

多环芳烃光解活性的量子化学研究*

卢桂宁¹ 党志^{1*} 陶雪琴¹ 张德聪²

(1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510640; 2 华南理工大学化学科学学院, 广州, 510640)

摘 要 应用量子化学从头算 HF/6-311+G(d) 和 B3LYP/6-311+G(d) 方法计算了 16 种 PAHs 的多种量子化学参数, 选取六种参数为分子结构的描述符, 采用最小二乘法对 16 种 PAHs 的光解半衰期进行逐步多元线性回归分析, 得到两个 PAHs 光解半衰期的 QSAR 模型, 模型具有较高的相关系数, 可有效地用于预测 PAHs 的光解半衰期。结果表明, HF 方法所得模型优于 B3LYP 方法所得的模型。所得模型与基于半经验 PM3 算法的 QSAR 模型相比较, HF 从头算方法所建立的 QSAR 模型比半经验 PM3 算法的结果要好。在所考查的诸多参数中, 分子最高占有轨道特征值 E_{HOMO} 对 PAHs 光解半衰期起着决定作用。最后, 运用所得模型预测了 3 种 PAHs 的光解半衰期。

关键词 多环芳烃, 光解活性, 量子化学。

多环芳烃 (PAHs) 是一类典型的环境污染物, 人们对 PAHs 光解活性的研究已有很多报道^[1-3]。Smith 等^[4] 和 Zepp 等^[5] 报道了 13 种 PAHs 在 40°N 仲夏正午时的光解半衰期, 这一组经典数据被许多学者所引用^[6], Chen 等^[7] 用 PM3 半经验方法计算了这 13 种 PAHs 的量子化学参数, 建立了 PAHs 光解半衰期的定量结构-活性相关 (QSAR) 模型。此外, 还有一些人工光源下 PAHs 光解活性的 QSAR 模型^[8,9]。这些模型主要采用半经验算法来获取建模参数, 并得到了较好的结果。

本文采用量子化学软件包 Gaussian98^[10] 以从头算 HF/6-311+G(d) 和 B3LYP/6-311+G(d) 方法计算 16 种 PAHs 的量子化学参数, 发展和完善 PAHs 光解半衰期的 QSAR 模型, 并将得到的模型与文献中基于半经验 PM3 算法的模型相比较, 从而获得适合进行 PAHs 光解活性评估的更佳方法。

1 光解活性数据及量子化学参数的获得

研究所涉及的 PAHs 为: 1. 萘, 2. 1-甲基萘, 3. 2-甲基萘, 4. 菲, 5. 蒽, 6. 9-甲基蒽, 7. 9,10-二甲基蒽, 8. 苊, 9. 荧蒽, 10. 蒎, 11. 丁省, 12. 苯并(a)蒽, 13. 苯并(a)苊, 14. 苈, 15. 2-甲基菲, 16. 花 (文中 PAHs 序号与之相同), 其中, 前 13 种 PAHs 光解半衰期的实测值^[4,5] 见表 1。应用量子化学软件包 Gaussian98 在 HF/6-311+G(d) 和 B3LYP/6-311+G(d) 理论水平下, 对各 PAHs 分子进行无对称性限制几何全优化, 同时获得建模参数及最优化结构的分子对称性。对个别分子考虑了不同的构型从总能量较低的构型分子中选取建模参数。

表 1 13 种 PAHs 的光解半衰期
Table 1 Photolysis half-lives of the PAHs

序号	对称性	$t_{1/2}/h$ 实测值	$\lg t_{1/2}$ 实测值	$\lg t_{1/2}$ 拟合值		序号	对称性	$t_{1/2}/h$ 实测值	$\lg t_{1/2}$ 实测值	$\lg t_{1/2}$ 拟合值	
				HF	B3LYP					HF	B3LYP
1	D_{2h}	71	1.851	1.656	1.577	8	D_{2h}	0.68	-0.167	-0.068	0.107
2	C_s	22	1.342	1.362	1.194	9	C_s	21	1.322	1.307	1.489
3	C_s	54	1.732	1.337	1.156	10	C_{2h}	4.4	0.643	0.655	0.723
4	C_{2v}	8.4	0.924	1.350	1.398	11	D_{2h}	0.034	-1.469	-1.360	-1.356
5	D_{2h}	0.75	-0.125	-0.142	-0.189	12	C_s	0.54	-0.268	0.058	0.105
6	C_s	0.13	-0.886	-0.461	-0.547	13	C_s	0.59	-0.229	-0.728	-0.574
7	C_s	0.35	-0.460	-0.757	-0.875						

2004 年 9 月 18 日收稿。

* 国家自然科学基金(20077008), 广东省科技计划 (2004B20501006) 和广东省重大专项 (2004A30308002) 资助。

** 联系人, Tel: 020-87112631, E-mail: chzdang@scut.edu.cn.

2 光解活性模型的建立

从 Gaussian98 的计算结果可直接得到最高占有轨道特征值 E_{HOMO} , 最低空轨道特征值 E_{LUMO} , 分子总能量 TE , 偶极矩 μ , 最负碳原子带电量 Q_{C}^- , 最正氢原子带电量 Q_{H}^+ , 分子对称性及分子空间结构等参数. QSAR 研究应尽量多地考查不同参数对目标预测对象的影响^[7], 因此, 本研究选择考查上述前六种建模参数以期获得较好的模型, 所研究的 16 种 PAHs 的六种参数见表 2.

