

氯代芳香族化合物电化学还原特性的测定及 QSPR 研究

魏东斌¹, 胡洪营^{1*}, 平本兴正², 藤江幸一² (1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084, 2. 日本丰桥技术科学大学生态工程系, 日本爱知县丰桥市)

摘要: 运用定量结构-性质相关技术研究了萘、联苯、苯、苯酚等 4 类共 87 种氯代芳香族化合物的电化学还原特性与分子结构间的定量关系。结果表明, 化合物的还原电极电位除了与最低未占据分子轨道能 E_{LUMO} 有显著相关性以外, 还与分子中氯原子个数 n_{Cl} 存在一定相关性, 从而揭示了氯代芳香族化合物电化学还原的内在规律, 为有害污染物高级还原处理技术的开发与工艺设计提供了有价值的基础数据。

关键词: 氯代芳香族化合物; 电化学还原; 定量结构-性质相关

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-04-0019

Determination and QSPR Study on the Electrochemical Reduction Characteristics of Chlorinated Aromatic Compounds

Wei Dongbin¹, Hu Hongying¹, Kosei Hiramoto², Koichi Fujie² (1. ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan)

Abstract: The relationship between the reduction characteristics and molecular structure of 87 chlorinated aromatics including naphthalenes, biphenyls, benzenes and phenols was studied by using quantitative structure-property relationship technique. The result indicated that there was significant correlation between reduction potential and the energy of the lowest unoccupied molecular orbital and the number of chlorine atoms in molecule. The study threw more light on the nature of reduction process, and provided valuable basic data for designing and optimizing treatment process.

Keywords: chlorinated aromatics; electrochemical reduction; QSPR

近年来已有很多关于高级氧化技术和高级还原技术对污染物高效处理能力的研究。Farwell 等运用改进的伏安法成功地测定了多卤代芳香族化合物的多级还原及其机理^[1,2]; Scott 等综述了整合生物氧化和化学氧化法在水处理中的应用^[3]; Rodgers 等通过研究氯酚的电化学氧化机制, 探讨含氯酚废水的电化学处理可行性^[4]; Panizza 等用电化学还原法处理含芳香族污染物的废水, 取得了很好的结果^[5]。

但是, 污染物种类繁多, 数量巨大, 处理工艺的优化、参数的选择往往需要大量的人力、物力和财力。定量结构活性相关方法为该类问题的解决开辟了新的思路, 从污染物的内部结构出发预测其外在性质^[6]。比如, 根据分子轨道理论, 与化合物氧化还原反应关系最为密切的是

最高占据分子轨道能 (E_{HOMO}) 和最低未占据分子轨道能 (E_{LUMO}), 反映了氧化还原反应中化合物得失电子的难易程度, 决定了氧化还原电位的高低, 平本兴正^[7]用这 2 个参数成功拟合了部分化合物的氧化还原电位。

本文基于这一思路, 选择有毒有害的氯代芳香族化合物为研究对象, 从分子结构出发, 计算出理化意义明确的量子化学参数, 运用统计分析方法构建出它们与还原电位之间的相关方程, 预测其氧化还原行为, 为污染物氧化还原处理工艺的设计与优化提供理论依据。

基金项目: 国家重点基金项目 (G1999045711)

作者简介: 魏东斌 (1972-), 男, 博士, 主要从事污染生态化学方面的研究。

收稿日期: 2002-06-14; 修订日期: 2002-09-06

* 联系人

1 实验部分

1.1 试剂及实验方法

实验所用化学试剂均为分析纯.用循环伏安法测定表 1 中化合物的还原电位,工作电极

为汞-铂电极.对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极.用二甲基亚砷作溶剂,0.1 mol/L 溴化四乙铵溶液作支持电解质.电化学池温度为 25 °C ± 0.1 °C.所有溶液都用高纯氮气吹脱.

