法.

1 计算方法

首先,用 VEGA 软件^[27]构建并用其内置的 AM1 半经验量子化学方法,优化各多溴联苯醚化合物的初始几何参数.其后,用 Gaussian03 对各个分子在 HF/6-31G* 水平上进一步优化,并在优化结构基础上,提取结构参数和进行静电势的计算.静电势的计算采用格点法,立方格精度设定为 $\text{Cube} = 100$.这样对每个分子而言,可获得近 100^3 个点的静电势.然后,对这些点的静电势进行统计分析以获取相关结构参数.在所计算的参数中与本研究有关的是: $V_{\min}$ 为分子空间内最负的静电势; $\sum V_s^+$ 表示分子表面正的静电势求和; $\overline{V_s^+}$ 为分子表面正的静电势平均值.

Π 表示分子表面静电势的分散度,其定义^[28]为:

$$\Pi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |V(r_i) - \overline{V_s}|$$

式中,s 表示分子表面,n 是分子表面静电势计算的点数, $V(r_i)$ 为分子表面上点 r_i 处的静电势, $\overline{V_s}$ 表示分子表面的平均静电势.

此外,分子的理化性质通常与其分子重量、表面积和体积大小密切相关,苯环上溴原子的取代个数直接影响着这些性质.为此笔者将 2 个苯环上的溴原子取代个数(N_{Br})也作为结构参数.最后,用统计

软件 STATISTIC5.5 中的多元线性回归分析模块,建立了多溴联苯醚化合物的分子结构与理化性质间的定量关系.

2 结果与讨论

多溴联苯醚化合物的理化性质数据取自文献,包括相对保留时间(RRT)^[29]、正辛醇/空气分配系数^[30]和 298K 超冷流体蒸气压^[31].这些文献数据及计算获取的 209 个 PBDEs 分子结构参数分别汇总于表 1 及表 2,基于模型的预测结果也列于表 1.

选择比半经验方法精度高的 HF 方法及中等大小的 6-31G* 基组,进行表面静电势的计算,可以相对减少计算资源的消耗,而计算精度已能满足要求.如果通过增加极化基组(如 6-31**)或弥散基组(如 6-31+G),虽然可以进一步提高计算精度,但计算量显著加大.这对于要计算 209 个可能存在的 PBDEs 分子是不切实际的.因此,选择 HF/6-31G* 水平计算,能获得精确的分子几何结构及可靠的计算结果.

2.1 模型的建立

表 3 列出了采用向前逐步回归分析方法建立起来的 PBDEs 3 种理化性质(RRT、 $\lg K_{\text{OA}}$ 和 $\lg p_L$)与分子结构参数间的定量关系.其中 N 为样本数, R 为复相关系数, SD 为标准偏差, F 为相关关系式的 F 分布值.

与文献[31]结果比较,当用 2 个苯环上的溴原子取代个数代替分子体积时,无论从 R 值,还是从 SD 值,各模型的相关程度都有了较大的提高.说明苯环上溴原子取代数目(N_{Br})更能体现对 PBDEs 化合物的理化性质 RRT、 $\lg K_{\text{OA}}$ 及 $\lg p_L$ 的影响.这是因为分子的重量和体积是随着溴原子取代数目的增多而增大.事实上,对本文所研究的 209 个多溴联苯醚来说,苯环上溴原子取代数目(N_{Br})与分子体积之间的相关度很高,两者间的相关系数达 0.996 8.通常而言,分子越大,分子与分子间的非反应性色散作用越强,从而导致其在色谱固定相中的保留时间延长,也更倾向于分配在正辛醇有机相中,因而 $\lg K_{\text{OA}}$ 值也增大.同样不难理解,溴原子取代数目(N_{Br})与 PBDEs 的超冷流体蒸气压($\lg p_L$)的负相关关系,因为流体的蒸气压是不同化合物挥发性的一个度量标尺,当 N_{Br} 增大,分子体积越大,分子间色散作用越强,其挥发性就越差, $\lg p_L$ 值越小.

图 1 显示了 8 个具有代表性的 PBDEs 化合物的表面静电势分布.从图 1 中可以直观地看出,无论溴

表 1 PBDEs 化合物各理化性质的观察值和预测值

Table 1 Experimental and predicted values of the physicochemical properties of PBDEs

编号 ¹⁾	多溴联苯醚化合物	RRT		lg K _{OA}		lg p _L	
		Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾
1	2-monobro	0.095	-0.018	7.34	7.38	-0.79	-0.73
2	3-monobro	0.097	-0.037	7.44	7.41	-0.89	-0.86
3	4-monobro	0.099	-0.034		7.49		-0.93
4	2,2'-dibro	0.133	0.098		8.36		-1.50
5	2,3-dibro		0.123		8.41		-1.60
6	2,3'-dibro	0.133	0.095		8.39		-1.78
7	2,4-dibro	0.133	0.097	8.36	8.47	-1.77	-1.70
8	2,4'-dibro	0.139	0.102	8.45	8.54	-1.86	-1.90
9	2,5-dibro	0.129	0.089		8.38		-1.62
10	2,6-dibro	0.123	0.105	8.13	8.34	-1.56	-1.68
11	3,3'-dibro	0.137	0.080		8.49		-1.92
12	3,4-dibro	0.142	0.104	8.52	8.56	-1.92	-1.97
13	3,4'-dibro	0.142	0.073	8.54	8.46	-1.88	-1.91
14	3,5-dibro	0.130	0.067		8.42		-1.89
15	4,4'-dibro	0.147	0.085	8.60	8.51	-2.01	-1.95
16	2,2',3-tribro	0.214	0.231		9.24		-2.39
17	2,2',4-tribro	0.202	0.194		9.19		-2.39
18	2,2',5-tribro	0.191	0.199		9.14		-2.35
19	2,2',6-tribro	0.187	0.254		9.35		-2.44
20	2,3,3'-tribro	0.221	0.222		9.27		-2.66
21	2,3,4-tribro		0.241	9.37	9.21		-2.43
22	2,3,4'-tribro	0.231	0.226		9.45		-2.80
23	2,3,5-tribro		0.208		9.13		-2.40
24	2,3,6-tribro		0.226		9.22		-2.56
25	2,3',4-tribro	0.204	0.217		9.00		-2.51
26	2,3',5-tribror	0.195	0.211		9.27		-2.71
27	2,3',6-tribro	0.184	0.223		9.20		-2.61
28	2,4,4'-tribro	0.214	0.209		9.33		-2.76
29	2,4,5-tribro	0.197	0.213		9.23		-2.49
30	2,4,6-tribro	0.174	0.200	8.94	9.04	-2.34	-2.46
31	2,4',5-tribro	0.205	0.218		9.38		-2.80
32	2,4',6-tribro	0.195	0.218	9.18	9.04	-2.65	-2.50
33	2,3',4'-tribro	0.214	0.232		9.31		-2.72
34	2,3',5'-tribro	0.192	0.215		9.15		-2.62
35	3,3',4-tribro	0.221	0.212	9.48	9.32	-2.86	-2.79
36	3,3',5-tribro	0.199	0.194		9.27		-2.80
37	3,4,4'-tribro	0.232	0.220	9.54	9.47	-2.99	-2.92
38	3,4,5-tribro	0.217	0.208		9.29		-2.74
39	3,4',5-tribro	0.208	0.201		9.33		-2.85
40	2,2',3,3'-tetraebro	0.355	0.345		10.08		-3.25
41	2,2',3,4-tetraebro		0.350		10.04		-3.21
42	2,2',3,4'-tetraebro	0.329	0.331		10.12		-3.30
43	2,2',3,5-tetraebro		0.312		10.02		-3.22
44	2,2',3,5'-tetraebro		0.343		10.13		-3.31
45	2,2',3,6-tetraebro		0.357		10.02		-3.16
46	2,2',3,6'-tetraebro	0.299	0.377		10.24		-3.33
47	2,2',4,4'-tetraebro	0.313	0.315	10.14	10.20	-3.50	-3.41
48	2,2',4,5-tetraebro	0.298	0.331		9.98		-3.20
49	2,2',4,5'-tetraebro	0.294	0.326		10.01		-3.25
50	2,2',4,6-tetraebro	0.272	0.344		10.10		-3.25
51	2,2',4,6'-tetraebro	0.289	0.359		10.13		-3.30
52	2,2',5,5'-tetraebro		0.311		9.98		-3.23
53	2,2',5,6'-tetraebro	0.264	0.334		10.05		-3.24