表 2 16 种 PAHs 的量子化学参数
Table 2 Quantum chemical descriptors for the PAHs

序 号	HF/6-311+G(d) 方法						B3LYP/6-311+G(d) 方法					
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	TE	μ	Q_{C}^-	Q_{H}^+	E_{HOMO}	E_{LUMO}	TE	μ	Q_{C}^-	Q_{H}^+
1	-0.29402	0.06449	-383.4237	0.0000	-0.418100	0.248699	-0.22496	-0.05018	-385.9748	0.0000	-0.371131	0.220722
2	-0.28927	0.06627	-422.4661	0.3321	-1.385189	0.274217	-0.22044	-0.04895	-425.2991	0.3414	-1.306419	0.266529
3	-0.28886	0.06506	-422.4666	0.4646	-1.359249	0.273589	-0.21999	-0.04855	-425.2997	0.4873	-1.189698	0.266646
4	-0.28907	0.06252	-536.1041	0.0016	-1.323710	0.258344	-0.22285	-0.05059	-539.6508	0.0235	-1.107888	0.224642
5	-0.26491	0.05545	-536.0934	0.0000	-0.576405	0.257441	-0.20411	-0.07340	-539.6428	0.0000	-0.496125	0.225919
6	-0.25975	0.05514	-575.1291	0.3406	-2.026799	0.279121	-0.19989	-0.07248	-578.9618	0.3431	-1.245747	0.270356
7	-0.25496	0.05440	-614.1630	0.0011	-0.884297	0.274596	-0.19602	-0.07195	-618.2796	0.0007	-0.865780	0.263181
8	-0.26612	0.06056	-611.8742	0.0000	-0.778244	0.254724	-0.20761	-0.06743	-615.8986	0.0000	-0.755283	0.224869
9	-0.28838	0.04809	-611.8521	0.1769	-0.765461	0.256238	-0.22392	-0.07821	-615.8761	0.3533	-0.615530	0.228924
10	-0.27782	0.06170	-688.7811	0.0000	-1.735108	0.261936	-0.21488	-0.05980	-693.3244	0.0000	-1.421544	0.226517
11	-0.24519	0.03563	-688.7592	0.0000	-0.898488	0.257285	-0.19034	-0.08912	-693.3083	0.0000	-0.751565	0.225812
12	-0.26816	0.05698	-688.7767	0.0286	-1.066880	0.264758	-0.20759	-0.07052	-693.3211	0.0431	-0.910568	0.227055
13	-0.25542	0.04998	-764.5471	0.0043	-0.942349	0.257223	-0.19957	-0.07641	-769.5689	0.0228	-0.890260	0.226629
14	-0.28044	0.06888	-460.3412	0.9714	-1.831464	0.285163	-0.21228	-0.04251	-463.4107	0.9376	-1.406802	0.272172
15	-0.28714	0.06448	-575.1470	0.5102	-1.806596	0.267615	-0.22063	-0.04899	-578.9759	0.5482	-1.453957	0.261743
16	-0.24889	0.03827	-764.5376	0.0000	-0.563907	0.257022	-0.19363	-0.08368	-769.5610	0.0000	-0.441664	0.223698

以 $\lg t_{1/2}$ 为因变量, 上述六个量子化学参数为自变量, 采用最小二乘法进行逐步多元线性回归分析, 建立回归方程, 并计算模型优劣评价的各项指标, 得到两个 QSAR 模型.

对于 HF/6-311+G(d) 方法:

$$\lg t_{1/2} = -61.7668E_{\text{HOMO}} - 16.5049 \quad (1)$$

其中, $R=0.9605$, $R_{\text{adj}}^2=0.9154$, $SE=0.3050$, $F=130.923$, $p=1.89 \times 10^{-7}$.

对于 B3LYP/6-311+G(d) 方法:

$$\lg t_{1/2} = -84.7308E_{\text{HOMO}} - 17.4838 \quad (2)$$

其中, $R=0.9485$, $R_{\text{adj}}^2=0.8905$, $SE=0.3471$, $F=98.548$, $p=7.95 \times 10^{-7}$.

两个模型方程都具有较大的相关系数 (R) 和方差比 (F)、较小的拟合值标准误差 (SE) 和很小的显著性水平 (p), 说明运用这些参数所建立的 QSAR 模型是可靠的, 模型具有较高的预测能力 (表 1). 从表 1 可以看出, $\lg t_{1/2}$ 的实测值与拟合值之间符合很好, 并且两种方法的预测结果基本一致. 但就这两个模型所用的方法而言, 无论哪项评价指标都显示 HF 方法要优于 B3LYP 方法, 因此, 在实际应用时, 以 HF 方法为主, B3LYP 方法为辅, 两者综合考查将可提高预测值的可靠性.

