

文章编号:1007-6492(1999)03-0010-03

典型有机污染物疏水常数的基团贡献模型

任保增¹, 刘建华¹, 杨炎锋², 王福安¹

(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, 是环境科学研究和环境保护评价的一个重要参数. 在前人研究工作的基础上, 建立了比较简单实用的预测/计算有机化合物疏水常数的基团贡献新模型. 采用逐步回归优化算法, 由国际公认比较准确的203种化合物的疏水常数实验数据, 确定了49个基团贡献和参数值. 根据所建疏水常数基团贡献新模型, 计算出203种化合物的疏水常数, 与实验值相比较, 均在一般实验误差范围内, 证明文中提出的新基团贡献模型预测/估算有机化合物的疏水常数是可行的.

关键词: 有机污染; 疏水常数; 基团贡献; 模型

中图分类号: O 642.4 **文献标识码:** A

0 引言

目前, 计算疏水常数的最常用方法是 Hansch 碎片常数加合法^[1], 但由于该法含有许多碎片常数数值和有时比较混乱的结构因子值, 应用时相当麻烦. 对于结构复杂的化合物预测能力较差, 因此, 迫切需要开发一种预测能力较强且具有一定理论基础的新的计算模型. UNIFAC 基团贡献法是一种很有发展前景的方法^[2].

生态环境中遇到的化合物成千上万, 由其组成的混合物更是不计其数, 但组成这些体系的基团数目却是很有限制的. 因此, 把体系的性质看成是基团性质的贡献之和, 通过确定为数不多的基团参数来预测包含这些基团的大量体系的性质, 这就是基团贡献法(Group Contribution Method)的基本思想^[3].

本文在前人研究工作基础上, 提出了一种较简单的计算疏水常数的基团贡献模型, 对环境化合物有较好的适用性和较强的预测功能.

1 疏水常数的基团贡献新模型

1.1 疏水常数的基团贡献化

任何基团贡献法都含有如下假设: 各基团所起的作用是独立的, 且具有加和性. 对于化合物的疏水常数(正辛醇/水分配系数), 首先要考察疏水

常数直接基团贡献化的可能性. 一个物性能否基团贡献化, 首先需要绘出一些正构烷烃的物性随碳原子数的变化曲线, 然后根据曲线的性质确定是否可以基团贡献化和怎样基团贡献化. 一些正构烷烃的疏水常数^[4]随碳原子数的变化如图1所示.

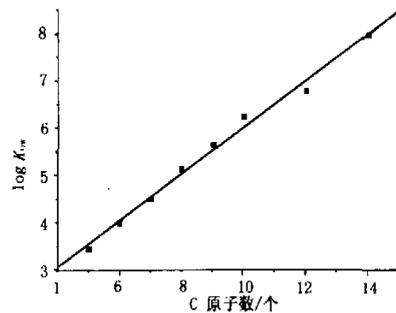


图1 正构烷烃的疏水常数与其碳原子数的关系

图1中的关系用直线方程表示为

$$\log K_{ow} = 1.0734 + 0.4960 N_c \quad (1)$$

$N = 8$, 相关系数 = 0.9957, $F(N - 2) = 693.2$.

式中: $\log K_{ow}$ ——疏水常数;

N_c ——正构烷烃的碳原子数;

N ——正构烷烃数;

$F(N - 2)$ ——数理统计的 F 检验值.

显然, 疏水常数与碳原子数有良好的直线关系. 这

收稿日期: 1999-05-20; 修订日期: 1999-06-16

基金项目: 河南省1999年度杰出青年基金资助项目

作者简介: 任保增(1962-), 男, 河南省新野县人, 郑州工业大学副教授, 博士, 主要从事环境化工及计算机模拟方面的研究.

表明可以直接用基团贡献的思想和方法把疏水常数基团贡献化。

1.2 基团的划分

根据文献[5,6]的基团划分方法,针对环境化合物(列入污染物控制“黑名单”的10种卤代烃类,6种苯系物,4种氯代苯类,1种多氯联苯,7种酚类,6种硝基苯,4种苯胺,7种多环芳烃,8种农药,丙烯腈和两种亚硝胺等)^[4]的疏水常数的计算(或估算),并结合疏水常数数据源^[4]的特点,本文划分的49个基团列于表1中。

1.3 基团参数的确定

依据上述划分出的基团,再用一定数量的疏水常数实验数据,由简单的含基团较少的化合物逐步回归出各个基团的参数值,再采用逐步回归法对所有的基团同时进行拟合,得到总体优化的基团参数值。

目标函数

$$O.F. = \sum_i \sum_j (\log K_{ow_i}^{exp} - \log K_{ow_i}^{cal})^2 \quad (2)$$

式中: $\log K_{ow_i}^{exp}$ ——化合物*i*的疏水常数实验(文献)值;

$\log K_{ow_i}^{cal}$ ——化合物*i*的疏水常数计算值。

总和是对参加回归的化合物*i*及其所有数据点*j*进行的。

考虑到多元线性逐步回归方法的特性,实际得到的基团贡献模型是^[7]

$$\log K_{ow} = \log K_{ow}^0 + \sum n_i C_i \quad (3)$$

式中: $\log K_{ow}^0$ ——特征疏水常数,是直线的截距;

n_i ——分子中基团*i*的个数;