续表 1

编号 ¹⁾	多溴联苯醚化合物	RRT		lg <i>K</i> _{OA}		lg <i>p</i> _L	
		Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾
54	2,2',6,6'-tetrabro		0.364		10.06		-3.24
55	2,3,3',4-tetrabro	0.341	0.345		10.24		-3.59
56	2,3,3',4'-tetrabro		0.360		10.27		-3.65
57	2,3,3',5-tetrabro		0.328		10.11		-3.54
58	2,3,3',5'-tetrabro	0.321	0.332		10.17		-3.60
59	2,3,3',6-tetrabro		0.351		10.14		-3.52
60	2,3,4,4'-tetrabro		0.342		10.12		-3.52
61	2,3,4,5-tetrabro		0.354		10.22		-3.41
62	2,3,4,6-tetrabro	0.287	0.332		9.99		-3.35
63	2,3,4',5-tetrabro		0.341		10.28		-3.68
64	2,3,4',6-tetrabro		0.334		10.14		-3.55
65	2,3,5,6-tetrabro		0.333		10.08		-3.42
66	2,3',4,4'-tetrabro	0.328	0.345	10.28	10.24	-3.62	-3.67
67	2,3',4,5-tetrabro	0.303	0.337		10.14		-3.43
68	2,3',4,5'-tetrabro	0.294	0.319		10.10		-3.59
69	2,3',4,6-tetrabro	0.268	0.332	10.04	10.22	-3.40	-3.61
70	2,3',4',5-tetrabro		0.332		10.25		-3.68
71	2,3',4',6-tetrabro	0.299	0.352		10.23		-3.61
72	2,3',5,5'-tetrabro	0.281	0.316		9.94		-3.47
73	2,3',5',6-tetrabro	0.266	0.327		9.93		-3.41
74	2,4,4',5-tetrabro	0.319	0.331		10.17		-3.46
75	2,4,4',6-tetrabro	0.290	0.323	9.95	10.02	-3.31	-3.48
76	2,3',4',5'-tetrabro	0.322	0.342		10.01		-3.47
77	3,3',4,4'-tetrabro	0.355	0.336	10.46	10.24	-3.81	-3.72
78	3,3',4,5-tetrabro	0.334	0.333		10.07		-3.59
79	3,3',4,5'-tetrabro	0.321	0.328		10.15		-3.66
80	3,3',5,5'-tetrabro	0.289	0.293		10.04		-3.597
81	3,4,4',5-tetrabro	0.350	0.333		10.15		-3.67
82	2,2',3,3',4-pentabro		0.456	10.86	11.06	-4.19	-4.19
83	2,2',3,3',5-pentabro		0.435		11.00		-4.17
84	2,2',3,3',6-pentabro		0.484		10.94		-4.08
85	2,2',3,4,4'-pentabro	0.486	0.445		11.01		-4.19
86	2,2',3,4,5-pentabro	0.462	0.463		11.03		-4.16
87	2,2',3,4,5'-pentabro	0.460	0.452		10.96		-4.15
88	2,2',3,4,6-pentabro	0.423	0.477		11.01		-4.13
89	2,2',3,4,6'-pentabro		0.499		11.07		-4.18
90	2,2',3,4',5-pentabro		0.445		10.98		-4.19
91	2,2',3,4',6-pentabro		0.474		10.97		-4.14
92	2,2',3,5,5'-pentabro		0.434		10.85		-4.10
93	2,2',3,5,6-pentabro		0.462		11.01		-4.12
94	2,2',3,5,6'-pentabro		0.457		10.88		-4.08
95	2,2',3,5',6-pentabro		0.455		10.83		-4.04
96	2,2',3,6,6'-pentabro		0.464		10.81		-4.02
97	2,2',3,4',5'-pentabro	0.457	0.462		10.91		-4.12
98	2,2',3,4',6'-pentabro	0.414	0.456		11.04		-4.18
99	2,2',4,4',5-pentabro	0.433	0.449	10.99	10.91	-4.17	-4.15
100	2,2',4,4',6-pentabro	0.405	0.444		10.99		-4.18
101	2,2',4,5,5'-pentabro	0.410	0.434		10.98		-4.20
102	2,2',4,5,6'-pentabro	0.396	0.450		10.90		-4.11
103	2,2',4,5',6-pentabro	0.369	0.446		10.87		-4.10
104	2,2',4,6,6'-pentabro	0.369	0.446		10.82		-4.06
105	2,3,3',4,4'-pentabro	0.506	0.475		11.15		-4.52
106	2,3,3',4,5-pentabro	0.469	0.470		11.03		-4.27
107	2,3,3',4',5-pentabro		0.459		11.05		-4.48

