

用碳链准长度估算多环芳烃的分配系数*

曹晨忠 李志良

(湖南大学化学化工系, 长沙 410082)

文 摘 根据极化效应指数理论计算出多环芳烃的分子极化指数和碳链准长度(N'), 研究发现, 碳链准长度 N' 与多环芳烃在正辛醇/水两相的分配系数 $\log K_{ow}$ 有良好的线性关系, 它可表示为 $\log K_{ow} = 0.5441 + 0.3767N'$ $n = 32$ $R = 0.9804$ $s = 0.2214$. 用 N' 估算和预测多环芳烃的分配系数 $\log K_{ow}$ 与测定值和 Leo 碎片法估算值一致, 并且准碳链长度 N' 可直接从分子结构计算得到, 经验成分较少, 也不需要引入其它结构校正因子。

关键词 多环芳烃, 碳链准长度, 分配系数, 极化效应。

多环芳烃是一类环境污染物, 不少有致癌作用⁽¹⁾。研究发现, 多环芳烃的致癌活性与分配系数之间有着重要的关系, 还有不少工作证明了多环芳烃的水溶解度(S)、土壤沉积物吸附系数(K_{oc})及生物富集因子(BCF)与其分配系数(K_{ow})之间存在良好的线性关系⁽²⁾。这表明多环芳烃化合物的正辛醇/水分配系数对研究多环芳烃的环境行为及生物活性具有重要意义。从实验直接测定多环芳烃分配系数是最为有效的。然而, 由于各种原因(例如, 多环芳烃的水溶性极低, 脂溶性极强, 测定其分配系数相当困难, 实验值并非总可以得到), 这就使得预测分配系数变得非常有用。Leo 的碎片常数法是基于从经验得来的碎片常数(f)和结构因子(F)估算正辛醇/水两相分配系数的一种方法, 该法有其方便之处, 也有其局限性⁽¹⁾。本文采用不同于 Leo 的碎片常数的方法即根据极化效应指数理论⁽³⁾, 计算分子的极化指数和碳链准长度, 将实验测定的多环芳烃化合物的分配系数与其碳链准长度联系起来, 然后对多环芳烃化合物的分配系数进行估算和预测, 结果比较满意。

1 碳链准长度的计算

作者⁽⁴⁾曾指出, 对于相同碳原子数目的链状烷烃, 其疏水性的大小与其极化效应的大小密切

相关。极化效应大的相当于碳链缩短, 其疏水性小一些。本文将这一种思考问题的方法拓展到多环芳烃中来, 以分子中每个碳原子作为电荷作用点计算极化效应指数(PEI)⁽³⁾, 对分子中所有碳原子求和得分子极化指数 $PT_{芳,N}$, 即

$$PT_{芳,N} = \sum_{i=1}^N PEI_i \quad (1)$$

然后, 以相同碳原子数目 N 的直链烷烃的分子极化指数 $PT_{直,N}$ 作基准, 计算多环芳烃分子的碳链准长度 N' [即 $N' = (PT_{直,N} / PT_{芳,N}) \times N$]。例如, 计算得到苯(苯可以看作多环芳烃的母体化合物, 故本文将苯、甲苯等几个化合物放在一起讨论)、蒽和菲的 $PT_{芳,N}$ 分别为 13.9752、39.8333 和 39.8551。含有 6 个和 14 个碳原子的直链烷烃的 $PT_{直,N}$ 分别为 11.5346 和 31.5267。因而可得到苯、蒽和菲三种化合物的碳链准长度 N' 分别为 4.952、11.0805 和 11.0745。由以上方法求出一些多环芳烃的分子极化指数 $PT_{芳,N}$ 和碳链准长度 N' 列于表 1。

2 结果与讨论

首先将没有取代基的多环芳烃(表 1 的 1~

收稿日期: 1996-05-31

* 国家自然科学基金、国家教委、机械工业部跨世纪优秀人才专项科研基金资助课题

15号化合物)的碳链准长度 N' 和文献(2)报道的相应化合物的正辛醇/水两相中的分配系数的测定值 $\log K_{ow}$ 进行作图(见图1),发现两者有很好的线性关系。回归分析得到以下方程:

$$\log K_{ow} = 0.2402 + 0.3904N'$$

$n = 15 \quad s = 0.1023 \quad R = 0.9968$

式(2)的相关系数 $R = 0.9968$ 接近1以及图1表明,对于没有取代基的多环芳烃,可以用碳链准长度 N' 定量关联其分配系数,具有烷基取代

的多环芳烃其分配系数 $\log K_{ow}$ 是否也与碳链准长度 N' 有线性关系呢?因而,我们把有烷基取代的和无取代基的多环芳烃(表1中的32个化合物)放在一起,作 $\log K_{ow} \sim N'$ 图(见图2),发现这些化合物分配系数 $\log K_{ow}$ 的测定值⁽²⁾ 与其碳链准长度之间也存在良好的线性关系。对32个化合物进行回归分析得:

$$\log K_{ow} = 0.5441 + 0.3767N'$$

$n = 32 \quad s = -0.2214 \quad R = 0.9804$

表1 多环芳烃的分子极化指数 PT, 碳链准长度 N' 和分配系数

序号	化合物	PT	N'	$\log K_{ow}^{(1)}$	$\log K_{ow}^{计a}$	偏差 ^b
1	苯	13.9752	4.9522	2.142	2.409	0.267
2	萘	26.8216	8.0082	3.29	3.56	0.27
3	菲	39.8551	11.0745	4.50	4.72	0.22
4	蒽	39.8333	11.0805	4.63	4.72	0.09
5	芘	48.7983	11.9905	5.08	5.06	-0.02
6	荧蒽	49.2431	11.8823	4.85	5.02	0.17
7	三亚苯	55.9378	13.3932	5.49	5.59	0.10
8		53.9917	13.8760	5.73	5.77	0.04
9	苯并(a)蒽	53.7017	13.9509	5.79	5.80	0.01
10	丁省	52.9265	14.1552	5.76	5.88	0.12
11	3,4-苯并荧蒽	63.6503	14.6676	5.78	6.07	0.29
12	苯并(a)芘	64.7226	14.4238	6.04	5.98	-0.06
13		64.8341	14.3998	5.82	5.97	0.15
14	苯并(g,h,j)	68.3479	16.6551	6.63	6.82	0.19
15	3,4-苯并丁省	67.2115	16.9367	6.82	6.92	0.10
16	甲苯	16.7768	5.8433	2.77	2.75	-0.02
17	苯乙烯	19.3719	6.8088	2.90	3.11	0.21
18	2-甲基萘	29.7436	8.8702	4.09	3.89	-0.20
19	萘烯	35.3675	8.9896	3.99	3.93	-0.06
20	联苯	32.6206	9.6967	4.13	4.20	0.07
21	芴	37.5759	10.0362	4.23	4.32	0.09
22	4-甲基联苯	35.5210	10.6168	4.66	4.54	-0.12
23	1-甲基芴	40.6593	10.8554	4.97	4.63	-0.34
24	1-甲基菲	42.9512	11.8904	5.08	5.02	-0.06
25	3-甲基菲	42.8536	11.9174	5.15	5.03	-0.12
26	9-甲基菲	42.9551	11.8782	5.10	5.02	-0.08
27	2-甲基菲	42.8302	11.9240	5.24	5.04	-0.20
28	苯并(a)芴	51.7460	12.8437	5.68	5.38	-0.30
29	苯并(b)芴	51.5874	12.8832	5.77	5.40	-0.37
30	9,10-二甲基蒽	46.3362	12.6276	5.69	5.30	-0.39
31	2-乙基蒽	45.5193	12.8539	5.85	5.39	-0.46
32	9-苯基蒽	59.8087	15.6098	6.01	6.42	-0.41

* 以本文式(3)计算; b 计算值与测定值之差

比较图1和图2[或式(2)和(3)]可以看出,将烷基取代的多环芳烃一起考虑后,其 $\log K_{ow} \sim N'$ 的相关性要比取代多环芳烃的 $\log K_{ow} \sim N'$ 相关性稍差一些。我们认为造成这种差异的可能因素之一是取代基上的化学键与溶剂的接触情

况不同。其具体情况目前尚不清楚,有待进一步研究。

Klopman⁽⁵⁾ 等认为,分配系数 $\log K_{ow}$ 的实验偏差在0.4log 单位之内。式(3)的标准偏差 s 为0.22log 单位,小于实验偏差,因而式(3)完全可

以用来估算和预测多环芳烃的正辛醇/水两相的分配系数($\log K_{ow}$)。表1列出了由式(3)估算的各化合物的分配系数($\log K_{ow}$ 计),除2个值稍大于

