第 18 卷 第 3 期 环 境 化 学 Vol. 18, No. 3
1999 年 5 月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY May 1999

水中有机物与羟基自由基反应的QSAR分析[1)]

张彭义 余 刚 蒋展鹏
(清华大学环境科学与工程系，环境模拟与污染控制国家联合重点实验室，北京，100084)

摘 要

本文利用文献提供的有机物与羟基自由基反应的速率常数，分别分析了羟基自由基与苯甲酸类、酚类、烷烃及其衍生物、以及小分子二元羧酸的反应速率常数与化合物理化参数间的定量关系.

关键词：有机化合物，羟基自由基，定量结构活性关系.

多相光催化是目前环境研究的热点之一，众所周知，多相光催化的反应机理主要是羟基自由基作用机理[1]. 根据此原理，研究并分析水中污染物与羟基自由基反应，探讨建立羟基自由基-有机物的反应速率与有机物理化参数的定量关系是十分有意义的，对多相光催化降解有机物有一定的参考价值. 实际上，不仅多相光催化氧化过程中涉及羟基自由基反应机理，一些其它高级氧化过程也大多与羟基自由基反应机理有关，如催化臭氧化[2]、Fenton 试剂法、高能电子辐射[3]、超声处理[4]等. 因此，羟基自由基反应速率与有机物结构间的定量模型对于其它高级氧化过程的研究也具有较大的参考作用.

对于水中有机物质与羟基自由基的反应已经进行了较多研究，虽然文献中的反应速率是在不同实验室、以不同的方法进行测定的，存在一定的误差或偏差，但应该是可信的和可比的. 本文中有机物与羟基自由基反应速率均采用由 Buxton 等[5]整理的结果.

有机物与羟基自由基反应的 QSAR 研究是指建立有机物羟基自由基反应速率与有机物的结构/理化参数之间的定量关系. 其基本方法是用数学工具分析反应速率与各种结构/理化参数之间的相关性，进行曲线拟合和回归分析，然后建立定量关系式. 本文所采用的理化参数包括摩尔溶解度的对数值 $\lg S$[6]，正辛醇/水分配系数 $\lg K_{ow}$[6]，酸的离解常数 pK_a 值[7]，Hammett 取代常数 σ[8]，一阶价分子连接性指数 ${}^1X^v$[9]和分子量 MW，使用的数学分析工具为 SPSS 软件包.

1 苯甲酸及其取代物

表1为苯甲酸类物质与羟基自由基的反应速率常数 k，以及化合物的一些理化参数. 利用 SPSS 软件对上述各参数进行两两相关性分析，分析表明 $\lg k$ 与 Hammett 常数 σ，摩尔溶解度对数 $\lg S$ 均有显著的相关性（在 0.01 水平显著相关），而与其他参数没有相关性. 羟基自由基反应速率与溶解度和 Hammett 常数的回归公式分别为：

溶解度： $\lg k = 0.166 \lg S + 10.182$, $R = 0.666$, $Sig. = 0.009$, $n = 14$

1) 国家自然科学基金（59778018）、国家教委博士点基金（9500346）资助项目.

Hammett 常数：$\lg k = -0.411\sigma + 9.816$，　$R = 0.643$，　$Sig. < 0.001$，　$n = 32$

表 1　苯甲酸类物质与羟基自由基的反应速率及其理化参数

Table 1　Rate constants of benzoic acids with hydroxyl radical and physicochemical properties