表 1 受试化合物名称、计算参数及预测结果¹⁾

Table 1 The tested chemicals, molecular structural parameters and predicted results

Chemicals	E_{HOMO}	E_{LUMO}	n_{Cl}	E_{RE}		Chemicals	E_{HOMO}	E_{LUMO}	n_{Cl}	E_{RE}	
				Exp.	Pre.					Exp.	Pre.
Naphthalene	- 9.032	- 0.587	0	- 2.197	- 2.045	2,5	- 9.122	- 0.403	2	- 1.942	- 2.065
1	- 8.804	- 0.620	1	- 1.940	- 1.968	2,6	- 9.846	- 0.288	2	- 2.107	- 2.145
2	- 8.897	- 0.605	1	- 1.975	- 1.979	3,4	- 8.921	- 0.692	2	- 1.871	- 1.864
1,2	- 8.816	- 0.779	2	- 1.726	- 1.804	3,5	- 9.160	- 0.677	2	- 1.897	- 1.875
1,3	- 8.878	- 0.803	2	- 1.752	- 1.787	2,3,4	- 9.886	- 0.546	3	- 1.852	- 1.912
1,4	- 8.770	- 0.827	2	- 1.751	- 1.771	2,3,5	- 9.173	- 0.524	3	- 1.783	- 1.927
1,5	- 8.804	- 0.816	2	- 1.765	- 1.778	2,3,6	- 9.170	- 0.387	3	- 1.937	- 2.023
1,6	- 8.889	- 0.802	2	- 1.802	- 1.788	2,4,5	- 9.090	- 0.585	3	- 1.837	- 1.885
1,7	- 8.861	- 0.799	2	- 1.793	- 1.790	2,4,6	- 9.454	- 0.382	3	- 1.966	- 2.026
1,8	- 8.719	- 0.809	2	- 1.704	- 1.783	3,4,5	- 8.990	- 0.818	3	- 1.696	- 1.723
2,3	- 8.969	- 0.757	2	- 1.769	- 1.819	2,3,4,5	- 9.000	- 0.930	4	- 1.679	- 1.592
2,6	- 8.910	- 0.791	2	- 1.844	- 1.796	2,3,4,6	- 9.222	- 0.551	4	- 1.784	- 1.855
2,7	- 9.004	- 0.784	2	- 1.838	- 1.801	2,3,5,6	- 9.119	- 0.577	4	- 1.787	- 1.837
1,2,3	- 8.888	- 0.922	3	- 1.554	- 1.651	2,3,4,5,6	- 9.880	- 0.946	5	- 1.566	- 1.527
1,2,4	- 8.796	- 0.971	3	- 1.565	- 1.617	2,2'	- 9.772	- 0.188	2	- 2.126	- 2.214
1,2,5	- 8.835	- 0.961	3	- 1.581	- 1.624	3,3'	- 9.129	- 0.675	2	- 2.030	- 1.876
1,2,6	- 8.869	- 0.951	3	- 1.620	- 1.631	4,4'	- 8.846	- 0.741	2	- 2.000	- 1.830
1,2,7	- 8.901	- 0.943	3	- 1.613	- 1.636	2,4'	- 9.116	- 0.404	2	- 2.042	- 2.064
1,2,8	- 8.740	- 0.954	3	- 1.512	- 1.629	2,2',6,6'	- 9.350	- 0.209	4	- 2.123	- 2.092
1,3,5	- 8.865	- 0.982	3	- 1.578	- 1.609	2,2',5,5'	- 9.246	- 0.384	4	- 1.900	- 1.971
1,3,6	- 8.982	- 0.969	3	- 1.634	- 1.618	3,3',4,4'	- 8.956	- 0.970	4	- 1.764	- 1.564