0.4log 单位外,其余都在实验偏差(0.4log 单位)之内。

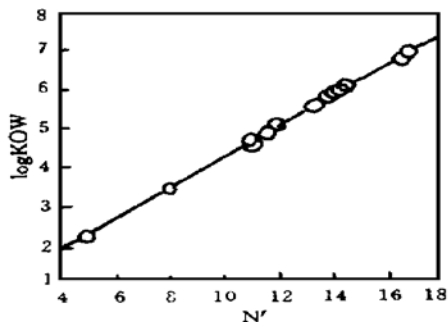


图1 无取代基多环芳烃的 $\log K_{ow} \sim N'$ 关系

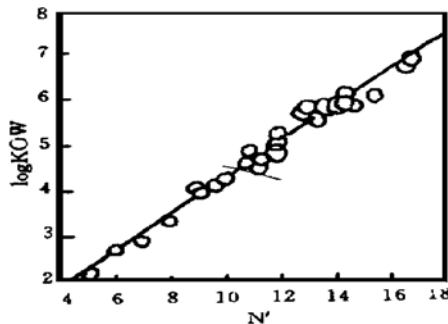


图2 包括取代多环芳烃的 $\log K_{ow} \sim N'$ 关系

文献(2)指出,Leo 碎片法可以相当准确地估算多环芳烃的分配系数。作为对式(3)适用性的验证,我们由式(3)对多环芳烃的分配系数进

行了预测,结果与 Leo 碎片法估算值一致,表2是几个例子。

表2 某些多环芳烃的 $\log K_{ow}$ 预测值

化合物	苯并	二苯并	二苯并	三苯并	三苯并
	[b]	[b, def]	[a, j] 丁省	[b, def, p]	[a, c, j] 丁省
N'	16.7320	17.4737	19.7104	20.1021	22.3686
$\log K_{ow}$ 本文 ^a	6.85	7.13	7.97	8.12	8.97
$\log K_{ow}$ 估 ^b	6.77	7.22	7.93	8.38	9.09

a 由本文式(3)预测值; b 由 Leo 碎片法估算,摘自文献(2)

由以上讨论可知,本文计算的碳链准长度 N' 可以较好地估算和预测多环芳烃在正辛醇/水两相中的分配系数 $\log K_{ow}$ 。碳链准长度可直接从分子结构计算而得,经验成分较少,也不需要引入其它结构校正因子。因而本文方法具有方便适用的优点。

参考文献

- 1 王连生. 有机污染物化学(下册), 北京: 科学出版社, 1991, 3, 9~ 19
- 2 王连生. 有机污染物化学(上册), 北京: 科学出版社, 1990 57

~ 71

- 3 曹晨忠. 化学通报, 1995, (10): 48~ 51
- 4 曹晨忠. 有机化学, 1996, (2): 133~ 138
- 5 Gilles Klopman, Ju-Yun Li and Shaomeng Wang et al. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1994, 34, 752~ 781

作者简介

曹晨忠 男, 1957年5月生, 硕士。湘潭师范学院化学系教授, 主要从事有机化合物结构/性能(活性)关系的研究, 已在《J. Chem. Educ.》、《中国科学》和《科学通报》等国内外各级学术刊物上发表论文30多篇, 现为湖南大学高级访问学者。

Estimation of partition coefficient for the multiring hydrocarbon using the quasi-length of carbon chain

Cao Chenzhong and Li Zhiliang

Department of Chemistry and Chemical Engineering Hunan University, Changsha 410082

Abstract— The molecular polarizability index and quasi-length of carbon chain have been calculated for the multiring hydrocarbon basing on the polarizability effect index (PEI) theory. It was discovered that there was a good lineality relation between quasi-length of carbon chain (N') and the logarithm of partition coefficient in n-octyl alcohol and water ($\log K_{ow}$) for the multiring hydrocarbon and the relationship can be expressed as follows: $\log K_{ow} = 0.5441 + 0.3767N'_{n=32}$ $R = 0.9804$ $s = 0.2214$. The $\log K_{ow}$ values estimated and predicted by the expression a good agreement with the values measured and estimated by Leo's method more over the quasi-length of carbon chain (N') can be calculated directly from the molecular structure and it does not require any correct factor of molecular structure for the calculation of N' .

Key words: multiring hydrocarbon quasi-length of carbon chain, coefficient, estimation