

多氯代二苯并呋喃的 $\lg K_{ow}$ 与原子电荷的 QSPR 研究

饶火瑜 乐长高

(东华理工学院应用化学系 江西抚州 344000)

摘 要 采用 G98W 程序包中的 AM1 方法对 135 个多氯代二苯并呋喃(PCDFs)分子和二苯并呋喃进行了优化计算, 作业命令为 #p Am1 opt freq scf(conver=9), 以计算所得的碳、氧原子电荷作为 PCDFs 分子结构描述符, 运用多元线性回归技术建立了对 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 与原子电荷的七元方程, 相关系数为 0.9307, 标准偏差为 0.19117, 经检验该模型的稳健性好, 并对未有实验数据的 85 个 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 进行预测。

关键词 多氯代二苯并呋喃 正辛醇/水分配系数 原子电荷 定量结构-性质关系

QSPR Study of $\lg K_{ow}$ and Atomic Charges of Polychlorinated Dibenzofurans

Rao Huoyu, Le Zhanggao

(Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou Jiangxi 344000)

Abstract The geometrical optimization on 135 kinds polychlorinated dibenzofurans(PCDFs) and dibenzofuran with AM1 method included in G98W package, job control is #p Am1 opt freq scf(conver=9), the calculated mulliken atomic charge of carbon atoms and oxygen atom are used as the structural descriptors of PCDFs molecules, the quantitative equation between the $\lg K_{ow}$ and the atomic charge of PCDFs with multiple linear regression method, the duplicate regression coefficient is 0.9309, the standard deviation is 0.19117, the solidity of the model is verified to be excellent, the $\lg K_{ow}$ of 85 PCDFs without experimental value have been predicted with the model.

Key words Polychlorinated dibenzofurans, *n*-Octanol/water partition coefficient, Atomic charge, QSPR

多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans), 简称 PCDFs, 属二恶英类化合物, 是持续性有机污染物的一类, 由于它对环境、生物和人体极其有害, 近年来已引起广大环境科学家和公众的特别关注。按照《关于持续性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》, 正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)是用于判断某种化合物是否属于持续性有机污染物的重要判据^[1]。就 PCDFs 而言, 因氯原子取代个数及位置的不同, PCDFs 共有 135 个异构体^[2]。而单一的 PCDF 纯物质通常难以获得, 而且有些共存的 PCDFs 即使是用 GC/MS 方法仍不容易分开, 因此还有相当多的 PCDFs 无实验数据。从 PCDFs 现有的 $\lg K_{ow}$ 实验数据出发, 找出其与 PCDFs 分子结构之间的定量关系, 有着十分重要的意义。近年来, 黄俊等分别应用分子距边矢量结合神经网络法^[3]和单苯环氯取

饶火瑜 30 岁, 硕士, 讲师, 从事量化研究。

江西省自然科学基金资助项目(0120019)

2003-03-11 收稿, 2003-08-08 修回

代指数法^[4]对未有实验值的 85 个 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 进行了预测, 两法预测值普遍相差较大, 个别相差高达 1.1。最近, Wang 等报道了 PCDFs 的气相色谱保留指数与 $\lg K_{ow}$ 的定量关系^[5], 该法对 135 个 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 的预测值与 SOFA 法^[6]的预测值绝对平均误差达到 0.34, 两法对一氯代二苯并呋喃的 $\lg K_{ow}$ 的预测值平均相差 0.80。上述报道说明, 分子连接性指数与气相色谱保留指数仍有一定的局限性, 对 PCDFs 的三环结构区分程度不很理想, 仍有必要从理论上发展其它方法。

最近, 黄俊等^[7]运用量子化学 AM1 方法预测了多氯联苯的色谱保留值及理化性质(含 $\lg K_{ow}$), 取得了较好的结果。本文以 AM1 方法计算得到的原子电荷为 PCDFs 的分子结构描述符, 利用多元线性回归技术建立了 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 与原子电荷的定量关系, 复相关系数达到 0.9307。

1 理论部分

近年来, 由 Kamlet 等^[8]发展起来的线性溶解能相关(LSER)理论在有机污染物的 QSPR 研究中得到了广泛的应用。Wilson 等^[9]应用理论计算的参数, 提出了理论线性溶解能相关(TLSER)模型。

笔者在前人基础上, 结合 PCDFs 的结构(见图 1), 提出其理化性质与环上碳、氧原子电荷相关模型, 即:

$$\text{Property} = a_0 + a_1 Q_{C1} + a_2 Q_{C2} + a_3 Q_{C3} + a_4 Q_{C4} + a_5 Q_O + a_6 Q_{C6} + a_7 Q_{C7} + a_8 Q_{C8} + a_9 Q_{C9} \quad (1)$$

式中: Property 为分配性质, Q_{C1} 、 Q_{C2} 、 Q_{C3} 、 Q_{C4} 、 Q_{C6} 、 Q_{C7} 、 Q_{C8} 、 Q_{C9} 为 PCDFs 分子中氯连或氢连碳原子的形式电荷, Q_O 为氧原子电荷, $a_0 \sim a_9$ 为常数。

