

文章编号: 1007-6492(1999)03-0001-03

## 芳香化合物的疏水常数测定及其温度效应

王福安<sup>1</sup>, 马金星<sup>1</sup>, 杨炎锋<sup>2</sup>, 任保增<sup>1</sup>

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 平顶山尼龙66盐厂, 河南 平顶山 467000)

**摘 要:** 疏水常数是有机污染物的亲脂性参数, 是决定有机物分子在环境中转移、分配以及通过生物膜吸收, 在组织内渗透、消除的重要性质, 是环境科学研究和环境保护评价的一个重要参数。采用摇瓶法, 用高效液相色谱仪测定了典型芳香化合物中的6种烷基苯和7种芳胺类化合物在温度为25~60℃下的疏水常数; 根据化工热力学的相平衡理论, 提出了疏水常数随温度变化的热力学关系, 由实验数据计算确定了相际传递焓 $\Delta H$ 和相际传递熵 $\Delta S$ ; 并讨论了疏水常数的温度效应系数, 与文献值有相同的数量级。

**关键词:** 芳香化合物; 疏水常数; 温度效应

**中图分类号:** O 657.91 **文献标识码:** A

### 0 引言

在环境科学研究中, 有机物的定量结构活性相关(Quantitative Structure - Activity Relationship, QSAR)的研究是近十年来迅速发展的多学科交叉渗透的新课题<sup>[1]</sup>。该研究领域广泛应用的一个重要参数是疏水常数<sup>[2]</sup>。对于生命系统而言, 疏水常数在生命起源、生物进化和生存发展中起着至关重要的作用, 在生化工程、化学工程、环境科学中起着重要的作用, 是决定分子通过生物膜进行吸收、在组织中渗透和消除的重要因素, 在预测分子的跨膜传递特性、蛋白质结合、受体亲和性、药理活性和新药设计方面有相当广泛的应用<sup>[3]</sup>。化合物的疏水常数定义为化合物在脂水两相中平衡浓度之比, 表示疏水常数的最理想溶液是烃/水, 但因大多数化合物在烃类中的溶解度很小, 常以正辛醇/水作为模拟生物膜的溶液, 因此, 疏水常数一般用正辛醇/水分配系数计量, 常用 $K_{ow}$ 表示, 定义为平衡条件下某一化合物在正辛醇相与水相中的浓度之比, 由于有机物的 $K_{ow}$ 值的范围甚大, 一般在 $10^{-3}$ ~ $10^7$ 之间, 常以 $\log K_{ow}$ 表征。

疏水常数的实验测定方法, 主要有摇瓶法、产生柱法、反相高效液相色谱法(RP-HPLC)和外推容量因子法等<sup>[1,2]</sup>。摇瓶法是一种经典的测定方

法, 最为直接、准确, 但测定过程比较烦琐、费时; HPLC法对待测物的纯度要求不高, 且对两相体积、进样量精度也要求不高, 但该法的准确度取决于所选的参比物是否合适, 参比物越多, 待测物的准确度越高, 而 $\log K_{ow}$ 与 $\log K'$ (容量因子)相关, 一般仅适用于同类化合物<sup>[4]</sup>; 外推容量因子法无此限制, 但均需准确已知多种参比物的 $K_{ow}$ 值。本文采用摇瓶法测定鲜见文献报道的典型环境污染物——烷基苯和芳胺类化合物的疏水常数, 并研究了疏水常数的温度效应。

### 1 疏水常数的测定

摇瓶法是疏水常数测定中用的最多、范围最广、结果最可靠的测定方法, 特别适合于弱电离的溶质<sup>[1,3]</sup>。该法是将少量溶质溶解在相互饱和的水及正辛醇相中, 摇动下达到两相分配平衡, 然后将两相分离并且分析两相或其中一相的组成, 从而根据疏水常数的定义计算疏水常数 $\log K_{ow}$ 的值。

#### 1.1 实验原料

- (1) 水(用高锰酸钾处理的二次蒸馏水);
- (2) 甲醇(分析纯试剂, 上海化学试剂总厂出品, 经蒸馏后使用);
- (3) 供测试用的化合物(如苯、苯胺等)初始

收稿日期: 1999-04-05; 修订日期: 1999-05-07

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(964030900)