C_i ——分子中基团*i*对疏水常数 $\log K_{ow}$ 的贡献值。

以式(2)为目标函数,由203种化合物的疏水常数^[4]确定出的最优化基团贡献计算式为式(4),其中基团贡献参数值示于表1。

$$\log K_{ow} = 0.626307 + \sum n_i C_i \quad (4)$$

式中:相关系数=0.9956,标准偏差 $\sigma_s=0.174$ 。

1.4 计算结果

根据表1的基团贡献参数值,由式(4)计算出的疏水常数按化合物种类分类与实验值^[4]的比较,平均相对误差ARD列于表2中。由203个数据点所组成的样本集,总的平均相对误差为4.43。平均相对误差ARD由下式计算

$$ARD = \left| \frac{\log K_{ow}^{cal} - \log K_{ow}^{exp}}{\log K_{ow}^{exp}} \right| \times 100/N \quad (5)$$

式中:*N*为数据点数。

从表2可以看出,用本文提出的新基团贡献模型预测/估算有机化合物的疏水常数是可行的。

表1 式(4)的基团贡献参数

编号	基团	C_i	编号	基团	C_i
1	CH ₃	0.54854	26	CH ₂ N	-1.8151
2	CH ₂	0.52662	27	ACNH ₂	-1.0759
3	CH	0.23037	28	C ₅ H ₅ N	0.02369
4	C	0.32779	29	C ₅ H ₄ N	0.10716
5	CH ₂ =CH	0.67451	30	C ₆ H ₅ N	-0.04339
6	CH=CH	0.58516	31	CH ₂ Cl	0.58889
7	CH ₂ =C	0.62661	32	CH ₂ Br	0.53097
8	CH≡C	0.35520	33	CH ₂ I	0.85859
9	ACH	0.26576	34	CH ₂ F	-0.03641
10	ACCH ₃	0.72914	35	ACCl	0.88492
11	ACCH ₂	0.69753	36	ACBr	1.03492
12	ACCH	0.62376	37	ACI	1.29492
13	AAC	0.34202	38	ACF	0.31492
14	AC	0.48194	39	CH ₃ CN	-0.96631
15	ACH ₂	0.04502	40	CH ₂ CN	-1.01928
16	CCH ₂	0.47140	41	CHCN	-1.26339
17	CCH	0.24508	42	CH ₂ =CH-CN	-0.37631
18	CCCH ₃	0.87739	43	CH=CH-CN	-0.49703
19	CH ₃ NH ₂	-1.3105	44	CH=C-CN	-0.49485
20	CH ₂ NH ₂	-1.2633	45	ACCN	-0.30178
21	CHNH ₂	-1.4678	46	CH ₃ NO ₂	-0.95631
22	CH ₂ NH	-0.7962	47	CH ₂ NO ₂	-0.75533
23	CH ₂ NH	-1.2072	48	CHNO ₂	-1.10193
24	CHNH	-1.9052	49	ACNO ₂	-0.04762
25	CH ₃ N	-0.8619			

表2 式(4)计算的疏水常数结果

物质类别	数据点数	ARD/%	物质类别	数据点数	ARD/%
链烷烃	12	3.334	胺	53	7.108
链烯烃	13	2.527	卤化物	24	5.693
芳烃	23	1.796	腈	18	5.979
多环芳烃	41	1.863	硝基物	10	2.481
环烷烃	9	1.710			

2 结论

本文把基团贡献的思想和方法成功地应用于最常用的环境性质(疏水常数)的关联和预测计算中,建立了比较简单、实用的计算/预测有机化合物疏水常数的基团贡献新模型;根据环境污染控制中列入优先控制“黑名单”的物质类型,采用逐步回归优化算法,由国际公认比较准确的203种化合物的疏水常数实验数据,确定了49个基团贡献(C_i)参数值。

根据所建疏水常数基团贡献新模型和相应的基团贡献参数值,计算典型化合物的疏水常数,与实验值相比较,总的平均相对误差为4.43%,均在一般实验误差(大约5%左右)范围内,证明采用本文提出的新基团贡献模型预测/估算有机化合物的疏水常数是可行的。

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] 杨炎锋,周 玳,王连生.分子官能团贡献法在预测有机物理性质中的应用前景[J].环境科学进展,1995,3(5):8-17.
- [3] 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.
- [4] SANGSTER J. Octanol - water partition coefficients of simple organic compounds[J]. J Phys Chem Ref Data, 1989, 18(3):1111-1229.
- [5] BOGDANIC G, FREDENSLUND A. Revision of the group - contribution flory equation of state for phase equilibria calculations in mixtures with polymers 1. prediction of vapor - liquid equilibria for polymer solutions[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33:1331-1340.
- [6] LEE B, DANNER P. Group - contribution lattice - fluid EOS; prediction of LLE in polymer solutions[J]. AIChE Journal, 1996, 42(11):3223-3230.
- [7] CONSTANTINO L, CANI R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds[J]. AIChE Journal, 1994, 40(10):1697-1709.

New Group Contribution Method for Estimating Hydrophobic Constants of Selected Organic Pollutants

REN Bao - zeng¹, LIU Jian - hua¹, YANG Yan - feng², WANG Fu - an¹

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

Abstract: In this paper, a relatively simple and applicable group contribution model is proposed, which is used to calculate or predict the hydrophobic constants. with a progressive regression method, the experimental hydrophobic constants of 203 compounds, which are internationally accepted, are utilized to determine 49 group contribution values. Based on this new group contribution model for the hydrophobic constant, the hydrophobic constant of 203 compounds is then calculated. Compared with the experimental data, the total average relative deviation (ARD) for this model is 4.43%. The ARD are within the experimental deviation scopes. It is shown from their calculation or prediction results that, this new model is feasible for the hydrophobic constant calculation.

Key words: organic pollution; hydrophobic constant; group contribution; model