化合物	$k(\times 10^9)$ $(M^{-1}\cdot s^{-1})$	σ	MW	$S/mg\cdot l^{-1}$	$\lg K_{ow}$	$^1X^v$	pK_a
苯甲酸根离子	5.9	0.00	122.10	2900		2.588	4.21
4-氯苯甲酸根离子	3.6	0.06	140.10			2.688	4.14
2-氯苯甲酸根离子	5.9	0.20	156.57	2100	1.98	3.071	2.94
3-氯苯甲酸根离子	5.3	0.37	156.57	400	2.68	3.065	3.82
4-溴苯甲酸根离子	3.2	0.23	201.98			3.479	4.00
2-碘苯甲酸根离子	4.5	0.21	248.98			3.755	2.86
3-碘苯甲酸根离子	2.9	0.35	248.98			3.749	3.86
4-碘苯甲酸根离子	2.5	0.18	248.98			3.749	4.00
4-氟苯甲酸根离子	5.0	0.24	156.57	77	2.65	3.065	3.99
2-羟基苯甲酸根离子	8.6	-0.20	138.12	1800	2.21	2.729	3.00
4-羟基苯甲酸根离子	9.0	-0.37	138.12	7900	1.58	2.723	4.58
2-氨基苯甲酸根离子	11.0	-0.17	137.13	3500	1.21	2.794	2.05
3-氨基苯甲酸根离子	8.8	-0.16	137.13	5900	0.14	2.788	3.07
4-氨基苯甲酸根离子	16.0	-0.66	137.13	3400	0.68	2.788	2.38
4-硝基苯甲酸根离子	2.6	0.78	167.12	240	1.89	3.088	3.44
4-甲基苯甲酸根离子	8.0	-0.17	138.14	340	2.27	2.997	
2-甲氧基苯甲酸根离子	5.4	-0.37	152.14	5000	0.80	3.117	4.09
3-甲氧基苯甲酸根离子	6.6	0.12	152.14		2.02	3.111	4.08
4-甲氧基苯甲酸根离子	7.2	-0.27	152.14	400	1.96	3.111	4.49
对苯二甲酸根离子	3.3	0.45	166.13	16		3.177	3.54
2-羟基-5-甲氧基苯甲酸根离子	18.0	-0.08	168.14			3.585	
4-羟基-3-甲氧基苯甲酸根离子	14.0	-0.25	168.14			3.585	4.36
2,3-二甲氧基苯甲酸根离子	10.0	-0.25	182.10			3.646	
2,4-二甲氧基苯甲酸根离子	10.0	-0.15	182.10			3.974	
2,6-二甲氧基苯甲酸根离子	6.6	-0.74	182.10			3.646	3.44
3,4-二甲氧基苯甲酸根离子	12.0	-0.15	182.10			3.974	
3,5-二甲氧基苯甲酸根离子	7.0	0.24	182.10			3.634	
4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸根离子	16.0	-0.13	198.14			3.781	
2,3,4-三甲氧基苯甲酸根离子	10.0	-0.52	212.21			4.176	
2,4,5-三甲氧基苯甲酸根离子	7.0	-0.52	212.21			4.169	
3,4,5-三甲氧基苯甲酸根离子	13.0	-0.03	212.21			4.169	
2,4,6-三甲氧基苯甲酸根离子	12.0	-1.01	212.21			4.169	

图 1 所示为苯甲酸类化合物与羟基自由基反应速率随 Hammett 常数 σ 的变化趋势，呈现明显的负相关，这就是说当亲电基团取代苯甲酸时能加快与羟基自由基的反应速率，这表明苯甲酸及其取代物与羟基自由基反应为亲电反应.

当考虑 σ 和 $\lg S$ 作为二个自变量时，虽然复相关系数 R 较大 (0.883)，回归模型也符合显著性检验，但是回归公式中 $\lg S$ 的回归系数不符合显著性检验 (Sig. > 0.11). 其他参数的回归也没有得到好的结果.

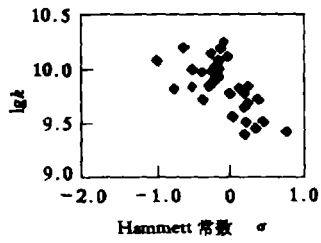

图 1 苯甲酸反应速率随 σ 的分布

Fig. 1 Change of rate constants of benozic acids over σ

2 酚类化合物

表 2 包括 17 种酚类化合物，取代基团有 $-OCH_3$，$-NO_2$，卤素，$-CH_3$，$-C(CH_3)_3$. 表 2 中同时列出了各化合物的理化参数.