作者简介: 王福安(1938-), 男, 河南省镇平县人, 郑州工业大学教授, 主要从事化工热力学方面的研究。

纯度均为分析纯试剂,经过精密分馏柱切割,截取沸点和折光指数不变的馏分作为测试样品。

### 1.2 实验设备

- (1) 岛津 LC-6A 型高效液相色谱仪;
- (2) CR-3A 型色谱数据处理机;
- (3) 超级恒温水浴(控温精度:  $\pm 0.01\text{K}$ );
- (4) 超声波振荡器。

### 1.3 疏水常数测定

摇瓶法测定分配系数时,通常要采用预饱和技术,即将为水所饱和的正辛醇与饱和了正辛醇的水等体积混合(本实验用移液管各取 25 ml),然后把一定量的溶质加入其中配制成溶液。对于液体化合物(如苯、苯胺等),一般配制成为  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  体积浓度的溶液;对于固体化合物(如联苯胺、乙酰苯胺等),一般配制成为  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  重量浓度的溶液。

为了测定不同温度下化合物的疏水常数,样品必须在测定所要求的温度下恒定以达到平衡。本实验是将装样品的锥形瓶密封放在超级恒温水浴中,并每隔 10 min 激烈地把样品瓶摇动一次,以便样品在正辛醇/水两相中分配平衡(经实验测定不同时间溶液中溶质的浓度,一般约 30 min 左右浓度就不再变化,即达到平衡),然后,恒温静置约 10 h,使正辛醇/水两相充分分层。

开启液相色谱仪系统,以甲醇和水体系作为流动相,设定适宜的操作参数,如流动相流量、组成、检测器波长、柱温等,待稳定后用微量取样器分别抽取水相和正辛醇相样品,通过六通进样器定量  $20 \mu\text{l}$  进样,仪器自动记录色谱峰面积等数据。每个样品至少做平行测定 3 次,根据定义计算疏水常数。

### 1.4 疏水常数实验测定结果

在实验测试系统得到验证的基础上,实验测定了不同温度下烷基苯及芳胺类物质在不同温度下疏水常数的数值,如表 1 所示。

## 2 疏水常数的温度效应

疏水常数一般在常温( $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ )下测量,研究温度对疏水常数影响的文献报道很少,甚至根本不提所研究的疏水常数是什么温度下的数据<sup>[1-3]</sup>,所以对同一种物质的疏水常数,文献中的值经常有差异。本文采用超级恒温水浴精确控制平衡测定温度,实验测定了一些物质在不同温度下的疏水常数。

按定义,疏水常数是物质在正辛醇/水两相分

配平衡时的平衡常数,根据热力学的相平衡理论,相平衡常数与物质在两相间的传递自由焓有着如下关系

$$\Delta G = -RT \ln K_{ow}, \quad (1)$$

又根据热力学函数的定义

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

所以

$$\log K_{ow} = -\frac{\Delta H}{2.3026RT} + \frac{\Delta S}{2.3026R} \quad (3)$$

式(3)表明,  $\log K_{ow}$  与  $1/T$  之间存在直线关系,据此,可由表 1 中实验数据求得相际传递焓  $\Delta H$  和传递熵  $\Delta S$ <sup>[5]</sup> 列于表 2 中,并同时列出式(3)的相关系数。表 2 显示出疏水常数与温度(的倒数)有着良好的线性关系,负的  $\Delta S$  表明分配过程是放热的,  $\Delta S$  为正值表明该过程是自发进行的。

表 1 疏水常数的测定结果

有机化合物	温度 / $^\circ\text{C}$				
	25.0	30.0	40.0	50.0	60.0
苯胺	0.9053	0.8943	0.8662	0.8455	0.8258
邻甲苯胺	1.334	1.326	1.310	1.297	1.280
N,N-二甲苯胺	2.275	2.264	2.233	2.195	2.162
对硝基苯胺	1.419	1.398	1.359	1.317	1.276
二苯胺	3.523	3.502	3.468	3.432	3.384
乙酰苯胺	1.211	1.195	1.158	1.133	1.092
联苯胺	1.650	1.625	1.582	1.525	1.480
苯	2.134	2.113	2.076	2.031	1.986
甲苯	2.718	2.694	2.656	2.597	2.553
乙苯	3.192	3.156	3.103	3.058	2.980
间二甲苯	3.286	3.224	3.187	3.105	3.020
邻二甲苯	3.007	2.980	2.936	2.867	2.831
正丙苯	3.704	3.674	3.605	3.548	3.465