续表 1

编号 ¹⁾	多溴联苯醚化合物	RRT		lg <i>K</i> _{OA}		lg <i>p</i> _L	
		Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾
108	2,3,3',4,5'-pentabro	0.461	0.456		11.04		-4.46
109	2,3,3',4,6-pentabro	0.417	0.461		11.00		-4.38
110	2,3,3',4',6-pentabro		0.488		10.95		-4.36
111	2,3,3',5,5'-pentabro		0.435		10.79		-4.32
112	2,3,3',5,6-pentabro		0.468		10.93		-4.33
113	2,3,3',5',6-pentabro		0.445		10.84		-4.30
114	2,3,4,4',5-pentabro	0.491	0.466		11.11		-4.34
115	2,3,4,4',6-pentabro	0.442	0.463		10.97		-4.38
116	2,3,4,5,6-pentabro	0.444	0.455		10.72		-4.08
117	2,3,4',5,6-pentabro		0.449		10.99		-4.38
118	2,3',4,4',5-pentabro	0.457	0.449		11.00		-4.47
119	2,3',4,4',6-pentabro	0.414	0.459	11.20	11.01	-4.52	-4.44
120	2,3',4,5,5'-pentabro	0.414	0.434		11.09		-4.55
121	2,3',4,5',6-pentabro	0.371	0.434		10.94		-4.41
122	2,3,3',4',5'-pentabro		0.464		11.03		-4.45
123	2,3',4,4',5'-pentabro	0.462	0.464		10.92		-4.42
124	2,3',4',5,5'-pentabro	0.443	0.457		11.05		-4.51
125	2,3',4',5',6-pentabro	0.424	0.448		10.94		-4.36
126	3,3',4,4',5-pentabro	0.495	0.472		11.09		-4.57
127	3,3',4,5,5'-pentabro	0.454	0.447		11.04		-4.56
128	2,2',3,3',4,4'-hexabro	0.677	0.587		12.10		-5.19
129	2,2',3,3',4,5-hexabro		0.584		11.68		-4.87
130	2,2',3,3',4,5'-hexabro		0.570		11.76		-4.96
131	2,2',3,3',4,6-hexabro	0.586	0.583		11.83		-4.95
132	2,2',3,3',4,6'-hexabro		0.602		11.92		-5.04
133	2,2',3,3',5,5'-hexabro		0.557		11.84		-5.04
134	2,2',3,3',5,6-hexabro		0.596		11.86		-4.98
135	2,2',3,3',5,6'-hexabro		0.565		11.59		-4.81
136	2,2',3,3',6,6'-hexabro		0.586		11.54		-4.78
137	2,2',3,4,4',5-hexabro		0.579		11.79		-4.98
138	2,2',3,4,4',5'-hexabro	0.617	0.570		11.79		-5.00
139	2,2',3,4,4',6-hexabro	0.577	0.583		11.89		-5.04
140	2,2',3,4,4',6'-hexabro	0.588	0.598		11.89		-5.04
141	2,2',3,4,5,5'-hexabro	0.585	0.568		11.79		-4.98
142	2,2',3,4,5,6-hexabro	0.598	0.594		11.80		-4.88
143	2,2',3,4,5,6'-hexabro		0.597		11.72		-4.90
144	2,2',3,4,5',6-hexabro	0.531	0.577		11.74		-4.92
145	2,2',3,4,6,6'-hexabro		0.582		11.68		-4.88
146	2,2',3,4',5,5'-hexabro		0.571		11.82		-5.04
147	2,2',3,4',5,6-hexabro		0.583		11.82		-4.99
148	2,2',3,4',5,6'-hexabro		0.568		11.76		-4.97
149	2,2',3,4',5',6-hexabro		0.588		11.73		-4.95
150	2,2',3,4',6,6'-hexabro		0.563		11.62		-4.88
151	2,2',3,5,5',6-hexabro		0.579		11.77		-4.95
152	2,2',3,5,6,6'-hexabro		0.585		11.64		-4.85
153	2,2',4,4',5,5'-hexabro	0.560	0.559	11.78	11.91	-5.07	-5.12
154	2,2',4,4',5,6'-hexabro	0.517	0.565		11.84		-5.05
155	2,2',4,4',6,6'-hexabro	0.496	0.556		11.69		-4.97
156	2,3,3',4,4',5-hexabro	0.640	0.571		11.82		-5.24
157	2,3,3',4,4',5'-hexabro		0.596		12.07		-5.43
158	2,3,3',4,4',6-hexabro	0.587	0.600		11.91		-5.29
159	2,3,3',4,5,5'-hexabro	0.590	0.566		11.71		-5.20
160	2,3,3',4,5,6-hexabro	0.590	0.584		11.80		-5.15
161	2,3,3',4,5',6-hexabro	0.535	0.575		11.70		-5.17

续表 1

编号 ¹⁾	多溴联苯醚化合物	RRT		lg K_{OA}		lg p_L	
		Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾	Exp. ²⁾	Pred. ³⁾
162	2,3,3',4',5,5'-hexabro		0.574		11.87		-5.32
163	2,3,3',4',5,6-hexabro		0.585		12.11		-5.44
164	2,3,3',4',5',6-hexabro		0.583		11.89		-5.29
165	2,3,3',5,5',6-hexabro		0.561		11.62		-5.10
166	2,3,4,4',5,6-hexabro	0.621	0.575		11.88		-5.22
167	2,3',4,4',5,5'-hexabro	0.596	0.578		12.03		-5.46
168	2,3',4,4',5',6-hexabro	0.548	0.586		11.95		-5.37
169	3,3',4,4',5,5'-hexabro		0.577		12.00		-5.45
170	2,2',3,3',4,4',5-heptabro		0.709		12.67		-5.82
171	2,2',3,3',4,4',6-heptabro		0.712		12.71		-5.83
172	2,2',3,3',4,5,5'-heptabro		0.691		12.64		-5.82
173	2,2',3,3',4,5,6-heptabro	0.763	0.726		12.75		-5.82
174	2,2',3,3',4,5,6'-heptabro		0.711		12.61		-5.76
175	2,2',3,3',4,5',6-heptabro		0.701		12.58		-5.76
176	2,2',3,3',4,6,6'-heptabro		0.692		12.52		-5.72
177	2,2',3,3',4,5',6'-heptabro		0.708		12.68		-5.82
178	2,2',3,3',5,5',6-heptabro		0.696		12.54		-5.73
179	2,2',3,3',5,6,6'-heptabro		0.706		12.63		-5.80
180	2,2',3,4,4',5,5'-heptabro		0.697		12.72		-5.90
181	2,2',3,4,4',5,6-heptabro	0.754	0.707		12.59		-5.75
182	2,2',3,4,4',5,6'-heptabro	0.697	0.701		12.72		-5.87
183	2,2',3,4,4',5',6-heptabro	0.687	0.684		12.54		-5.75
184	2,2',3,4,4',6,6'-heptabro	0.666	0.690		12.72		-5.90
185	2,2',3,4,5,5',6-heptabro	0.702	0.709		12.52		-5.68
186	2,2',3,4,5,6,6'-heptabro		0.703		12.52		-5.70
187	2,2',3,4',5,5',6-heptabro		0.687		12.56		-5.76
188	2,2',3,4',5,6,6'-heptabro		0.684		12.60		-5.82
189	2,3,3',4,4',5,5'-heptabro		0.715		12.76		-6.17
190	2,3,3',4,4',5,6-heptabro	0.763	0.716		12.58	-6.04	-5.97
191	2,3,3',4,4',5',6-heptabro	0.721	0.696		12.52		-5.96
192	2,3,3',4,5,5',6-heptabro	0.707	0.688		12.41		-5.87
193	2,3,3',4',5,5',6-heptabro		0.698		12.81		-6.18
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octabro		0.823		13.70		-6.79
195	2,2',3,3',4,4',5,6-octabro		0.843		13.50		-6.60
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-octabro		0.854		13.56		-6.68
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-octabro		0.819		13.51		-6.67
198	2,2',3,3',4,5,5',6-octabro	0.853	0.828		13.52		-6.63
199	2,2',3,3',4,5,5',6'-octabro		0.832		13.60		-6.70
200	2,2',3,3',4,5,6,6'-octabro		0.831		13.36		-6.53
201	2,2',3,3',4,5',6,6'-octabro		0.825		13.44		-6.62
202	2,2',3,3',5,5',6,6'-octabro		0.811		13.40		-6.59
203	2,2',3,4,4',5,5',6-octabro	0.855	0.820		13.58		-6.70
204	2,2',3,4,4',5,6,6'-octabro	0.834	0.830		13.44		-6.63
205	2,3,3',4,4',5,5',6-octabro	0.891	0.828		13.64		-6.98
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabro	1.027	0.952		14.44		-7.51
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-nonabro	1.001	0.951		14.20		-7.37
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonabro	0.988	0.952		14.26		-7.42
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decabromo	1.171	1.079		15.13		-8.26

