

一组含氟取代苯化合物土壤吸附系数的 QSPR 分析

杨 田 春荣 李 黎 王连生

(南京大学环境科学与工程系, 南京 210093 E-mail: ecis @ nju. edu. cn)

摘要 为了研究含氟取代苯化合物的环境行为, 测定 14 个含氟取代苯化合物的土壤有机碳吸附系数 K_{oc} 的值, 运用正辛醇/水分配系数 K_{ow} 及分子连接性指数和量子化学参数进行了定量结构-性质相关分析, 得到 2 个回归方程。回归方程表明 K_{ow} 与分子连接性指数结合可较好地预测含氟取代苯化合物的 K_{oc} , 而量子化学参数的引入证明了极性作用对土壤吸附过程的影响。

关键词 含氟取代苯, 土壤有机碳吸附系数, 正辛醇/水分配系数, 分子连接性指数, 量子化学参数。

QSPR Analysis of Soil Sorption Coefficient for a Group of Fluorine Contained Aromatics

Yang Hong Tian Chunrong Li Li Wang Liansheng

(Department of Environmental Science & Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093 E-mail: ecis @ nju. edu. cn)

Abstract To study the environmental behavior of fluorine contained aromatics, the soil absorption coefficients (K_{oc}) of 14 fluorine contained aromatics were determined. The molecular connectivity indices and quantum chemical parameters, as well as octanol/water partition coefficient (K_{ow}) of these aromatics, were calculated and applied to the quantitative structure-property relationship analysis for the K_{oc} values. Two regression equations were obtained. The regression equation (3) showed that K_{ow} combined with molecular connectivity indices can be well used to estimate values of K_{oc} for fluorine contained aromatics. Quantum chemical parameters included in equation (4) proved the influence of polar interaction to the soil sorption process.

Keywords fluorine contained aromatics, soil organic carbon sorption coefficient, octanol/water partition coefficient, molecular connectivity indices, quantum chemical parameters.

土壤吸附系数, 通常表示为土壤有机碳吸附系数 (K_{oc}) 或土壤有机质吸附系数 (K_{om}), 是预测化学物质在环境中的迁移与转化的一个关键参数, 然而 K_{oc} (或 K_{om}) 的实验测定比较困难而且费时费力, 面对业已存在的巨大数目的化合物, 单靠实验测定远远不能满足需要, 因此人们发展了各种结构-性质相关 (Quantitative Structure-Property Relationship, QSPR) 模型来预测化合物的 K_{oc} (或 K_{om}) 值^[1]。

本文研究的一组含氟取代苯化合物为含氟农药生产中常见的中间体。含氟农药虽然价格昂贵, 但由于其活性高, 用量很低, 并被认为是

近几年来对环境影响最小的, 故人们对其研究开发十分活跃^[2]。本文测定了 14 个含氟取代苯化合物的 K_{oc} 值, 并运行正辛醇/水分配系数, 分子连接性指数与量子化学参数进行了 QSPR 分析。

1 实验部分

1.1 实验材料与样品

14 种含氟取代苯化合物由南京大学有机合成实验室提供, 经高效液相色谱仪检测均无

明显杂质峰, 其它试剂均为分析纯。

土壤样品由中科院南京土壤研究所提供, 采自我国东北地区的第二松花江, 样品经风干、研细、过 80 目筛、密封保存。根据文献[3] 所述方法测定其有机质含量为 4. 87%。

1. 2 土壤有机碳吸附系数的测定

选择几个有代表性的样品配制成一定浓度的溶液, 取一定量溶液加入已称重的土样, 混合, 密封, 在 25 ℃ 下恒温振荡, 分别于 4h、8h、16h、20h 取样测定, 绘制浓度变化曲线, 确定吸附平衡时间约为 16h, 且生物降解、水解等作用的影响不显著。

化合物用 0. 01mol/L CaCl₂ 溶液配制为 7 个浓度的溶液, 每一浓度设置 2 个平行样和 1 个受试物对照, 此外再做 3 个土壤空白对照试验。准确称取 1g 土样于 10ml 离心管中, 加入