对上述参数与反应速率 $\lg k$ 进行两两相关分析表明，酚类物质与羟基自由基反应速率 $\lg k$ 只与 σ 相关，而不与其他参数相关. 二元或更多元回归也没有得到更好的结果. $\lg k$ 与 σ 的回归公式如下：

$$\lg k = -0.474\sigma + 10.082$$

$$R = 0.646, \quad Sig. = 0.005, \quad n = 17$$

表 2 苯酚类化合物与羟基自由基反应速率及其它参数

Table 2 Rate constants of phenols with hydroxyl radical and physicochemical properties

化合物	$k(\times 10^9)$ ($M^{-1}\cdot s^{-1}$)	MW	S/mg·l^{-1}	$\lg K_{ow}$	$^1X^v$	pK_a	σ
苯酚	12.8	94.11	82000	1.46	2.134	9.95	0.00
1,2-邻苯二酚	11.0	110.10	451000	0.88	2.275	9.45	-0.20
1,4-对二苯酚	5.2	110.10	70000	0.50	2.269	10.0	-0.37
2-氯苯酚	12.0	128.56	28500	2.15	2.617	2.94	0.20
3-氯苯酚	7.2	128.56	26000	2.47	2.611	3.82	0.37
4-氯苯酚	7.6	128.56	27100	2.39	2.611	3.99	0.24
2-甲基苯酚	11.0	108.13	31000		2.551	10.26	-0.17
4-甲基苯酚	12.0	108.13	24000	1.92	2.545	10.26	-0.17
2-甲氧基苯酚	20.0	124.14	16000	1.31	2.663	9.99	-0.37
3-甲氧基苯酚	32.0	124.14		1.58	2.657	9.65	0.12
4-甲氧基苯酚	26.0	124.14	40000	1.34	2.657	10.20	-0.27
4-硝基苯酚	3.8	139.07				7.15	0.78
4-叔丁基苯酚	19.0	150.20	700	3.31	3.795		-0.20
2,6-二甲氧基苯酚	26.0	154.08			3.192		-0.74
2,3-二甲氧基苯酚	20.0	154.08			3.192		-0.25
3,5-二甲氧基苯酚	20.0	154.08			3.180	9.34	0.24
四氯氢醌	3.1	184.07			2.703	3.00	0.78

图 2 为酚类物质与羟基自由基反应速率随 σ 的分布趋势，同样显示出一定的负相关性.

3 烷烃和醇

烷烃和醇以及下一节的羧酸与苯环取代物不同，并没有一个合适的电子参数来描述取代基的电子影响. 所以考察的理化参数只有溶解度、正辛醇/水分配系数和一阶价分子连接性指数.

表3为31种烷烃和醇与羟基自由基的反应速率及其理化参数. 对以上参数的相关性分析表明，$\lg k$ 与对数溶解度、正辛醇/水分配系数、一阶价分子连接性指数、分子量显著相关，尤其与 $^1X^v$ 的相关系数为0.829. 同时 $^1X^v$ 与正辛醇/水分配系数、分子量之间也显著相关. $\lg k$ 与 $^1X^v$ 的回归公式为：

$$\lg k = 0.235\,{}^1X^v + 9.023,$$

$$R = 0.829,\quad Sig. < 0.001,\quad n = 31$$

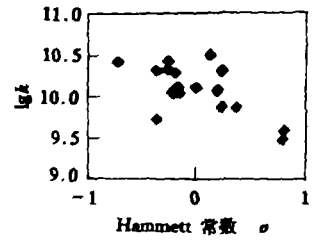

图2　酚类反应速率随σ的分布

Fig. 2　Change of rate constants of phenol over σ

表3　烷烃和醇与羟基自由基的反应速率及其理化参数

Table 3　Rate constants of alkane and alcohols with hydroxyl radical and physiochmical properties