1) IUPAC 编号; 2) RRT、lg K_{OA} 和 lg p_L 的实验数据分别取自文献[29~31]; 3) 分别为模型(1)、(2)和(3)所预测的 RRT、lg K_{OA} 和 lg p_L 值

表 2 209 个 PBDEs 化合物计算的表面静电势参数及溴原子取代个数

Table 2 Computational descriptors derived from surface electrostatic potentials and the number of the bromine atoms on the two phenyl rings for 209 PBDEs									
编号	N_{Br}	Π	V_{min}	$\sum V_s^+$	编号	N_{Br}	Π	V_{min}	$\sum V_s^+$
1	1	0.426 60	- 1.690 07	20.279 29	55	4	0.373 47	- 1.205 41	27.752 54
2	1	0.388 61	- 1.544 50	20.781 13	56	4	0.403 70	- 1.164 56	28.417 64
3	1	0.394 82	- 1.533 15	22.622 48	57	4	0.339 73	- 1.149 02	24.998 45
4	2	0.398 62	- 1.800 29	23.376 58	58	4	0.347 63	- 1.136 59	26.346 63
5	2	0.448 14	- 1.717 28	24.458 73	59	4	0.386 00	- 1.207 26	25.652 63
6	2	0.392 97	- 1.456 02	24.043 71	60	4	0.367 75	- 1.183 43	25.340 72
7	2	0.396 35	- 1.641 27	25.680 91	61	4	0.392 33	- 1.432 76	27.463 01
8	2	0.406 06	- 1.442 21	27.283 95	62	4	0.347 33	- 1.286 16	22.452 29
9	2	0.381 54	- 1.659 71	23.780 81	63	4	0.365 96	- 1.137 11	28.654 42
10	2	0.413 71	- 1.541 85	23.028 76	64	4	0.352 39	- 1.186 22	26.103 31
11	2	0.363 56	- 1.366 97	26.214 86	65	4	0.349 34	- 1.278 52	24.451 18
12	2	0.410 94	- 1.366 47	27.566 87	66	4	0.372 84	- 1.117 15	27.953 19
13	2	0.349 13	- 1.361 95	25.546 00	67	4	0.358 63	- 1.324 91	25.701 52
14	2	0.338 69	- 1.345 85	24.737 11	68	4	0.322 07	- 1.076 07	24.831 39
15	2	0.373 83	- 1.347 32	26.491 58	69	4	0.348 44	- 1.165 58	27.423 05
16	3	0.404 11	- 1.660 76	24.432 35	70	4	0.347 74	- 1.102 12	28.144 00
17	3	0.331 12	- 1.605 67	23.267 92	71	4	0.388 43	- 1.178 27	27.667 75
18	3	0.341 40	- 1.608 96	22.282 06	72	4	0.316 07	- 1.079 06	21.505 76
19	3	0.449 94	- 1.689 33	26.581 97	73	4	0.338 49	- 1.146 56	21.314 92
20	3	0.387 17	- 1.330 70	25.036 82	74	4	0.345 26	- 1.309 23	26.285 74
21	3	0.424 28	- 1.577 38	23.713 84	75	4	0.330 12	- 1.142 60	23.204 36
22	3	0.395 92	- 1.316 19	28.874 91	76	4	0.367 09	- 1.157 08	23.067 51
23	3	0.359 46	- 1.535 11	22.006 55	77	4	0.355 12	- 1.035 32	27.748 02
24	3	0.396 12	- 1.410 05	23.837 01	78	4	0.350 82	- 1.048 99	24.294 48
25	3	0.376 67	- 1.266 80	19.286 98	79	4	0.340 90	- 1.030 11	25.864 31
26	3	0.365 55	- 1.259 73	24.922 57	80	4	0.270 68	- 1.011 23	23.642 74
27	3	0.389 50	- 1.330 15	23.564 46	81	4	0.350 25	- 1.020 90	25.860 98
28	3	0.361 18	- 1.253 89	26.284 81	82	5	0.336 17	- 1.389 86	27.531 10
29	3	0.370 32	- 1.506 68	24.114 90	83	5	0.295 73	- 1.359 92	26.340 02
30	3	0.344 58	- 1.366 74	20.171 14	84	5	0.392 29	- 1.419 67	24.890 85
31	3	0.379 62	- 1.254 78	27.382 00	85	5	0.314 02	- 1.337 07	26.413 61
32	3	0.379 09	- 1.314 62	20.151 80	86	5	0.350 09	- 1.403 19	26.817 01
33	3	0.406 09	- 1.291 53	25.855 02	87	5	0.328 16	- 1.339 04	25.315 73
34	3	0.374 30	- 1.257 53	22.456 13	88	5	0.378 19	- 1.431 25	26.542 82
35	3	0.367 87	- 1.204 51	26.076 26	89	5	0.420 30	- 1.412 55	27.789 79
36	3	0.332 69	- 1.142 58	24.931 98	90	5	0.313 98	- 1.308 14	25.760 39
37	3	0.383 97	- 1.183 28	29.250 45	91	5	0.371 33	- 1.368 26	25.523 73
38	3	0.360 07	- 1.234 59	25.344 50	92	5	0.292 81	- 1.302 53	22.979 77
39	3	0.344 87	- 1.128 02	26.216 12	93	5	0.348 58	- 1.429 37	26.470 44
40	4	0.374 49	- 1.516 73	24.555 29	94	5	0.337 73	- 1.372 19	23.809 94
41	4	0.383 89	- 1.522 74	23.610 98	95	5	0.334 89	- 1.367 53	22.716 31
42	4	0.346 52	- 1.471 10	25.251 82	96	5	0.352 22	- 1.377 57	22.280 97
43	4	0.309 44	- 1.489 41	23.068 59	97	5	0.347 75	- 1.340 52	24.256 11
44	4	0.370 20	- 1.473 54	25.527 24	98	5	0.336 56	- 1.391 21	27.112 35
45	4	0.396 60	- 1.565 33	23.182 58	99	5	0.321 79	- 1.296 96	24.368 19
46	4	0.436 35	- 1.551 47	27.828 96	100	5	0.312 58	- 1.331 41	26.046 46
47	4	0.314 91	- 1.417 20	27.011 50	101	5	0.293 51	- 1.289 09	25.742 62
48	4	0.346 18	- 1.474 41	22.297 86	102	5	0.323 77	- 1.343 17	24.163 64
49	4	0.336 00	- 1.429 01	22.866 26	103	5	0.316 23	- 1.331 19	23.486 94
50	4	0.370 85	- 1.527 21	24.896 95	104	5	0.316 38	- 1.327 73	22.314 75
51	4	0.402 14	- 1.488 17	25.559 99	105	5	0.373 97	- 1.040 58	29.558 08
52	4	0.306 17	- 1.427 58	22.235 63	106	5	0.363 30	- 1.257 86	26.920 82
53	4	0.351 67	- 1.492 02	23.743 27	107	5	0.342 44	- 0.996 83	27.274 45
54	4	0.410 30	- 1.502 51	23.927 60	108	5	0.335 40	- 1.009 86	27.118 47