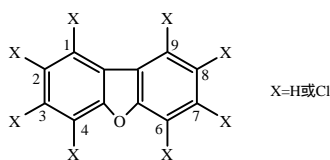


图 1 PCDFs 分子及碳原子编号

Fig.1 The PCDFs molecules and the carbon atomic number

2 原子电荷的计算

在 P4/2.4GHz 微机上运用 Chem3D 软件包采用图形输入方式, 选用该软件包中的 MM2 方法对输入的 PCDFs 分子进行构象优化。对优化好的 PCDFs 分子, 利用 G98W 程序包中的 AM1 方法进行优化, 收敛控制采用 scf(conver=9), 并加入关键词 freq 进行频率分析, 以确证所得最优结构无虚频, 原子电荷的计算采用程序默认的 Mulliken 算法, 所得结果见表 1。从表 1 可看出碳原子电荷的变化反映了取代方式的变化, 是 PCDFs 分子结构的微观表征。

表 1 AM1 方法计算的 135 个 PCDFs 的原子电荷

Tab.1 The atomic charges of 135 PCDFs with AM1 method

取代方式	Q_{C1}	Q_{C2}	Q_{C3}	Q_{C4}	Q_O	Q_{C6}	Q_{C7}	Q_{C8}	Q_{C9}
二苯并呋喃	-0.13139	-0.21293	-0.16601	-0.18222	-0.15074	-0.18222	-0.16601	-0.21293	-0.13139
2,8-	-0.11567	-0.10372	-0.15099	-0.17216	-0.14371	-0.17216	-0.15099	-0.10372	-0.11567
1,2,7,8-	-0.01333	-0.09217	-0.14324	-0.17165	-0.13829	-0.16194	-0.04522	-0.09329	-0.10306
1,3,4,7-	-0.02131	-0.17885	-0.04226	-0.06633	-0.12644	-0.16661	-0.05459	-0.19886	-0.11340