化合物	$k(\times 10^9)$ $(M^{-1}\cdot s^{-1})$	$\lg k$	MW	$^1X^v$	$S/mg\cdot l^{-1}$	$\lg K_{ow}$
乙烷	1.8	9.26	30.07	1.000	60	1.81
丙烷	3.6	9.56	44.09	1.414		
异丁烷	4.6	9.66	57.12	1.732	49	
正丁烷	4.6	9.66	58.14	1.914	61	2.89
2-甲基丁烷	5.2	9.72	72.15	2.270	48	
戊烷	5.4	9.73	72.15	2.414		3.23
己烷	6.6	9.82	86.17	2.914	13	
辛烷	9.1	9.96	114.23	3.914	0.66	
环戊烷	3.7	9.57	70.14	2.500		
环己烷	6.1	9.79	84.16	3.000	55	
环庚烷	7.7	9.89	98.16	3.500		
甲醇	0.97	8.99	32.04	0.447		-0.82
乙醇	1.9	9.28	46.07	1.023		-0.32
1-丙醇	2.8	9.45	60.09	1.523		0.34
2-丙醇	1.9	9.28	60.10	1.413		-0.16
2-甲基-1-丙醇	3.3	9.52	74.10	2.179		
3-甲基-1-丁醇	3.8	9.58	88.15	2.379	30000	1.16
1-丁醇	4.2	9.62	74.12	2.023	77000	0.88
2-丁醇	3.1	9.49	74.12	1.951	125000	0.61
1-戊醇	3.9	9.59	88.20	2.523	27000	1.40
3-戊醇	2.1	9.32	88.15	2.489		1.37
1-己醇	7.0	9.85	102.20	3.023	5900	2.03
1-辛醇	7.7	9.89	130.23	4.023	300	3.15
乙二醇	1.8	9.26	62.10	1.132		-1.93
1,2-丙二醇	2.5	9.40	76.10	1.560		-1.41
1,3-丙二醇	2.5	9.40	76.10	1.632		
1,3-丁二醇	2.2	9.34	90.12	2.060		
1,4-丁二醇	3.2	9.51	90.12	2.132		
2,3-丁二醇	1.3	9.11	90.12	2.004		
1,5-戊二醇	3.6	9.56	104.15	2.632		-0.99
1,6-己二醇	4.7	9.67	118.15	3.132		

烷烃、醇与羟基自由基的反应速率 lg$k$ 随一阶价分子连接性指数的分布如图 3 所示，呈现明显的正相关.

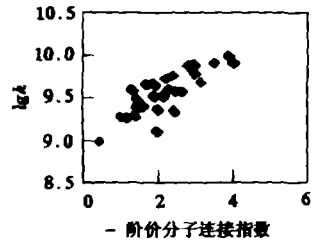

图 3 烷烃和醇 lg$k$ 随 $^1X^v$ 分布

Fig. 3 Change of rate constants of alkane and alcohols voer $^1X^v$

在二元参数的线性回归计算中，反应速率 lg$k$ 分别与 $^1X^v$ 和 MW，MW 和 lg$S$，MW 和 lgK_{ow}符合线性回归，线性回归公式如下：

$$\lg k = 0.415\,{}^1X^v - 0.0072 \times MW + 9.190$$
$$R = 0.891, \quad n = 31$$
$$\lg k = -0.0465 \lg S + 0.0055 \times MW + 9.129$$
$$R = 0.905, \quad n = 13$$
$$\lg k = 0.0748 \lg K_{ow} + 0.0056 \times MW + 9.014$$
$$R = 0.896, \quad n = 16$$

4 小分子有机羧酸

表 4 为 8 种小分子二元羧酸及其理化/结构参数，表中“C”代表碳原子数. 由于羧基的存在，与相应的烷烃和醇相比，羧酸与羟基自由基的反应速率较小.