续表 2

编号	N_{Br}	Π	V_{min}	$\sum V_s^+$	编号	N_{Br}	Π	V_{min}	$\sum V_s^+$
109	5	0.346 86	-1.084 91	26.253 04	160	6	0.332 77	-1.012 21	25.577 17
110	5	0.400 05	-1.058 27	25.180 88	161	6	0.314 57	-0.898 37	23.418 88
111	5	0.294 80	-0.953 86	21.821 41	162	6	0.312 49	-0.855 34	27.016 84
112	5	0.360 30	-1.078 03	24.854 98	163	6	0.335 52	-0.934 79	32.092 59
113	5	0.314 00	-1.022 43	22.791 51	164	6	0.330 92	-0.924 93	27.479 13
114	5	0.357 03	-1.237 99	28.638 36	165	6	0.286 40	-0.913 40	21.779 32
115	5	0.350 34	-1.060 28	25.646 68	166	6	0.314 48	-0.994 64	27.248 34
116	5	0.335 03	-1.202 68	20.392 40	167	6	0.319 88	-0.831 63	30.484 61
117	5	0.322 59	-1.071 79	26.056 98	168	6	0.336 98	-0.873 41	28.804 55
118	5	0.322 54	-0.968 97	26.364 63	169	6	0.318 68	-0.811 63	29.788 12
119	5	0.341 79	-1.005 08	26.389 96	170	7	0.323 01	-1.150 74	26.291 85
120	5	0.293 80	-0.942 27	28.222 62	171	7	0.329 78	-1.178 56	27.057 00
121	5	0.293 22	-0.980 15	24.915 20	172	7	0.287 60	-1.120 73	25.658 74
122	5	0.352 10	-1.015 29	26.847 19	173	7	0.356 74	-1.233 98	28.070 50
123	5	0.352 60	-0.956 30	24.644 91	174	7	0.326 04	-1.169 60	25.007 94
124	5	0.339 14	-0.963 89	27.381 95	175	7	0.306 33	-1.139 37	24.358 43
125	5	0.321 42	-1.041 92	24.942 15	176	7	0.288 89	-1.135 86	22.986 84
126	5	0.367 76	-0.913 09	28.126 45	177	7	0.320 98	-1.170 03	26.574 54
127	5	0.318 23	-0.873 39	27.075 10	178	7	0.297 31	-1.145 55	23.492 57
128	6	0.338 66	-1.251 32	31.943 92	179	7	0.316 35	-1.131 33	25.355 38
129	6	0.332 62	-1.271 34	22.946 65	180	7	0.299 97	-1.100 64	27.431 03
130	6	0.304 14	-1.231 35	24.599 82	181	7	0.318 79	-1.170 52	24.648 04
131	6	0.330 68	-1.301 02	26.096 53	182	7	0.307 97	-1.137 39	27.412 82
132	6	0.367 50	-1.286 54	28.112 02	183	7	0.273 99	-1.111 03	23.456 25
133	6	0.279 03	-1.200 73	26.325 96	184	7	0.286 18	-1.093 46	27.369 03
134	6	0.357 23	-1.300 56	26.698 59	185	7	0.323 46	-1.186 61	23.155 93
135	6	0.294 16	-1.259 42	21.075 37	186	7	0.310 64	-1.169 04	23.059 67
136	6	0.335 89	-1.256 01	20.001 31	187	7	0.279 15	-1.116 57	23.832 69
137	6	0.322 24	-1.228 47	25.327 08	188	7	0.272 98	-1.080 53	24.864 05
138	6	0.304 70	-1.206 79	25.358 23	189	7	0.334 45	-0.770 57	28.158 38
139	6	0.330 59	-1.246 73	27.543 62	190	7	0.337 06	-0.863 36	24.402 00
140	6	0.359 57	-1.253 64	27.511 86	191	7	0.296 43	-0.811 96	23.002 16
141	6	0.300 99	-1.227 45	25.366 16	192	7	0.282 17	-0.830 72	20.794 30
142	6	0.351 54	-1.374 26	25.419 19	193	7	0.301 15	-0.811 30	29.255 66
143	6	0.358 47	-1.275 30	23.936 58	194	8	0.292 09	-1.035 93	30.367 96
144	6	0.319 41	-1.252 84	24.169 56	195	8	0.331 87	-1.098 14	26.181 24
145	6	0.328 19	-1.259 73	23.023 75	196	8	0.352 24	-1.057 34	27.419 78
146	6	0.306 01	-1.181 01	25.966 24	197	8	0.283 71	-1.014 25	26.356 32
147	6	0.331 45	-1.243 98	25.893 83	198	8	0.301 58	-1.076 12	26.555 13
148	6	0.301 14	-1.217 83	24.706 98	199	8	0.309 22	-1.057 12	28.268 85
149	6	0.341 43	-1.221 94	24.129 60	200	8	0.306 62	-1.052 14	23.200 81
150	6	0.290 54	-1.200 78	21.813 09	201	8	0.295 14	-1.015 09	24.998 12
151	6	0.321 94	-1.256 85	24.912 60	202	8	0.268 18	-1.008 85	23.972 16
152	6	0.335 28	-1.254 68	22.178 80	203	8	0.285 89	-1.045 49	27.885 80
153	6	0.282 74	-1.166 90	27.904 38	204	8	0.306 08	-0.997 23	24.857 48
154	6	0.294 77	-1.194 61	26.455 31	205	8	0.301 97	-0.729 94	29.104 73
155	6	0.276 85	-1.152 87	23.235 56	206	9	0.290 23	-0.993 65	28.488 27
156	6	0.307 54	-0.909 69	25.946 07	207	9	0.288 51	-0.937 13	23.247 43
157	6	0.356 00	-0.901 94	31.204 87	208	9	0.290 67	-0.924 53	24.539 53
158	6	0.364 72	-0.934 95	27.840 43	209	10	0.283 78	-0.843 88	25.297 87
159	6	0.296 74	-0.870 41	23.666 56					