10ml 不同浓度样品溶液, 密封, 于 25 ℃ 下恒温振荡, 16h 后离心分离, 上清液再离心, 用紫外分光光度计测定吸光度, 由标准曲线确定溶液浓度, 根据物质守恒原理, 利用化合物吸附前后的水相浓度差值得到化合物被吸附的量。

根据 Freundlich 方程(1) 与方程(2), 求得各样品的 K_{oc} 值(见表 1)。

$$x/m = K_f \cdot c^{1/n} \tag{1}$$

$$K_{oc} = K_f \cdot 100 / (\text{有机质} \% \times 1. 724) \tag{2}$$

式中, x/m 为单位重量干土壤所吸附的化合物的量($\mu\text{g/g}$), c 为平衡时水相中化合物的浓度($\mu\text{g/ml}$), K_f 为 Freundlich 吸附常数, $1/n$ 则是与化合物有关的常数, 有机质(%) 为土壤中有有机质的百分含量, 1. 724 为有机质与有机碳之间的转换系数。

表 1 14 个含氟取代苯化合物的 $\log K_{oc}$, $\log K_{ow}$ 值与结构参数

序号	化合物	$\log K_{oc}^{1)}$	$\log K_{ow}^{2)}$	$^3\chi_c$	$^0\chi_p$	HOF	DIFF
1	4-F-C ₆ H ₄ OH	1. 87	2. 36	0. 289	5. 983	- 67. 03	- 9. 152
2	4-F-C ₆ H ₄ CHO	1. 28	1. 62	0. 493	0. 690	- 54. 06	- 9. 179
3	4-F-C ₆ H ₄ COOH	1. 52	2. 01	0. 622	7. 560	- 112. 99	- 9. 261
4	4-F-C ₆ H ₄ NH ₂	2. 50	1. 81	0. 577	5. 983	- 24. 61	- 8. 837
5	4-F-C ₆ H ₄ NO ₂	1. 88	2. 01	0. 789	7. 560	- 19. 09	- 9. 168
6	4-F-C ₆ H ₄ COCH ₃	1. 88	1. 98	0. 789	7. 560	- 60. 16	- 9. 205
7	3-Cl-4-F-C ₆ H ₃ NH ₂	2. 24	2. 52	0. 760	6. 853	- 29. 28	- 8. 676
8	2, 4-F, F-C ₆ H ₃ NH ₂	2. 12	1. 95	0. 760	6. 853	- 69. 27	- 8. 639
9	2-F-C ₆ H ₄ NH ₂	1. 84	1. 81	0. 471	5. 983	- 24. 91	- 8. 914
10	2, 3-Cl, Cl-4-F-C ₆ H ₂ COCH ₃	2. 33	3. 40	1. 177	9. 031	- 67. 14	- 9. 000
11	2, 3, 4-F, F, F-C ₆ H ₂ NH ₂	1. 49	2. 09	0. 664	7. 724	- 110. 54	- 8. 546
12	2-NO ₂ -4-F-C ₆ H ₃ OH	2. 16	2. 10	0. 994	8. 431	- 62. 84	- 8. 408
13	4-F-C ₆ H ₄ NHCOCH ₃	2. 16	3. 52	0. 901	8. 268	- 60. 35	- 8. 776
14	2, 4-F, F-C ₆ H ₃ NHCOCH ₃	2. 27	3. 66	1. 099	9. 138	- 100. 80	- 8. 830

1) 含氟取代苯化合物的 $\log K_{oc}$ 值 2) 含氟取代苯化合物的 $\log K_{ow}$ 值, 根据 Leo 碎片法^[5] 求得

2 结果与讨论

2. 1 K_{ow} 与 MCI 预测 K_{oc}

分子连接性指数^[4] (Molecular Connectivity Indices) 是一种直接根据化合物结构得到的

拓扑指数, 对一给定化合物可以得到几种多阶的分子连接性指数, 有关分子大小、分支、成环、不饱和度及杂原子等的信息则包含在这些分子连接性指数中。

计算出 14 个化合物的各阶分子连接性指

数,包括简单指数¹ χ 、价指数¹ χ 和非色散力因子 $\Delta^1\chi^{[4]}$,连同 Leo 碎片法^[5]计算得到的 $\log K_{ow}$ 与 $\log K_{oc}$ 进行多元正向逐步回归,得到方程如下:

$$\log K_{oc} = 0.308\log K_{ow} + 2.54^3\chi - 0.583^0\chi_p + 3.69$$
$$R = 0.905 \quad S = 0.171 \quad n = 14$$