取代方式	Q_{C1}	Q_{C2}	Q_{C3}	Q_{C4}	Q_O	Q_{C6}	Q_{C7}	Q_{C8}	Q_{C9}
1,3,4,8-	-0.02026	-0.17953	-0.04138	-0.06715	-0.12694	-0.16949	-0.14812	-0.10384	-0.10886
1,3,4,9-	-0.01581	-0.18634	-0.04001	-0.07124	-0.12961	-0.18223	-0.15186	-0.20373	-0.01771
1,3,6,8-	-0.01528	-0.18715	-0.04887	-0.16769	-0.12609	-0.06683	-0.13992	-0.09531	-0.11288
1,4,6,9-	-0.02147	-0.19632	-0.14170	-0.07962	-0.11774	-0.07962	-0.14170	-0.19632	-0.02147
2,3,4,6-	-0.11203	-0.08461	-0.03918	-0.05683	-0.11541	-0.07280	-0.14953	-0.20142	-0.12723
2,3,6,7-	-0.10842	-0.09206	-0.04610	-0.15866	-0.12622	-0.06435	-0.04724	-0.18983	-0.12145
2,3,6,8-	-0.10682	-0.09256	-0.04524	-0.15927	-0.12601	-0.06600	-0.14020	-0.09430	-0.11696
2,3,7,8-	-0.10778	-0.0921	-0.04572	-0.16043	-0.13755	-0.16043	-0.04572	-0.09210	-0.10778
2,4,6,7-	-0.11771	-0.09416	-0.14081	-0.06451	-0.11479	-0.06347	-0.04693	-0.19021	-0.12062
1,2,4,8-	-0.01734	-0.08415	-0.13505	-0.06874	-0.12685	-0.17006	-0.14753	-0.10428	-0.10791
1,3,4,6-	-0.02047	-0.17950	-0.04199	-0.06568	-0.11543	-0.07380	-0.14898	-0.20284	-0.12318
1,3,7,8-	-0.01625	-0.18668	-0.04929	-0.16885	-0.13765	-0.16128	-0.04560	-0.09285	-0.10388
1,3,7,9-	-0.01187	-0.19287	-0.04814	-0.17282	-0.13968	-0.17282	-0.04814	-0.19287	-0.01187
2,3,4,9-	-0.10741	-0.08564	-0.03852	-0.05916	-0.12772	-0.17815	-0.15352	-0.19735	-0.02210
1,2,3,4-	-0.01261	-0.07492	-0.03428	-0.06033	-0.12785	-0.17815	-0.15862	-0.21150	-0.11924
2,4,6,8-	-0.11614	-0.09462	-0.13987	-0.06509	-0.11457	-0.06509	-0.13987	-0.09462	-0.11614
1,2,3,8-	-0.00753	-0.08282	-0.04027	-0.16274	-0.13821	-0.17115	-0.14798	-0.10391	-0.10868
1,4,6,7-	-0.02704	-0.18877	-0.14462	-0.07468	-0.11547	-0.06466	-0.04640	-0.19173	-0.11670
1,2,3,6-	-0.00756	-0.08280	-0.04058	-0.16114	-0.12661	-0.07523	-0.14863	-0.20292	-0.12288
1,2,7,9-	-0.00916	-0.09745	-0.14164	-0.17615	-0.14032	-0.17365	-0.04780	-0.19384	-0.01081
1,2,6,7-	-0.01347	-0.09193	-0.14382	-0.16978	-0.12684	-0.06576	-0.04631	-0.19153	-0.11664
2,3,4,7-	-0.11284	-0.08402	-0.03952	-0.05743	-0.12640	-0.16556	-0.05499	-0.19770	-0.11730
1,2,3,9-	-0.00340	-0.08807	-0.03905	-0.16767	-0.14108	-0.18418	-0.15168	-0.20418	-0.01739
1,2,3,6,9-	-0.00140	-0.08821	-0.03761	-0.16542	-0.12643	-0.08015	-0.14038	-0.19571	-0.02053
1,2,3,6,7-	-0.00681	-0.08212	-0.03986	-0.15975	-0.12395	-0.06513	-0.04542	-0.19078	-0.11550
1,2,4,6,7-	-0.01704	-0.08308	-0.13473	-0.06615	-0.11277	-0.06436	-0.04507	-0.19120	-0.11471
1,2,4,6,8-	-0.01592	-0.08374	-0.13366	-0.06692	-0.11256	-0.06565	-0.13810	-0.09550	-0.11041
1,2,4,7,8-	-0.01680	-0.08337	-0.13400	-0.06781	-0.12402	-0.15981	-0.04383	-0.09336	-0.10103
1,3,4,6,8-	-0.01848	-0.17913	-0.04013	-0.06564	-0.11270	-0.06506	-0.13878	-0.09500	-0.11145
1,3,4,6,9-	-0.01394	-0.18614	-0.03874	-0.06963	-0.11524	-0.07849	-0.14076	-0.19516	-0.02094
1,3,4,8,9-	-0.01379	-0.18635	-0.03865	-0.07098	-0.12664	-0.17388	-0.14026	-0.09733	-0.00771
2,3,4,6,7-	-0.11103	-0.08388	-0.03855	-0.05577	-0.11291	-0.06285	-0.04625	-0.18948	-0.11970
2,3,4,7,8-	-0.11031	-0.08401	-0.03802	-0.05728	-0.12404	-0.15828	-0.04460	-0.09209	-0.10592
2,3,4,8,9-	-0.10548	-0.08537	-0.03731	-0.05857	-0.12467	-0.16938	-0.14190	-0.09191	-0.01198
1,3,4,7,9-	-0.01496	-0.18526	-0.03911	-0.07022	-0.12608	-0.17075	-0.04692	-0.19284	-0.01006
1,2,3,6,8-	-0.00565	-0.08281	-0.03884	-0.16061	-0.12382	-0.06652	-0.13845	-0.09515	-0.11118
1,2,4,7,9-	-0.01257	-0.08898	-0.13221	-0.07213	-0.12599	-0.17160	-0.04631	-0.19385	-0.00879
1,3,4,6,7-	-0.01968	-0.17849	-0.04122	-0.06477	-0.11290	-0.06373	-0.04574	-0.19073	-0.11578
2,3,4,6,9-	-0.10551	-0.08552	-0.03735	-0.05752	-0.11338	-0.07464	-0.14262	-0.18839	-0.02539
1,2,3,4,7-	-0.01178	-0.07409	-0.03343	-0.05920	-0.12426	-0.16636	-0.05326	-0.19865	-0.11143
1,2,3,4,8-	-0.01071	-0.07484	-0.03251	-0.06008	-0.12480	-0.16902	-0.14664	-0.10374	-0.10718
1,2,3,7,8-	-0.00669	-0.08231	-0.03935	-0.16166	-0.13528	-0.16085	-0.04434	-0.09287	-0.10195
2,3,4,6,8-	-0.10938	-0.08444	-0.03760	-0.05645	-0.11274	-0.06426	-0.13905	-0.09398	-0.11546
1,2,4,6,9-	-0.01153	-0.08974	-0.13180	-0.07159	-0.11512	-0.07928	-0.14004	-0.19618	-0.01968
1,2,3,4,7,8-	-0.01005	-0.07424	-0.03179	-0.05929	-0.12199	-0.15885	-0.04324	-0.09292	-0.10025
1,2,3,4,6,7,8-	-0.00867	-0.07409	-0.03088	-0.05781	-0.10886	-0.05639	-0.03569	-0.08479	-0.10306
1,2,3,4,6,7,8,9-	-0.00253	-0.08014	-0.02845	-0.06223	-0.10895	-0.06223	-0.02845	-0.08014	-0.00253
1-	-0.02661	-0.19952	-0.15890	-0.18263	-0.14800	-0.18260	-0.16333	-0.21362	-0.12427
2-	-0.11841	-0.10415	-0.15309	-0.17344	-0.14717	-0.18104	-0.16365	-0.21199	-0.12838
3-	-0.12395	-0.19933	-0.05920	-0.16951	-0.14659	-0.18048	-0.16421	-0.21170	-0.12960