表 3 多溴联苯醚化合物的色谱保留时间、正辛醇/空气分配系数及超冷流体蒸汽压与分子结构参数间的定量关系

模型	<i>N</i>	<i>R</i>	<i>SD</i>	<i>F</i>
(1) $RRT = -0.363\,9 + 0.129\,9\,N_{Br} + 0.506\,6\,I$	126	0.982\,3	0.042\,4	1\,688.8
(2) $\lg K_{OA} = 5.596\,5 + 0.834\,4\,N_{Br} + 0.046\,9\,\sum V_s^+$	22	0.994\,1	0.138\,4	794.51
(3) $\lg p_L = -0.558\,7 - 0.745\,8\,N_{Br} - 0.755\,2\,V_{min} - 0.034\,6\,\sum V_s^+$	22	0.997\,6	0.102\,0	1\,222.8

原子取代个数多还是少,在醚键氧原子处始终具有较负的静电势.当分子中溴原子取代数目较少时,在苯环平面的上下两侧具有负的静电分布,并且越靠近环的中心,静电势越负;随着溴原子取代数目的增加,该区域的静电势变得越来越正,当苯环上的氢原子全部被溴原子取代时(即十溴联苯醚, PBDE209),该区域已具有较正的静电势.对整个分子来说,正的静电势则主要分布在苯环平面的边缘氢原子附近.另外,从图 1 中还可以发现,表面静电势沿 C—Br 键呈轴对称分布,负的静电势分布在轴的两侧,而在轴的顶端却分布着相对较正的静电势,这一特征随着溴原子取代个数的增多而越来越明显,体现了卤原子两亲性的特点,也就是说这里的溴原子除了充当

传统意义上的电子给体外,也可以作为电子受体与其它电子给体发生作用.就笔者所知,所有其它类结构参数均难以考虑和阐明这种相互作用.近年来,卤原子的这种亲电性已引起了广泛关注^[33].当溴原子取代个数相同而位置不同时,静电势的分布也发生了明显的变化,另外从表 2 数据也看出,只是因溴原子取代位置不同的各异构体,表面静电势参数仍然可以较好地将这些异构体区分开来,如 12 个二溴联苯醚,其 $\sum V_s^+$ 值跨度从 23.029 ~ 27.567 eV.其它 PBDEs 各异构体的表面静电势参数也都存在着不同程度的差别.而结构参数能否对所研究的化合物具有区分性是确保其可正确应用于 QSPR 研究的一个重要前提.

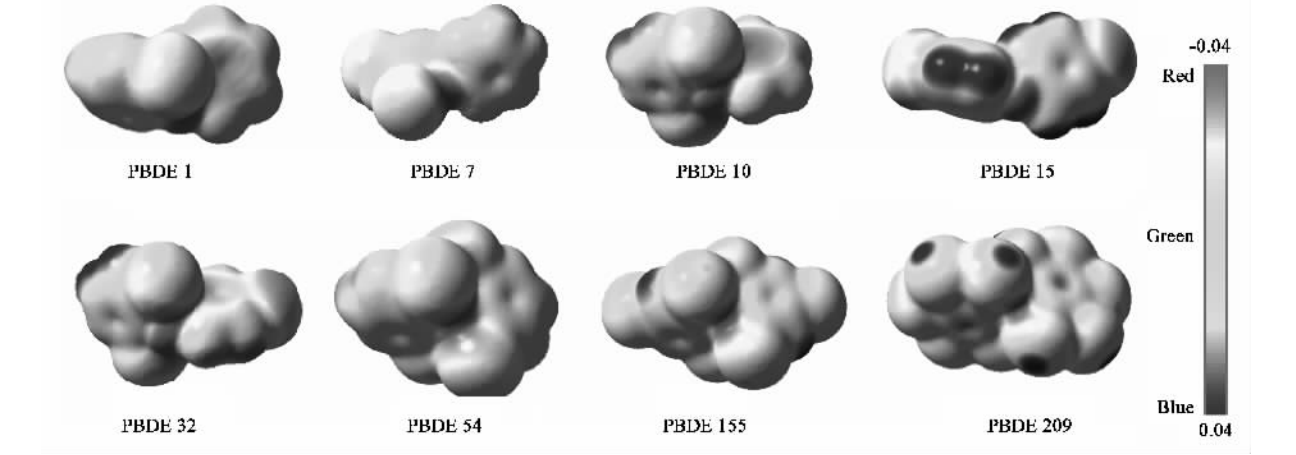


图 1 一些代表性的多溴联苯醚的表面静电势分布
Fig. 1 Electrostatic potentials on molecular surface for some representative PBDEs

除 N_{Br} 这一参数外,方程中引入的其余参数均为分子表面静电势参数.这在一定程度上说明表面静电势在 QSPR 研究中具有一定的适用性.从文献定义和以往研究的情况看^[24,25], V_{min} 体现了 1 个分子静电氢键贡献大小,反映了分子接受质子形成氢键的能力(即氢键碱度),其值越小(绝对值越大),接受质子形成氢键的能力越强.理论上, PBDEs 分子中的氧原子及苯环上的 π 电子都可接受质子形成氢键,但由于氢键较弱,而且要求一定的方向性,因此氢键的形成可能影响了分子间的紧密排布,反而降低总

的分子间作用,使得 V_{min} 与 $\lg p_L$ 负相关. $\sum V_s^+$ 是最近提出的表面静电势参数^[26],其求和分别起始于最正的静电势,并且在 $\sum V_s^+$ 的计算(求和)过程中引入一个经验性的阈值 0.21 nm,此经验值介于水分子的范德华半径(0.14 nm)和直径(0.28 nm)之间,当分子表面上 2 个点的距离小于 0.21 nm 时,仅将较正的 $\sum V_s^+$ 进行加和.从文献^[25,26]及本研究的结果看,多种理化性质的 QSPR 中引入 $\sum V_s^+$ 后,方程的质量都得到了明显的改善.