1,3,7	- 8.900	- 0.972	3	- 1.635	- 1.616	3,3',5,5'	- 9.364	- 0.947	4	- 1.720	- 1.580
1,3,8	- 8.810	- 0.977	3	- 1.541	- 1.613	2,2',4',5,5'	- 9.244	- 0.557	5	- 1.771	- 1.797
1,4,5	- 8.715	- 1.002	3	- 1.540	- 1.595	2,2',4,4',5,5'	- 10.013	- 0.693	6	- 1.764	- 1.649
1,4,6	- 8.842	- 0.991	3	- 1.618	- 1.603	2,2',4,4',6,6'	- 9.567	- 0.535	6	- 1.908	- 1.759
1,6,7	- 8.934	- 0.939	3	- 1.599	- 1.639	deca	- 9.279	- 0.843	10	- 1.406	- 1.330
2,3,6	- 8.816	- 1.082	3	- 1.657	- 1.540	Phenol					
1,2,3,4	- 9.191	- 1.269	4	- 1.393	- 1.356	2	- 9.210	- 0.023	1	- 2.500	- 2.383
1,2,3,5	- 8.887	- 1.092	4	- 1.411	- 1.479	2,4	- 9.093	- 0.243	2	- 2.350	- 2.176
1,2,3,7	- 8.939	- 1.080	4	- 1.445	- 1.488	2,4,5	- 9.093	- 0.488	3	- 2.200	- 1.952
1,2,4,6	- 8.846	- 1.128	4	- 1.445	- 1.454	2,3,4,6	- 9.077	- 0.625	4	- 1.950	- 1.804
1,3,5,7	- 8.899	- 1.139	4	- 1.444	- 1.447	2,3,4,5,6	- 9.136	- 0.789	5	- 1.700	- 1.636
1,3,5,8	- 8.790	- 1.155	4	- 1.373	- 1.436	Benzene	- 9.388	0.063	1	- 2.440	- 2.442
1,3,6,7	- 8.985	- 1.100	4	- 1.490	- 1.474	1,2	- 9.295	- 0.168	2	- 2.220	- 2.228
1,4,5,8	- 8.652	- 1.180	4	- 1.345	- 1.418	1,3	- 9.420	- 0.191	2	- 2.200	- 2.212
1,4,6,7	- 8.895	- 1.118	4	- 1.431	- 1.461	1,4	- 9.235	- 0.243	2	- 2.200	- 2.176
1,2,3,5,7	- 8.937	- 1.239	5	- 1.340	- 1.324	1,2,3	- 9.379	- 0.333	3	- 1.960	- 2.060
octa	- 8.769	- 1.583	8	- 0.940	- 0.924	1,2,4	- 9.241	- 0.435	3	- 2.000	- 1.989
Biphenyl	- 9.273	- 0.434	0	- 2.410	- 2.151	1,3,5	- 9.588	- 0.381	3	- 1.990	- 2.027
2	- 9.166	- 0.222	1	- 2.097	- 2.245	1,2,3,4	- 9.281	- 0.556	4	- 1.760	- 1.852
3	- 9.030	- 0.524	1	- 2.108	- 2.035	1,2,3,5	- 9.298	- 0.592	4	- 1.790	- 1.827
4	- 8.867	- 0.561	1	- 2.056	- 2.009	1,2,4,5	- 9.190	- 0.635	4	- 1.810	- 1.797
2,3	- 9.244	- 0.352	2	- 1.956	- 2.101	penta	- 9.251	- 0.737	5	- 1.570	- 1.672
2,4	- 9.141	- 0.433	2	- 1.983	- 2.044	hexa	- 9.967	- 1.059	6	- 1.320	- 1.395