取代方式	Q_{C1}	Q_{C2}	Q_{C3}	Q_{C4}	Q_O	Q_{C6}	Q_{C7}	Q_{C8}	Q_{C9}
4-	-0.13305	-0.20396	-0.15429	-0.07606	-0.13532	-0.17951	-0.16402	-0.21220	-0.12903
1,2-	-0.01582	-0.09313	-0.14672	-0.17396	-0.14467	-0.18150	-0.16150	-0.21278	-0.12216
1,3-	-0.01958	-0.18783	-0.05243	-0.17048	-0.14397	-0.18092	-0.16171	-0.21241	-0.12282
1,4-	-0.02962	-0.19069	-0.14739	-0.07777	-0.13302	-0.18011	-0.16141	-0.21300	-0.12217
1,6-	-0.02466	-0.19883	-0.15691	-0.17998	-0.13274	-0.07669	-0.15162	-0.20467	-0.12601
1,7-	-0.02542	-0.19828	-0.15715	-0.18091	-0.14398	-0.17011	-0.05693	-0.20008	-0.11683
1,8-	-0.02458	-0.19879	-0.15646	-0.18166	-0.14458	-0.17361	-0.15086	-0.10494	-0.11155
1,9-	-0.02026	-0.20523	-0.15491	-0.18617	-0.14724	-0.18617	-0.15491	-0.20523	-0.02026
2,3-	-0.11203	-0.09272	-0.04833	-0.16256	-0.14393	-0.17978	-0.16212	-0.21108	-0.12693
2,4-	-0.12058	-0.09550	-0.14325	-0.06782	-0.13225	-0.17855	-0.16178	-0.21134	-0.12621
2,6-	-0.11626	-0.10382	-0.15125	-0.17068	-0.13194	-0.07539	-0.15207	-0.20300	-0.13014
2,7-	-0.11697	-0.10330	-0.15157	-0.17157	-0.14315	-0.16869	-0.05730	-0.19869	-0.12077
3,4-	-0.12577	-0.19131	-0.05001	-0.06537	-0.13242	-0.17806	-0.16266	-0.21111	-0.12767
3,6-	-0.12138	-0.19895	-0.05760	-0.16709	-0.13142	-0.07483	-0.15274	-0.20264	-0.13148
3,7-	-0.12208	-0.19833	-0.05793	-0.16804	-0.14260	-0.16803	-0.05793	-0.19833	-0.12208
4,6-	-0.13093	-0.20319	-0.15255	-0.07417	-0.12043	-0.07416	-0.15255	-0.20319	-0.13093
1,2,3-	-0.00960	-0.08284	-0.04210	-0.16346	-0.14146	-0.18030	-0.16005	-0.21194	-0.12085
1,2,4-	-0.01907	-0.08448	-0.13713	-0.06934	-0.13005	-0.17918	-0.15967	-0.21225	-0.12019
1,2,6-	-0.01408	-0.09278	-0.14490	-0.17130	-0.12956	-0.07598	-0.14989	-0.20383	-0.12398
1,2,7-	-0.01495	-0.09222	-0.14524	-0.17217	-0.14076	-0.16929	-0.05548	-0.19949	-0.11457
1,2,8-	-0.01403	-0.09284	-0.14452	-0.17294	-0.14132	-0.17242	-0.14923	-0.10449	-0.10968
1,2,9-	-0.00983	-0.09834	-0.14293	-0.17788	-0.14407	-0.18531	-0.15305	-0.20496	-0.01835
1,3,4-	-0.02240	-0.17997	-0.04333	-0.06733	-0.13010	-0.17865	-0.16023	-0.21191	-0.12110
1,3,6-	-0.01738	-0.18750	-0.05081	-0.16812	-0.12894	-0.07548	-0.15024	-0.20338	-0.12476
1,3,7-	-0.01826	-0.18682	-0.05117	-0.16903	-0.14011	-0.16868	-0.05581	-0.19908	-0.11531
1,3,8-	-0.01731	-0.18742	-0.05040	-0.16986	-0.14067	-0.17181	-0.14951	-0.10407	-0.11044
1,3,9-	-0.01294	-0.19384	-0.04923	-0.17425	-0.14339	-0.18451	-0.15335	-0.20405	-0.01932
1,4,6-	-0.02778	-0.18994	-0.14574	-0.07580	-0.11810	-0.07490	-0.14999	-0.20399	-0.12408
1,4,7-	-0.02856	-0.18936	-0.14591	-0.07649	-0.12918	-0.16786	-0.05539	-0.19979	-0.11451
1,4,8-	-0.02759	-0.18996	-0.14509	-0.07722	-0.12971	-0.17104	-0.14909	-0.10467	-0.10964
1,4,9-	-0.02317	-0.19681	-0.14329	-0.08144	-0.13227	-0.18363	-0.15299	-0.20482	-0.01836
2,3,4-	-0.11418	-0.08479	-0.04039	-0.05862	-0.13008	-0.17748	-0.16066	-0.21054	-0.12515
2,3,6-	-0.10960	-0.09270	-0.04684	-0.16005	-0.12890	-0.07452	-0.15075	-0.20201	-0.12888
2,3,7-	-0.11044	-0.09207	-0.04728	-0.16092	-0.14005	-0.16766	-0.05619	-0.19796	-0.11926
2,3,8-	-0.10904	-0.09255	-0.04665	-0.16158	-0.14058	-0.17082	-0.14968	-0.10311	-0.11452
2,3,9-	-0.10512	-0.09352	-0.04652	-0.16288	-0.14146	-0.18043	-0.15496	-0.19786	-0.02361
2,4,6-	-0.11862	-0.09505	-0.14172	-0.06577	-0.11744	-0.07360	-0.15047	-0.20229	-0.12816
2,4,7-	-0.11935	-0.09453	-0.14198	-0.06641	-0.12847	-0.16646	-0.05579	-0.19837	-0.11840
2,4,8-	-0.11793	-0.09502	-0.14129	-0.06698	-0.12896	-0.16961	-0.14926	-0.10343	-0.11370
2,4,9-	-0.11379	-0.09629	-0.14103	-0.06821	-0.12980	-0.17922	-0.15459	-0.19818	-0.02279
3,4,6-	-0.12347	-0.19082	-0.04866	-0.06369	-0.11764	-0.07304	-0.15141	-0.20201	-0.12970
3,4,7-	-0.12414	-0.19022	-0.04891	-0.06436	-0.12865	-0.16584	-0.05666	-0.19804	-0.11996
3,4,8-	-0.12273	-0.19065	-0.04818	-0.06501	-0.12915	-0.16911	-0.15014	-0.10302	-0.11519
3,4,9-	-0.11876	-0.19213	-0.04769	-0.06620	-0.12995	-0.17853	-0.15560	-0.19773	-0.02379
1,2,3,7-	-0.00854	-0.08214	-0.04106	-0.16190	-0.13768	-0.16830	-0.05443	-0.19882	-0.11322
1,2,4,6-	-0.01751	-0.08402	-0.13563	-0.06737	-0.11532	-0.07435	-0.14833	-0.20324	-0.12219
1,2,4,7-	-0.01838	-0.08345	-0.13590	-0.06799	-0.12636	-0.16723	-0.05399	-0.19927	-0.11240
1,2,4,9-	-0.01307	-0.08999	-0.13325	-0.07346	-0.12953	-0.18300	-0.15123	-0.20465	-0.01656
1,2,6,8-	-0.01244	-0.09254	-0.14281	-0.17048	-0.12667	-0.06738	-0.13951	-0.09581	-0.11201
1,2,6,9-	-0.00813	-0.09818	-0.14118	-0.17538	-0.12924	-0.08100	-0.14157	-0.19654	-0.02133