(3)

式中, $\log K_{ow}$ 由 Leo 碎片法计算得到, ³ χ 为简单分子连接性指数的三阶簇指数, ⁰ χ_p 为简单分子连接性指数的零阶路径指数, R 为复相关系数, S 为标准误差, n 为样品数。

回归方程的复相关系数较高,显示方程可应用于预测类似化合物的 K_{oc} 值。从机理上来看, $\log K_{ow}$ 代表了土壤吸附过程中的疏水作用,而分子连接性指数³ χ_c 与 ⁰ χ_p 代表的物理意义比较模糊,只能说有关分子大小、分枝等的信息包含在它们之中,因此方程(3)无法从机理上有更深的解释。

2.2 K_{ow} 与量子化学参数预测 K_{oc}

从量子化学计算而来的结构描述符具有明确的物理意义,有助于 QSPR 分析中对机理说明,因此考虑将 $\log K_{ow}$ 与量子化学参数结合对 $\log K_{oc}$ 进行多元回归分析。由 Mopac6.0 软件所包含的 AM1 算法求得量子化学参数,经正向逐步回归,得到方程如下:

$$\log K_{oc} = 5.62 + 0.311\log K_{ow} + 0.00598\text{HOF} + 0.451\text{DIFF}$$
$$R = 0.781 \quad S = 0.251 \quad n = 14$$

(4)

其中, HOF 为化合物的生成热(4186.8J), DIFF 为最高占据分子轨道能 HOMO 与最低

未占据分子轨道能 LUMO 之差。HOF 与 DIFF 均反映了化合物的稳定性。DIFF 与极化率关系密切, HOMO 与 LUMO 之间能量差越小,分子往往越易极化^[6]。而回归方程表明 HOMO 与 LUMO 之间能量差越小, K_{oc} 越大,也就是说,分子越易极化, K_{oc} 越大,证明了疏水作用以外极性作用对土壤吸附过程的影响。

3 结论

- (1) 正辛醇/水分配系数 K_{ow} 在预测 K_{oc} 中有重要意义, $\log K_{ow}$ 与分子连接性指数结合可较好地预测含氟取代苯化合物的 $\log K_{oc}$ 值。
- (2) 除疏水作用以外,极性作用对土壤吸附过程也有重要影响。

参 考 文 献

1 Gawlik B M et al. . Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient, K_{oc} , of non-ionicorganic compounds—— a review. Chemosphere, 1997, **34** (12): 2525—2551

2 刘长金,张少铭. 含氟农药及中间体. 农药译丛, 1995, **17** (1): 22—32

3 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 180—182

4 Dahnick D A and Doucette W J. Use of Molecular Connectivity Indices to Estimate Soil Sorption Coefficients for Organic Chemicals. Chemosphere, 1988, **17**(9): 1703—1715

5 莱曼·W J, 雷尔·W F, 罗森布拉特·D H. 化学性质估算方法手册(有机化合物的环境性质). 北京: 化学工业出版社, 1991: 16—35

6 Pearson R G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Organic Chemistry. J. Org. Chem., 1989, **54**: 1423

(上接第48页)

参 考 文 献

1 郁志勇. 水体中氯酚的环境化学行为. 中国科学院生态环境研究中心博士论文. 1997

2 Pia Lassen, Amanda Randall, Ole Jorgensen et al. . On the possible of humic materials in the environmental organohalogen bud get: The enzymatically mediated incorporation of 4-chlorophenol into humic acids. Naturally-Produced Organohalogens. Kluwer academic publishers,

DORDRECHT/ BOSTON/ LONDON, 1995. 183—191

3 郁志勇等. 4-氯酚在光照条件下的化学反应. 环境科学学报, 1997, **17**(3): 312—320

4 郁志勇等. 4-氯酚光化学反应过程中 C—Cl 键的断裂. 环境科学, 1998, **19**(5): 45—47

5 王晓蓉编著. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1993. 53

6 Joseph J Pignatello, Yunfu Sun. Complete Oxidation of metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction. Wat. Res., 1995, **29** (8): 1837—1844