表 2 疏水常数温度效应的热力学函数

化合物	$\Delta H/(\text{J/mol})$	$\Delta S/(\text{J/mol}\cdot\text{K})$	相关系数
苯胺	-4375	2.645	0.9989
邻甲苯胺	-2885	15.867	0.9987
N,N-二甲苯胺	-6245	22.689	0.9962
对硝基苯胺	-7732	1.248	0.9992
二苯胺	-7525	42.234	0.9981
乙酰苯胺	-6320	2.002	0.9967
联苯胺	-9277	0.5096	0.9982
苯	-7983	14.161	0.9976
甲苯	-9008	21.863	0.9965
乙苯	-10970	24.310	0.9937
间二甲苯	-13631	17.100	0.9892
邻二甲苯	-9804	24.709	0.9959
正丙苯	-12742	28.253	0.9964

疏水常数的温度效应系数定义为单位温度变

化时疏水常数的变化,用  $d(\log K_{ow})/dT$  表示,单位是  $K^{-1}$ . 根据式(3),疏水常数的温度效应系数表达式为

$$d(\log K_{ow})/dT = \frac{\Delta H}{2.3026RT^2}, \quad (4)$$

因此,根据表1中实验数据,可以求出疏水常数的温度效应系数值在  $(2.00 \sim 8.00) \times 10^{-3}$  范围内,与文献[3]所列的数据位级相同.从相平衡的观点出发,当温度变化较大时,温度的影响是不能忽略的.就“室温”的概念,有时可能产生明显的测量误差.因此,疏水常数测量时,精确控制温度是必要的.

### 3 结论

采用传统的摇瓶法用高效液相色谱技术,实验测定了鲜见文献报道的典型环境污染物——烷基苯和芳胺类化合物在不同温度下的疏水常数;根据相平衡理论,提出了疏水常数随温度变化的热力学关系,由实验确定了相际传递焓  $\Delta H$  和相际传递熵  $\Delta S$ . 负的  $\Delta H$  表明分配过程是放热的,  $\Delta S$  为正值表明该过程是自发进行的.

疏水常数的温度效应系数一般只在千分位

上,与文献所列的位级相同.认为在疏水常数测量时,精确控制温度是必要的,而传统以“室温”表示测量温度显得有点粗糙.

### 参考文献:

- [1] 王连生.环境化学进展[M].北京:化学工业出版社,1995.
- [2] BAHADUR N P, SHIU W, MACKAY D. Temperature dependence of octanol - water partition coefficients for selected chlorobenzenes[J]. J Chem Eng Data, 1997, 42: 685 - 688.
- [3] SANGSTER J. Octanol - water partition coefficients of simple organic compounds[J]. J Phys Chem Ref Data, 1989, 18(3): 1111 - 1229.
- [4] 邹汉法, 张玉奎. 反相色谱法和反相离子对色谱法测定有机离子在正辛醇/水中分配系数的比较[J]. 自然科学进展——国家重点实验室通讯, 1995, 5(5): 581 - 586.
- [5] 任保增. 有机化合物的环境性质模型[D]. 北京: 北京化工大学, 1997.
- [6] 蒋登高, 赵燕, 陈志峰. 喹诺酮类药物疏水常数的测定[J]. 郑州工业大学学报, 1998, 19(增刊): 25 - 29.

## The Measurement and Temperature Dependence of Hydrophobic Constants for Selected Aromatic Compounds

WANG Fu - an<sup>1</sup>, MA Jin - xing<sup>1</sup>, YANG Yan - feng<sup>2</sup>, REN Bao - zeng<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Nylon 66 Salt of Pingdingshan, Pingdingshan 467000, China)

**Abstract:** The hydrophobic constants of alkyl benzene and aromatic amines at different temperatures are measured by a shake - flask method. Based on the phase equilibrium theory, the thermodynamic relationship of hydrophobic constant changing with temperature is proposed, and the interphase transfer entropy, and the interphase transfer enthalpy are determined respectively. The temperature effect coefficient of hydrophobic constant is discussed, which magnitude is the same as the values supplied by the literature.

**Key words:** aromatic compounds; hydrophobic constants; temperature effect