1) 表 1 中化合物的取代基均为 - Cl

实验中所有的电活性物质的溶液浓度为 5×10^{-4} mol/L, 取 3 mL 试样进行实验.

1.2 参数计算及统计分析

化合物的 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 等量子化学参数采用半经验量化软件 MOPAC97 的 PM3 算法计算. 统计分析在 STATGRAPHICS 软件(Ver. 4.0)上实现.

2 结果与讨论

表 1 所列 87 种化合物的量化参数是计算所得, 还原电位数据部分由实验测定, 部分取自文献^[3,81]. 运用多元逐步回归分析方法考查该组芳香族化合物的还原电位与量子化学参数间的定量相关关系:

$$E_{\text{RE}} = -3.751 - 0.886 E_{\text{LUMO}} - 0.146 E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$n = 87, r_{\text{adj}}^2 = 0.852,$$

$$S = 0.109, F = 247.9, p < 0.0001$$

式中, E_{RE} 为还原电极电位, E_{LUMO} 为最低未占据分子轨道能, E_{HOMO} 为最高占据分子轨道能, n 为回归分析的样本数, r_{adj}^2 为经自由度校正的复相关系数, S 为标准偏差, F 为检验的方差比, p 为回归的显著性水平.

从方程(1)可以看出, 与化学品氧化还原反应关系密切的分子结构参数 E_{LUMO} 、 E_{HOMO} 与还原电位 E_{RE} 呈良好的相关性. 进一步运用 t -检验方法考查它们各自的显著性, 结果表明两者的 t -检验值分别为 -20.708 和 -3.22, 其中, 与参数 E_{LUMO} 对应的 t -值远远高于 E_{HOMO} 的对应值, 即在决定化合物的还原特性时, E_{LUMO} 比 E_{HOMO} 更为显著. E_{RE} 与 E_{LUMO} 之间的相关关系如方程(2)所示:

$$E_{\text{RE}} = -2.374 - 0.817 E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

$$n = 87, r = -0.915, S = 0.115,$$

$$F = 437.1, p < 0.0001$$

相关系数检验的结果表明方程(2)显著, 即可以通过单一参数 E_{LUMO} 预测化合物的还原特性. 另外, 从所研究化合物的分子结构考虑, 除了萘和联苯 2 个化合物外, 其余所有化合物分子中都含有氯原子, 可以推测, 该组化合物的还原特性除了与分子骨架结构有关外, 还可能与

分子中的氯原子个数有关. 于是, 在备选参数中引入指示变量——氯原子个数 n_{Cl} , 重新进行逐步回归分析得方程(3):

$$E_{\text{RE}} = -2.450 - 0.681 E_{\text{LUMO}} + 0.057 n_{\text{Cl}} \quad (3)$$

$$n = 87, r_{\text{adj}}^2 = 0.912,$$

$$S = 0.084, F = 444.4, p < 0.0001$$

从上述方程看出, 化合物的还原电位与其分子轨道能量 E_{LUMO} 呈负相关, 与化合物分子中氯原子个数 n_{Cl} 呈正相关. 化合物的最低未占据分子轨道能(E_{LUMO}) 越低, 该空轨道越容易接受外来电子, 还原电位升高, 化合物容易被还原; 另外, 氯原子为吸电子取代基, 随着氯原子数量的增加, 苯环上电子云密度大大降低, 化合物分子容易接受电子, 容易被还原. 对于氯代芳香族化合物而言, 脱氯为还原反应, 而量子化学参数 E_{LUMO} 与还原反应的关系比 E_{HOMO} 与还原反应的关系更为密切, 因此, 当在被选参数中引入指示变量 n_{Cl} 后, 逐步回归分析时, 该指示变量进入方程(3), 而原本在方程(1)中包含的参数 E_{HOMO} 则被排除在外, 体现了逐步回归分析“有进有出”的优越性, 只有那些显著影响化合物性质的参数进入方程. 方程(3)中 2 个参数对应的 t -检验值分别为 -20.849 和 8.625. 考查方程(3)拟合残差的频数分布, 发现它与正态函数 $N(-2.2957 \times 10^{-15}, 0.0119^2)$ 无显著差异. Chi 方检验和 K-S 检验的结果列于表 2, 残差的统计分析结果表明, 该分布的斜度系数为 -0.7498, 峭度系数为 1.5186, 属负偏态分布.

表 2 方程(3)残差频数分布的统计检验结果

Table 2 The statistical test results of frequency

distribution of residuals of eq. (3)		
K-S 检验	Estimated KOLMOGOROV Statistic	0.045
	DPLUS	
	Estimated KOLMOGOROV Statistic	0.079
	DMINUS	
Chi 方检验	Estimated Overall Statistic DN	0.079
	Approximate Significance Level	0.649
	Chi Square Value	4.572
	Significance Level	0.600

方程中各变量间的共线性是衡量方程可靠性的重要指标之一, 共线性通常用变量间的自

相关系数矩阵和变膨胀因子 VIF 表示^[9]. 方程 (3) 的检验结果列于表 3, 可以看出, 该方程的参数间无明显的共线性现象. 据此, 方程 (3) 是一个比较理想的预测模型, 预测效果如图 1, 预测的残差分布如图 2 所示.