取代方式	Q_{C1}	Q_{C2}	Q_{C3}	Q_{C4}	Q_O	Q_{C6}	Q_{C7}	Q_{C8}	Q_{C9}
1,2,8,9-	-0.00806	-0.09830	-0.14128	-0.17700	-0.14089	-0.17700	-0.14128	-0.09830	-0.00806
1,3,6,7-	-0.01641	-0.18657	-0.04988	-0.16688	-0.12627	-0.06520	-0.04674	-0.19104	-0.11748
1,3,6,9-	-0.01079	-0.19377	-0.04769	-0.17197	-0.12863	-0.08020	-0.14200	-0.19553	-0.02239
1,4,6,8-	-0.02595	-0.18928	-0.14354	-0.07544	-0.11530	-0.06631	-0.13956	-0.09591	-0.11207
1,4,7,8-	-0.02676	-0.18895	-0.14383	-0.07634	-0.12675	-0.16054	-0.04507	-0.09355	-0.10296
2,3,4,8-	-0.11135	-0.08457	-0.03880	-0.05807	-0.12687	-0.16845	-0.14834	-0.10285	-0.11288
3,4,6,7-	-0.12224	-0.18983	-0.04786	-0.06279	-0.11502	-0.06279	-0.04786	-0.18983	-0.12224
1,2,3,4,6-	-0.01086	-0.07472	-0.03304	-0.05869	-0.11333	-0.07363	-0.14743	-0.20245	-0.12138
1,2,3,4,9-	-0.00652	-0.08045	-0.03112	-0.06460	-0.12752	-0.18202	-0.15025	-0.20395	-0.01584
1,2,3,7,9-	-0.00256	-0.08737	-0.03817	-0.16614	-0.13747	-0.17272	-0.04679	-0.19323	-0.00978
1,2,3,8,9-	-0.00141	-0.08823	-0.03779	-0.16705	-0.13804	-0.17590	-0.14008	-0.09775	-0.00735
1,2,4,8,9-	-0.01137	-0.08994	-0.13172	-0.07292	-0.12646	-0.17473	-0.13961	-0.0982	-0.00646
1,3,4,7,8-	-0.01941	-0.17869	-0.04045	-0.06650	-0.12411	-0.15917	-0.04445	-0.09286	-0.10207
2,3,4,7,9-	-0.10640	-0.08484	-0.03779	-0.05799	-0.12412	-0.16680	-0.04809	-0.18646	-0.01454
1,2,3,4,6,7-	-0.01027	-0.07393	-0.03248	-0.05761	-0.11082	-0.06375	-0.04447	-0.19051	-0.11390
1,2,3,4,6,8-	-0.00905	-0.07469	-0.03142	-0.05848	-0.11059	-0.06479	-0.13739	-0.09487	-0.10984
1,2,3,4,6,9-	-0.00477	-0.08042	-0.03002	-0.06294	-0.11313	-0.07845	-0.13923	-0.19545	-0.01907
1,2,3,4,7,9-	-0.00589	-0.07962	-0.03042	-0.06348	-0.12412	-0.17078	-0.04562	-0.19327	-0.00804
1,2,3,4,8,9-	-0.00462	-0.08062	-0.02993	-0.06433	-0.12464	-0.17380	-0.13877	-0.09768	-0.00595
1,2,3,6,7,8-	-0.00510	-0.08231	-0.03823	-0.15960	-0.12183	-0.05782	-0.03660	-0.08484	-0.10458
1,2,3,6,7,9-	-0.00086	-0.08747	-0.03704	-0.16401	-0.12381	-0.07029	-0.03784	-0.18566	-0.01292
1,2,3,6,8,9-	0.000482	-0.08843	-0.03640	-0.16499	-0.12379	-0.07207	-0.13072	-0.08931	-0.01080
1,2,3,7,8,9-	-0.00057	-0.08786	-0.03694	-0.16609	-0.13522	-0.16609	-0.03694	-0.08786	-0.00057
1,2,4,6,7,8-	-0.01559	-0.08302	-0.13290	-0.06612	-0.11078	-0.05709	-0.03615	-0.08531	-0.10369
1,2,4,6,7,9-	-0.01124	-0.08879	-0.13106	-0.07039	-0.11269	-0.06952	-0.03744	-0.18623	-0.01201
1,2,4,6,8,9-	-0.00991	-0.08977	-0.13033	-0.07123	-0.11252	-0.07123	-0.13033	-0.08977	-0.00991
1,3,4,6,7,8-	-0.01789	-0.17836	-0.03949	-0.06500	-0.11084	-0.05643	-0.03687	-0.08474	-0.10481
1,3,4,6,7,9-	-0.01337	-0.18512	-0.03812	-0.06869	-0.11282	-0.06869	-0.03812	-0.18512	-0.01337
2,3,4,6,7,8-	-0.10864	-0.08390	-0.03709	-0.05573	-0.11089	-0.05573	-0.03709	-0.08390	-0.10864
1,2,3,4,6,7,9-	-0.00439	-0.07961	-0.02956	-0.06195	-0.11087	-0.06892	-0.03689	-0.18560	-0.01140
1,2,3,4,6,8,9-	-0.00298	-0.08063	-0.02887	-0.06287	-0.11068	-0.07045	-0.12967	-0.08918	-0.00952
1,2,3,4,7,8,9-	-0.00396	-0.08012	-0.02926	-0.06365	-0.12197	-0.16416	-0.03584	-0.08802	0.001083

