

有机物辛醇/水分配系数的计算方法 ——分子碎片常数法*

叶常明 雷志芳 王宏 颜文红 闫海

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

辛醇/水分配系数是表征有机污染物环境行为的重要参数之一。本文应用分子碎片常数法计算了130余个有机化合物的辛醇/水分配系数对数值, 通过计算值与实测值的比较发现, 两者之间表现出相当好的一致性, 其平均绝对误差为0.135。此外, 还探讨了该方法应用于不同类型有机污染物时需要注意的问题。

关键词: 辛醇/水分配系数, 分子碎片常数法, 有机物。

辛醇/水分配系数 (K_{ow}) 是研究有机污染物环境行为和多介质环境数学模型的重要参数之一。目前文献中常见的关于有机物 K_{ow} 的计算方法有线性自由能法、分子连接性指数法和分子碎片常数法等。由于应用的对象和条件不同, 很难对这些方法的优劣作出全面合理的评价。但从实用的角度出发, 我们认为分子碎片法相对要简单易行, 而且也具有较好的精度。该方法的主要优点是可以直接从分子碎片常数通过简单的算术运算求出有机物的 $\lg K_{ow}$ 值, 无须像其它方法那样要事先建立化合物的结构参数 (如连接性指数等) 与 $\lg K_{ow}$ 之间的相关式。其次, 由于绝大多数的有机物分子结构式是由已知碎片常数的原子或原子团组成, 所以该方法可以适用于众多的有机物。

1. 方法原理

根据取代基自由能具有加合性的基本假设的启发, 任何有机化合物的分子结构都可以分解成一定结构的碎片, 这些碎片相互之间的结合方法和结构类型 (如脂肪结构或芳香结构) 不同, 其碎片常数 f 值亦不同, 而由不同碎片或虽碎片相同但结合方式不同而组成的有机物亦就具有不同的 $\lg K_{ow}$ 值。

2. 计算模型

在辛醇/水体系中, 可以通过 π 常数的加和来近似地求得氢原子固有的憎水性。Hansch 和 Leo^[1] 于 1979 年提出了如下的模型:

$$\lg K_{ow} = \sum_i a_i f_i \sum_j b_j F_j \quad (1)$$

* 国家自然科学基金资助项目。

式中, a_n 是 n 类结构碎片在分子中出现的次数, f_n 是该类结构的碎片常数值, b_m 是 m 型结构因子在分子中出现的次数, F_m 是 m 型结构因子对 $\lg K_{ow}$ 的贡献. 现在问题的关键是设计一个合理的系统, 以便确定 f 和 F 值.

3. $\lg K_{ow}$ 的计算结果

利用式 (1) 及文献 [2] 的有关数据, 我们计算了醇、醚、酸、酯、卤代烃、胺和硝基苯等七类共 135 个有机化合物的 $\lg K_{ow}$ 值. 通过 104 个有机化合物的 $\lg K_{ow}$ 计算值与实测值进行比较, 并计算其平均绝对误差为 0.135. 这说明模型的计算值与实测值之间具有相当好的一致性, 完全可以满足有机污染物环境行为和介质环境数学模型研究的精度要求.

4. 结果分析

4.1 方法的误差分析

为了进一步评价该方法的精确度和可靠性, 我们用相对误差 (计算值减去实测值所得差再除以实测值所得商的绝对值) 分别对各类化合物的计算结果进行误差分析. 分析结果表明对卤代烃计算的相对差只有 4.54%, 其次是对醚类的计算误差为 4.67%, 酯类 (包括酞酸酯) 为 8.28%, 酸类为 11.06%, 胺类的误差最大为 17.07%.

4.2 $\lg K_{ow}$ 与分子碳原子数的关系

一般而言, 对于同系列有机化合物, 其 $\lg K_{ow}$ 随分子中碳原子的增加而增大 (如图 1 所示). 图中直线 A 表示酞酸酯中除苯环以外的碳原子, 直线 B, C 和 D 分别表示不带支链的烷烃、醇和胺类的情形. 这四类化合物的 $\lg K_{ow}$ 与碳原子数之间具有良好的线性关系.

4.3 碎片法计算 $\lg K_{ow}$ 时应注意的几个问题

(1) 写出化合物的正确分子结构式, 并对结构式进行分解, 使之成为适合的分子碎片是该方法的关键步骤.

(2) 应正确判断分子中碎片之间的连结方式及位置.

(3) 对具有卤原子的化合物的计算应给予特别的注意, 卤原子与烷烃中碳原子结合时, 键因子 F 值随卤原子的数目及位置不同而不同.

(4) 对于离子型有机化合物的计算, 目前还不太成熟.

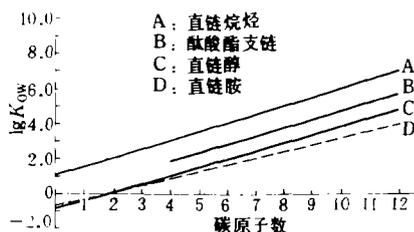


图 1 某些有机化合物的 $\lg K_{ow}$ 与分子中 C 原子数的关系

Fig. 1 The Relationship between $\lg K_{ow}$ and C number in molecules of some organic chemicals

5. 结论

本研究表明, 对于研究有机污染物环境行为和多介质环境数学模型, 采用分子碎片常数法估算有机物的 $\lg K_{ow}$ 值是可行的, 其误差也是可以接受的. 碎片的设计应当是最小可能的结构单位, 即相关链型的孤立原子, 将分子中相互作用因子 F 的数目减少到最低的唯一方法是使所设计的碎片中尽可能多地将这些因子包容进去. 该方法目前对于如下的三个问题还不能解决: (1) 溶质分子链内的电位效应; (2) 溶质的空间场效应; (3) 溶剂的结构作用.

参 考 文 献

- [1] Hansch C, Leo A, 1979. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. John Wiley & Sons, New York
- [2] Warren J L, William F R, David H K, 1982. *Handbook of Chemistry Property Estimation Methods, Environmental Behavior of Organic Compounds*. McGraw-Hill Book Company, New York

METHOD OF COMPUTING OCTANOL/WATER PARTITION COEFFICIENTS OF ORGANIC CHEMICALS ——MOLECULAR FRAGMENT METHOD

Ye Changming Lei Zhifang Wang Hong Yan Wenhong Yan Hai

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

In this paper, the logarithmic values of octanol/water partition coefficient ($\lg K_{ow}$) over 130 organic chemicals were calculated using molecular fragment method. The results showed that there is a good agreement between the calculated and measured values, with an average absolute error of only 0.135. Some comments were pointed out in the application of this method.

Keywords: octanol/water partition coefficient, molecular fragment method, organic compounds.