Π 是描述分子表面静电势分布的均匀程度,也称电荷分离度.其值越大,意味着该分子表面的电荷分布越不均匀.这一参数在 Murray 等^[22]提出的一系列分子表面静电势参数中较具代表性,其优越性和普适性已被大量相关的 QSPR 研究所证实.表 3 的方程(1)中引入了该参数,说明电荷分离度对 PBDEs 的理化性质有一定的影响,并且当分子的电荷分布

越不均匀,其在色谱柱中的保留时间就越长.

2.2 模型的检验

为了检验各模型的稳健性,本研究对模型中各变量的自相关程度进行了分析,得到各变量的变异膨胀系数(VIF),见表 4.从表 4 中数据可看出各变量的变异膨胀系数均小于 3.0,因此从统计学角度表明,所建模型是可以接受的.

表 4 各变量的变异膨胀系数(VIF)和交叉验证相关系数(R_{CV})

Table 4 Variance inflation factor (VIF) of each descriptor and the cross-validated correlation coefficient (R_{CV})			
Eq. No.	Property	VIF	R_{CV}
(1)	RRT	$N_{Br}(2.061); \Pi(2.061)$	0.981 9
(2)	$\lg K_{OA}$	$N_{Br}(1.125); \sum V_s^+(1.125)$	0.991 1
(3)	$\lg p_L$	$N_{Br}(2.200); V_{min}(2.254); \sum V_s^+(1.083)$	0.996 3

为了进一步验证模型的预测能力,用“留-法”做交叉验证分析,各方程均有很高的交叉验证相关系数(见表 4).对于理化性质正辛醇/空气分配系数($\lg K_{OA}$)和 298 K 超冷流体蒸气压($\lg p_L$),如果有更多的数据可以利用,即样本数更大些,样本分布更均一些,那么所得方程就更具代表性.图 2~4 清晰地显示了这些理化性质实验值和预测值之间的偏差很小,两者之间具有很好的一致性,表明所建立的模型具有很强的预测能力.

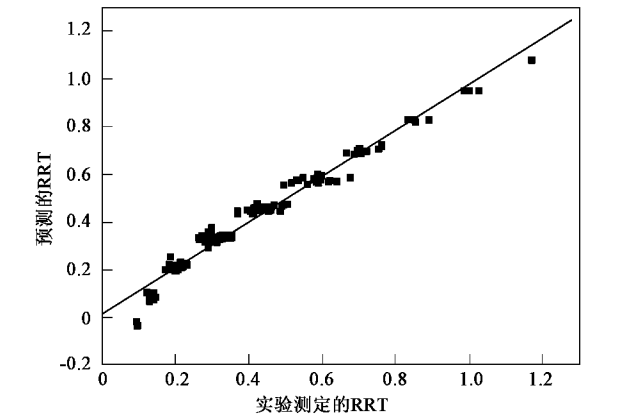


图 2 RRT 的预测值与实验值的关系

Fig.2 Relationships between predicted and experimental value of RRT

3 结论

从 PBDEs 3 种理化性质的 QSPR 研究看,分子表面静电势参数结合苯环上溴原子取代数目比结合分子体积可以更好地用于定量描述 PBDEs 化合物的分子结构与性质之间的相关关系,当分子的电荷分布越不均匀,其在色谱柱中的保留时间就越长.而接受质子形成氢键的能力(氢键碱度)越强,即 V_{min} 越小,影响了分子间的紧密排布,则化合物的挥发性越

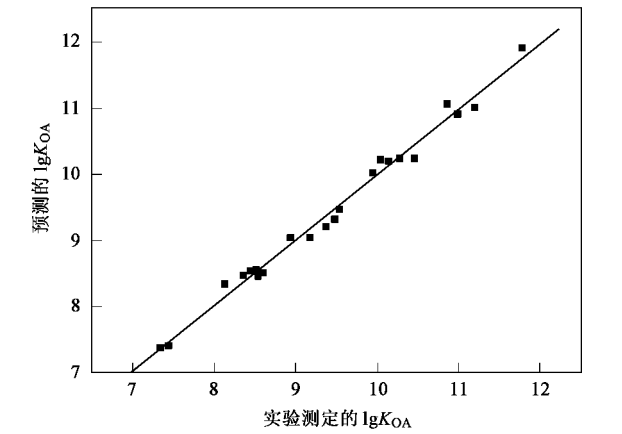


图 3 $\lg K_{OA}$ 的预测值与实验值的关系

Fig.3 Relationships between predicted and experimental value of $\lg K_{OA}$

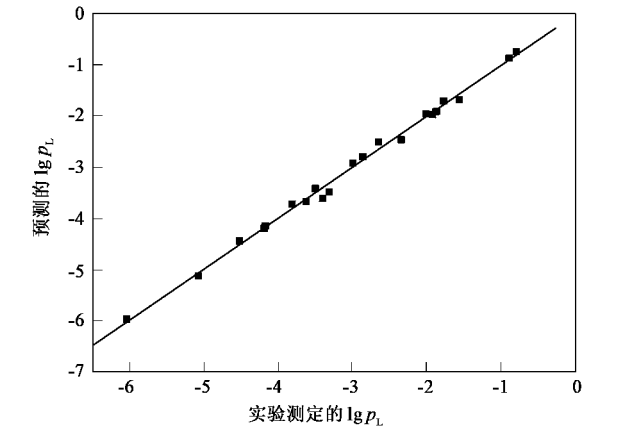


图 4 $\lg p_L$ 的预测值与实验值的关系

好.模型的验证结果表明,所建模型具有良好的稳健性和很强的预测能力.用所建模型对所有 209 个 PBDEs 的理化性质进行预测,结果表明,影响 PBDEs 类化合物的 RRT、 $\lg K_{OA}$ 和 $\lg p_L$ 的主要因素是分子

间的非反应性色散作用,其次是分子表面静电势.基于分子表面静电势的 QSPR 研究将为电子废弃物中主要污染物 PBDEs 的构效环境理论研究提供风险预测技术.