3 原子电荷与 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 的相关性

以 Ruelle 等^[10]收集整理的含有 50 种 PCDFs 的数据集, 再加上母体化合物二苯并呋喃共 51 种化合物构成建模样本, 如表 2 所示, 进行逐步多元线性回归, 所得结果为:

$$\lg K_{ow} = 10.478 + 1.8844Q_{C1} + 3.2516Q_{C2} + 3.8040Q_{C3} + 18.792Q_O + 3.1737Q_{C7} + 3.5723Q_{C8} + 2.7824Q_{C9} \quad (2)$$

$n=51, s=0.19117, R=0.9307, F=39.76$

回归方程中未出现 Q_{C4} 和 Q_{C6} , 原因在于 Q_O 与它们分别进行一元相关时相关系数已达 0.7253 和 0.7360, 当进行二元相关时复相关系数达到 0.9851。进一步分析表明当去掉 Q_O 变量以 51 种 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 与碳原子电荷进行八元线性相关, 其复相关系数为 0.9339, 与方程(2)相比提高很少。

为了识别“异常值”及考察模型是否存在机会相关, 用 Jackknife 法对回归方程的稳健性进行检验, 鉴于所研究的样本是一个中等大小样本, 检验方式采用保留二苯并呋喃依次抽取 5 个化合物, 以余下的 46 个样本进行七元回归, 共得 10 个复相关系数, 分别是: 0.9246、0.9407、

0.9395、0.9335、0.9385、0.9384、0.9399、0.9435、0.9325 和 0.9009, 只有两次比方程(2)的相关系数略低, 说明了在表 2 中所列的 50 个 PCDFs 样本中, 前 5 个与后 5 个代表性更强些, 中间的样本可去掉一部分, 仍可得到令人满意的回归结果。进一步依次抽取 10 个样本以余下的 41 个样本进行建模, 所得相关系数依次为 0.9351、0.9424、0.9445、0.9545 和 0.8979, 再次说明该模型稳健可靠, 可用于对尚无实验数据的 85 个 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 进行预测, 预测结果见表 2。