表 4 小分子二元羧酸与羟基自由基的反应速率及其理化参数

Table 4 Rate constants of dicaboxylic acids with hydroxyl radical and physiochemical properties

反应物	k ($\times 10^9$) ($M^{-1}\cdot s^{-1}$)	MW	S/mg·l^{-1}	lgK_{ow}	pKa	$^1X^v$	C
乙二酸	0.0014	126.07	95000	-0.81	1.25	1.105	2
丙二酸	0.020	104.06	735000	-0.91	2.85	1.563	3
丁二酸	0.31	118.09	68000	-0.59	4.21	1.963	4
己二酸	2.0	146.14	15000	0.08	4.43	2.963	6
庚二酸	3.5	160.17	50000	0.14		3.463	7
辛二酸	4.8	174.19	1400	0.54		3.963	8
壬二酸	5.4	188.20				4.463	9
癸二酸	6.4	202.21				4.963	10

对上述参数的相关性分析表明，lg$k$ 与碳原子数 lg$C$，lgK_{ow}，$^1X^v$ 及 pKa 值高度相关，而 lg$C$ 与这些参数又高度相关，因此，其主要影响因素是碳原子数. 实际上，碳原子数也是一种简单的物质结构表示方法；而分子连接性指数也是一种结构参数，二者的含义是相似的. 由于这些参数间存在显著的相关性，没有进行多元的回归分析，因为会产生共线性问题. lg$k$ 与碳原子数 lg$C$，lgK_{ow}，$^1X^v$ 的回归公式如下：

$$^1X^v: \quad \lg k = 0.870\,{}^1X^v + 6.093, \quad R = 0.903, \quad n = 8$$
$$\lg C: \quad \lg k = 5.314 \lg C + 4.4.857, \quad R = 0.976, \quad n = 8$$
$$\lg K_{ow}: \quad \lg k = 2.122 \lg K_{ow} + 8.959, \quad R = 0.885, \quad n = 6$$

5 结论

(1) 苯甲酸类、酚类与羟基自由基反应的速率和 Hammett 取代常数负相关，表明反

应具有亲电反应特征.

(2) 烷烃和醇、二元羧酸的羟基自由基反应速率和一阶价分子连接性指数具有较好的相关性.

(3) 有机物的水溶性 ($\lg S$) 或亲脂性 ($\lg K_{ow}$) 对有机物的羟基自由基反应速率有较大影响.

参 考 文 献

[1] Turichi C S, Ollis D F, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *Journal of Catalysis*, 1990, 122:178—192

[2] 张彭义, 祝万鹏. 臭氧水处理技术进展. 环境科学进展, 1995, 13 (6):18—24

[3] Bielski B H J, Gebicke J M, Species in Irradiated Oxygenated Water. *Adv. Radiation Chemistry*, 1970, 2:177—279

[4] Olson T M, Barbier P F, Oxidation Kinetics of Natural Organic Matter by Sonolysis and Ozone. *Water Research*, 1994, 28 (6):1383—1191

[5] Buxon G V, Greenstock C L, Helman W P et al., Critical Review of Rate Constants for Reaction of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($^{\cdot}OH/^{\cdot}O^{-}$) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17 (2):513—844

[6] Karel Verschueren, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 2rd. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983

[7] 常文保, 李克安, 简明分析化学手册. 北京: 北京大学出版社, 1981

[8] Corwin Hansch, Albert Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. New York: John Wiley & Sons, 1979

[9] 王连生, 韩朔睽, 孔令仁等, 有机物定量结构-活性相关. 北京: 中国环境科学出版社, 1993

1998 年 8 月 5 日收到.

QSAR FOR THE REACTION OF HYDROXYL RADICAL WITH ORGANICS IN AQUEOUS SOLUTION

Zhang Pengyi　　*Yu Gang*　　*Jiang Zhanpeng*

(Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Environment Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Beijing, 100084)

ABSTRACT

Hydroxyl radical plays an critical role in the degradation of organics. Based on the reported rate constants that hydroxyl radical reacts with organics, the quantitative relationship between the rate constants of hydroxyl radical with benzoic acids, phenols, alkane and dicarboxylic acids and their physoicochemical parameters is studied in this paper.

Keywords: organic compounds, hydroxyl radical, QSAR.