参考文献:

- [1] 刘汉霞,张庆华,江桂斌.多溴联苯醚及其环境问题[J].化学进展,2005,17(3):554-562.
- [2] Strandberg B, Dodder N G, Basu I, *et al.* Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(6): 1078-1083.
- [3] Damerud P O, Eriksen G S, Jóhannesson T, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology[J]. Environ Health Perspect, 2001, 109(11): 49-68.
- [4] Rahman F, Langford K H, Scrimshaw M D, *et al.* Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants[J]. Sci Total Environ, 2001, 275(1-3): 1-17.
- [5] Dodder N G, Strandberg B, Hites R A, *et al.* Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and several organochlorine compounds in fishes from the Northeastern United States[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(2): 146-151.
- [6] Palm A, Cousins I T, Mackay D, *et al.* Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers[J]. Environ Pollut, 2002, 117(2): 195-213.
- [7] Von Meyerinck L, Hufnagel B, Schmoldt A, *et al.* Induction of rat liver microsomal cytochrome P-450 by pentabromo diphenyl ether bromkal 70 and half-lives of its components in adipose tissue[J]. Toxicology, 1990, 61(3): 259-274.
- [8] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 583-624.
- [9] Chen J W, Peijnenburg W J G M, Quan X, *et al.* Quantitative structure-property relationships for direct photolysis quantum yields of selected polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Sci Total Environ, 2000, 246(1): 11-20.
- [10] Chen J W, Quan X, Schramm K W, *et al.* Quantitative structure-property relationships (QSPRs) on direct photolysis of PCDDs[J]. Chemosphere, 2001, 45(2): 151-159.
- [11] öberg T G. Prediction of vapour pressures for halogenated diphenyl ether congeners from molecular descriptors[J]. Environ Sci Pollut Res, 2002, 9(6): 405-411.
- [12] Chen J W, Quan X, Yang F L. Quantitative relationships between molecular structures, environmental temperatures and octanol-air partition coefficients of PCDD/Fs[J]. Sci Total Environ, 2002, 300(1-3): 155-166.
- [13] Wang X D, Tang S L, Liu S S, *et al.* Molecular hologram derived quantitative structure-property relationships to predict physicochemical properties of polychlorinated biphenyls[J]. Chemosphere, 2003, 51(7): 617-632.
- [14] Yang P, Chen J W, Chen S, *et al.* QSPR models for physicochemical properties of polychlorinated diphenyl ethers[J]. Sci Total Environ, 2003, 305(1-3): 65-76.
- [15] 邹建卫,蒋勇军,胡桂香,等.多氯联苯的定量结构-性质(活性)关系[J].物理化学学报,2005,21(3): 267-272.
- [16] Liu X, Yang Z, Wang L. Three-dimensional quantitative-structure-property-relationship study of aqueous solubility for phenylsulfonyl carboxylates using comparative-molecular-field analysis and comparative-molecular-similarity-indices analysis[J]. Water Environ Res, 2005, 77(5): 519-524.
- [17] Wang Z Y, Han X Y, Zhai Z C. QSPR to aqueous solubility ($\lg S_w$) of alkyl(1-phenylsulfonyl) cycloalkane-carboxylates using MLSE model and *ab initio* [J]. Chemosphere, 2006, 62(3): 349-356.
- [18] Sun L L, Zhou L P, Yu Y, *et al.* QSPR study of polychlorinated diphenyl ethers by molecular electronegativity distance vector (MEDV-4) [J]. Chemosphere, 2007, 66(6): 1039-1051.
- [19] Metivier-Pignon H, Faur C, Cloirec P L. Adsorption of dyes onto activated carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms[J]. Chemosphere, 2007, 66(5): 887-893.
- [20] Harju M, Andersson P L, Haglund P, *et al.* Multivariate physicochemical characterisation and quantitative structure-property relationship modelling of polybrominated diphenyl ethers [J]. Chemosphere, 2002, 47(4): 375-384.
- [21] Rayne S, Ikonou M G. Predicting gas chromatographic retention times for the 209 polybrominated diphenyl ether congeners[J]. J Chromatogr A, 2003, 1016(2): 235-248.
- [22] Murray J S, Brinck T, Politzer P. Relationships of molecular surface electrostatic potentials to some macroscopic properties[J]. J Chem Phys, 1996, 204(2-3): 289-299.
- [23] Murray J S, Abu-Awwad F, Politzer P. Prediction of aqueous solvation free energies from properties of solute molecular surface electrostatic potentials[J]. J Phys Chem A, 1999, 103(12): 1853-1856.
- [24] Zou J W, Zhao W N, Shang Z C, *et al.* A quantitative structure-property relationship analysis of $\log P$ for disubstituted benzenes[J]. J Phys Chem A, 2002, 106: 11550-11557.
- [25] 邹建卫,张兵,胡桂香,等.基于分子表面静电势参数研究多环芳烃化合物的定量结构-性质关系[J].化学学报,2004,62(3): 241-246.
- [26] 许惠英,张建英,王艳花,等.卤代苯甲醚正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)的 QSPR 研究[J].环境化学,2006,25(2): 215-219.
- [27] Pedretti A, Villa L, Vistoli G. VEGA: a versatile program to convert, handle and visualize molecular structure on windows-based PCs[J]. J Mol Graphics Model, 2002, 21(1): 47-49.
- [28] Murray J S, Brinck T, Lane P, *et al.* Statistically-based interaction indexes derived from molecular-surface electrostatic potentials-a general interaction properties function (GIPF) [J]. J Mol Struct (THEOCHEM), 1994, 307: 55-64.
- [29] Korytár P, Covaci A, de Boer J, *et al.* Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns [J]. J Chromatogr A, 2005, 1065(2): 239-249.
- [30] Wania F, Lei Y D, Harner T. Estimating octanol-air partition coefficients of nonpolar semivolatile organic compounds from gas chromatographic retention times[J]. Anal Chem, 2002, 74(14): 3476-3483.
- [31] Wong A, Lei Y D, Alaei M, *et al.* Vapor pressures of the polybrominated diphenyl ethers[J]. J Chem Eng Data, 2001, 46(2): 239-242.
- [32] Xu H Y, Zou J W, Yu Q S, *et al.* QSPR/QSAR Models for prediction of the Physicochemical Properties and Biological Activity of Polybrominated Diphenyl Ethers[J]. Chemosphere, 2007, 66(10): 1998-2010.
- [33] Zou J W, Jiang Y J, Guo M, *et al.* *Ab initio* study of the complexes of halogen-containing molecules RX (X = Cl, Br, and I) and NH_3 : towards understanding the nature of halogen bonding and the electron-accepting propensities of covalently bonded halogen atoms[J]. Chemistry, 2005, 11(2): 740-751.