与其它方法相比, 本法具有平均绝对误差小、均方根误差小、最大绝对误差小的优点, 而且本法无需做复杂的测试。综合比较, 本法在对 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 的预测中优于现有方法。

表 2 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 的实验值、计算值或预测值
Tab.2 The experimental, calculated or predicted values of $\lg K_{ow}$ of PCDFs

取代方式	$\lg K_{ow}$ 实验值	$\lg K_{ow}$ 计算值					取代方式	$\lg K_{ow}$ 预测值	取代方式	$\lg K_{ow}$ 预测值
		本法	单苯法 ^[4]	MOD 法 ^[10]	SOFA 法 ^[6]	GC-RI 法 ^[5]				
二苯并呋喃	4.31	4.42	4.34	4.5	3.68		1-	4.77	1,2,6,8-	6.13
2,8-	5.44	5.48	5.42	5.36	5.04	5.42	2-	4.93	1,2,6,9-	5.97
1,2,7,8-	6.23	6.25	6.25	6.21	6.41	6.10	3-	4.98	1,2,8,9-	6.14
1,3,4,7-	6.23	6.12	5.95	6.21	6.18	5.97	4-	4.80	1,3,6,7-	6.12
1,3,4,8-	6.13	6.17	5.95	6.21	6.21	6.01	1,2-	5.26	1,3,6,9-	6.02
1,3,4,9-	5.89	6.00	5.81	6.21	6.40	6.10	1,3-	5.31	1,4,6,8-	6.00
1,3,6,8-	6.37	6.19	6.63	6.21	6.06	5.92	1,4-	5.13	1,4,7,8-	6.12
1,4,6,9-	5.60	5.84	5.71	6.21	6.32	6.08	1,6-	5.13	2,3,4,8-	6.31
2,3,4,6-	6.11	6.13	5.95	6.21	6.42	6.13	1,7-	5.26	3,4,6,7-	6.12
2,3,6,7-	6.31	6.26	6.25	6.21	6.50	6.16	1,8-	5.31	1,2,3,4,6-	6.43
2,3,6,8-	6.73	6.33	6.50	6.21	6.33	6.05	1,9-	5.14	1,2,3,4,9-	6.44
2,3,7,8-	6.53	6.44	6.37	6.21	6.46	6.13	2,3-	5.46	1,2,3,7,9-	6.59
2,4,6,7-	6.25	6.09	6.38	6.21	6.33	6.06	2,4-	5.29	1,2,3,8,9-	6.64
1,2,4,8-	6.31	6.13	5.95	6.21	6.23	6.00	2,6-	5.30	1,2,4,8,9-	6.47
1,3,4,6-	6.31	5.99	5.81	6.21	6.18	5.98	2,7-	5.43	1,3,4,7,8-	6.62
1,3,7,8-	6.34	6.30	6.50	6.21	6.20	5.98	3,4-	5.31	2,3,4,7,9-	6.67
1,3,7,9-	6.34	6.15	6.63	6.21	6.22	6.00	3,6-	5.34	1,2,3,4,6,7-	6.87
2,3,4,9-	6.17	6.20	5.95	6.21	6.34	6.07	3,7-	5.47	1,2,3,4,6,8-	6.94
1,2,3,4-	6.17	6.09	5.81	6.21	6.34	6.07	4,6-	5.15	1,2,3,4,6,9-	6.77
2,4,6,8-	6.17	6.16	6.63	6.21	6.15	5.97	1,2,3-	5.77	1,2,3,4,7,9-	6.90
1,2,3,8-	6.15	6.30	6.09	6.21	6.34	6.07	1,2,4-	5.60	1,2,3,4,8,9-	6.95
1,4,6,7-	6.15	5.94	5.92	6.21	6.26	6.03	1,2,6-	5.62	1,2,3,6,7,8-	7.06
1,2,3,6-	6.15	6.12	5.95	6.21	6.34	6.07	1,2,7-	5.74	1,2,3,6,7,9-	6.91
1,2,7,9-	6.25	6.09	6.38	6.21	6.44	6.13	1,2,8-	5.79	1,2,3,6,8,9-	6.96
1,2,6,7-	6.25	6.07	6.12	6.21	6.43	6.11	1,2,9-	5.62	1,2,3,7,8,9-	7.08
2,3,4,7-	6.06	6.26	6.09	6.21	6.42	6.13	1,3,4-	5.64	1,2,4,6,7,8-	6.88
1,2,3,9-	6.06	6.13	5.95	6.21	6.54	6.19	1,3,6-	5.67	1,2,4,6,7,9-	6.73
1,2,3,6,9-	6.65	6.47	6.24	6.65	7.04	6.55	1,3,7-	5.80	1,2,4,6,8,9-	6.80
1,2,3,6,7-	6.26	6.57	6.44	6.65	7.00	6.54	1,3,8-	5.85	1,3,4,6,7,8-	6.92
1,2,4,6,7-	6.27	6.40	6.30	6.65	6.84	6.38	1,3,9-	5.67	1,3,4,6,7,9-	6.77
1,2,4,6,8-	6.34	6.47	6.55	6.65	6.67	6.30	1,4,6-	5.48	2,3,4,6,7,8-	7.06
1,2,4,7,8-	6.26	6.58	6.42	6.65	6.87	6.40	1,4,7-	5.62	1,2,3,4,6,7,9-	7.20
1,3,4,6,8-	6.24	6.50	6.55	6.65	6.65	6.29	1,4,8-	5.67	1,2,3,4,6,8,9-	7.26
1,3,4,6,9-	6.34	6.33	6.34	6.65	6.86	6.45	1,4,9-	5.50	1,2,3,4,7,8,9-	7.38
1,3,4,8,9-	6.51	6.50	6.30	6.65	7.06	6.55	2,3,4-	5.78		
2,3,4,6,7-	6.47	6.57	6.44	6.65	7.09	6.57	2,3,6-	5.81		
2,3,4,7,8-	6.92	6.76	6.57	6.65	7.11	6.56	2,3,7-	5.94		
2,3,4,8,9-	6.42	6.70	6.44	6.65	7.02	6.50	2,3,8-	5.99		
1,3,4,7,9-	6.33	6.46	6.55	6.65	6.84	6.40	2,3,9-	5.88		
1,2,3,6,8-	6.33	6.63	6.70	6.65	6.83	6.40	2,4,6-	5.64		
1,2,4,7,9-	6.19	6.43	6.55	6.65	6.87	6.41	2,4,7-	5.78		