表 3 方程 (3) 中变量间的自相关矩阵和 VIF 值

Table 3 Correlation matrix and VIF of eq. (3)

参数	E_{LUMO}	n_{Cl}	VIF
E_{LUMO}	1.000		1.257
n_{Cl}	0.482	1.000	1.257

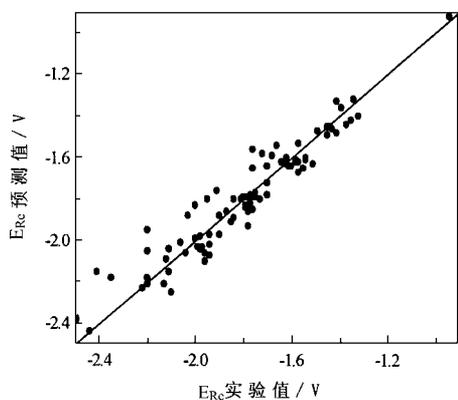


图 1 方程 (3) 的预测结果

Fig.1 The predicted result of eq. (3)

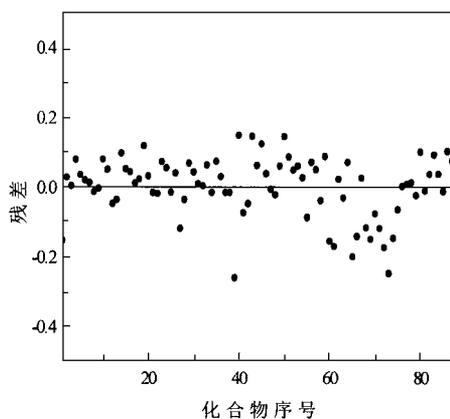


图 2 方程 (3) 的残差分布

Fig.2 The residual distribution of eq. (3)

3 结论

综上所述, 该组氯代芳香族化合物的还原特性与其分子结构描述符 (E_{LUMO} 、 n_{Cl}) 显著相关, 这既从理论上证实了该类化合物的还原机制, 也可以用所得方程初步预测与该组化合物结构相似的其它更多化合物的还原特性, 可以节省大量的人力、物力和财力. 量子化学参数能够比较准确地描述化合物的分子结构, 易于获得且理化意义明确, 用这些参数可以更好地预测化合物的性质、活性, 初步评价污染物的处理可能性, 为污染物控制和处理工艺的设计、改进提供理论支持.

参考文献:

- 1 Farwell S O, Beland F A, Geer R D. Reduction pathways of organohalogen compounds: part I. Chlorinated benzenes. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975, **61**:303 ~ 313.
- 2 Farwell S O et al. Interrupted Sweep voltammetry for the identification of polychlorinated biphenyls and naphthalenes. *Analytical Chemistry*, 1975b, **47**:895 ~ 903.
- 3 Rodgers J D, Jedral W, Bunce N J. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**:1453 ~ 1457.
- 4 Scott J P, Ollis D F. Interaction of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Process*, 1995, **14**:88 ~ 103.
- 5 Panizza M, Bocca C G. Electrochemical treatment of waste water containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research*, 2000, **34**:2601 ~ 2605.
- 6 王连生, 韩朔暎. 有机污染化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1998. 329 ~ 335.
- 7 平本兴正. 有机化合物的氧化还原特性评价. 日本丰桥技术科学大学硕士学位论文, 2001.
- 8 Wiley J R, Chen E C M et al. The determination of absolute electron affinities of chlorobenzenes, chloronaphthalenes and chlorinated biphenyls from reduction potentials. *J. Electroanalytical Chemistry*, 1991, **307**:169 ~ 182.
- 9 Wei D B, Zhang A Q et al. Progressive study and robustness test of QSAR model based on quantum chemical parameters for predicting BCF of selected polychlorinated organic compounds. *Chemosphere*, 2001, **44**:1421 ~ 1428.