取代方式	$\lg K_{ow}$	$\lg K_{ow}$ 计算值					取代方式	$\lg K_{ow}$	取代方式	$\lg K_{ow}$
	实验值	本法	单苯法 ^[4]	MOD 法 ^[10]	SOFA 法 ^[6]	GC-RI 法 ^[5]		预测值		预测值
1,3,4,6,7-	6.19	6.43	6.30	6.65	6.82	6.39	2,4,8-	5.83		
2,3,4,6,9-	6.53	6.53	6.24	6.65	6.82	6.41	2,4,9-	5.71		
1,2,3,4,7-	6.53	6.56	6.35	6.65	6.89	6.45	3,4,6-	5.67		
1,2,3,4,8-	6.79	6.61	6.35	6.65	6.91	6.47	3,4,7-	5.80		
1,2,3,7,8-	6.79	6.75	6.57	6.65	6.99	6.47	3,4,8-	5.85		
2,3,4,6,8-	6.59	6.64	6.70	6.65	6.91	6.45	3,4,9-	5.74		
1,2,4,6,9-	6.59	6.30	6.09	6.65	6.88	6.45	1,2,3,7-	6.25		
1,2,3,4,7,8-	7.00	7.06	6.82	7.08	7.53	6.92	1,2,4,6-	5.95		
1,2,3,4,6,7,8-	7.40	7.35	7.02	7.51	8.00	7.37	1,2,4,7-	6.08		
1,2,3,4,6,7,8,9-	7.97	7.67	7.27	7.94	8.60	8.03	1,2,4,9-	5.96		

表 3 5 种方法预测结果比较

Tab.3 Comparisons of results obtained by the five methods

	本法	单苯环氯取代指数法	MOD 法	SOFA 法	GC-RI 法
平均偏差	0.1416	0.2143	0.1790	0.3461	0.1770
均方根误差	0.1751	0.2618	0.2331	0.4033	0.2240
最大绝对误差	0.32	0.70	0.61	0.74	0.68

4 结论

原子电荷是 PCDFs 分子结构的立体反映, 深刻地揭示了不同取代方式的 PCDFs 分子结构的细微差别, 比分子连接性指数更具优越性, 而且它的获得比较简单, 可用于对 PCDFs 分子其它理化性质的建模与预测。

参考文献

- [1] 联合国环境规划署. 关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约(中文版), 2001, (5): 23.
- [2] 郑明辉, 刘鹏岩, 包志成 等. 科学通报, 1999, 44(5): 455~463.
- [3] 黄 俊, 余 刚, 张彭义. 计算机与应用化学, 2002, 19(1): 103~107.
- [4] 黄 俊, 余 刚, 张彭义. 环境科学研究, 2002, 15(2): 1~5.
- [5] Y H Wang, P K Wong. Chemosphere, 2003, 50: 499~505.
- [6] H A J Govers, H B Krop. Chemosphere, 1998, 37: 2139~2152.
- [7] 黄 俊, 张祖麟, 余 刚 等. 计算机与应用化学, 2002, 19(6): 755~758.
- [8] M J Kamlet, R M Doherty, J L M Abboud. Chemtech., 1986, 16: 566~576.
- [9] L Y Wilson, G R Famini. J. Med. Chem., 1991, 34(5): 1668~1674.
- [10] P Ruelle. Chemosphere, 2000, 40: 457~512.