与 Chen 等^[7]用半经验 PM3 算法建立的 QSAR 模型 ($R=0.955$) 相比, HF 方法仅用一个参数就能获得好于 PM3 算法用多个参数建立的模型. 这可能是 HF 从头算方法不借助任何经验参数计算全部电子积分, 克服了半经验计算方法因忽略大部分排斥积分而只保留其重要部分来减少计算量所带来的不足.

3 光解活性分析

从回归方程系数可以发现, E_{HOMO} 与 $\lg t_{1/2}$ 负相关, 说明 E_{HOMO} 数值愈大则光解半衰期愈短, 这是因为分子最高占有轨道能量愈高, 其电子就愈容易受到激发而脱离轨道, 该分子就愈容易发生分解. 但有机物的光解行为与光解速率受多种因素的复合作用^[11], 因此, 在回归模型中应该考查其它分子结构描述符的影响. 量子化学理论认为, E_{LUMO} 愈低表示分子愈容易得到跃迁电子成为激发态; TE 则对同分异构体具有良好的结构区分性, 对两个同分异构体而言 TE 愈低则该异构体愈稳定; μ 是一个重要的物理化学参数, 它与分子的定向力和诱导力相关; 而 Q_{C}^{-} 和 Q_{H}^{+} 则表征分子与分子间电荷迁移相互作用的大小. 为考查这些参数对光解活性的影响, 将其强制引入 QSAR 模型方程, 根据 SPSS12.0 软件的分析, 各参数在多元回归方程中的标准系数如表 3 所示.

表 3 各参数在多元回归方程中的标准系数

Table 3 Standardized coefficients of each descriptor in the multivariate regression equation

计算方法	E_{HOMO}	E_{LUMO}	TE	μ	Q_{C}^{-}	Q_{H}^{+}
HF/6-311+G(d)	-0.917	0.133	-0.153	0.188	0.264	0.025
B3LYP/6-311+G(d)	-0.702	0.548	-0.321	0.182	0.389	0.169

由表 3 可以看出, E_{HOMO} 和 TE 与 $\lg t_{1/2}$ 负相关, 而其余参数均与 $\lg t_{1/2}$ 正相关. 在这两种方法中 E_{HOMO} 对 $\lg t_{1/2}$ 影响最大, 而 Q_{H}^{+} 影响最小, 说明 E_{HOMO} 对 PAHs 的光解半衰期起着决定性作用, 这与光解过程的最初步骤是最高占有轨道上的电子吸收光子后发生跃迁形成激发态有关.

4 光解活性模型的应用

根据模型训练集的特征, 有代表性的选择了含非六元环结构的萘、含甲基结构的 2-甲基菲和全部含六元环结构的花共 3 种在参考文献 [4] 和 [5] 中未报道光解半衰期的 PAHs 进行预测, 模型 (1) 的预测结果分别为 6.6h, 17h 和 0.074h, 模型 (2) 的预测结果分别为 3.2h, 16h 和 0.084h. 两种方法的结果比较一致, 可以有效地评价不同 PAHs 之间光解活性的大小. 预测结果显示, 2-甲基菲的光解半衰期比菲的实测值 (8.4h) 要长, 这正好符合了菲的甲基化产物比菲的稳定性增强的实验结果^[9]. 当然, 若要进行 PAHs 光解活性的准确评估, 还将有待于理论预测模型的进一步完善和实验测定工作的进一步开展.

综上所述, 运用从头算 HF/6-311+G(d) 和 B3LYP/6-311+G(d) 方法建立的两个 PAHs 光解半衰期预测模型, 相关系数分别为 0.9605 和 0.9485, 模型具有较高的预测能力. HF/6-311+G(d) 从头算仅以一个参数就建立起优于半经验算法多个参数的模型方程, 显示了从头算方法在 QSAR 研究中的优越性. 预测模型表明分子最高占有轨道特征值 E_{HOMO} 对 PAHs 的光解活性起着决定性作用, E_{HOMO} 表征了分子最高占有轨道上电子受激发的难易程度, 其数值愈大则 PAHs 光解半衰期愈短.

参 考 文 献

- [1] 王连生, 孔令仁, 常城, 17 种多环芳烃在水溶液中的光解. 环境化学, 1991, 10 (2): 15—20
- [2] 潘相敏, 陈立民, 成玉等, 气溶胶中多环芳烃光降解的初步研究. 环境化学, 1999, 18 (4): 327—332
- [3] Miller J S, Olejnik D, Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. Wat. Res., 2001, 35 (1): 233—243
- [4] Smith J H, Mabey W R, Bahonos N et al., Environmental Pathways of Selected Chemicals in Fresh Water Systems: Part II. Laboratory Studies. Interagency Energy-Environment Research Report EPA-600/7-78-074. Environmental Research Laboratory Office of Research and Development, US EPA, Athens, 1979
- [5] Zepp R G, Schlotzhauer P F, Photoreactivity of Selected Aromatic Hydrocarbons in Water. In: Jones PR, Leber P. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor MI, 1979, 141—158
- [6] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M, Environmental Organic Chemistry, Second Edition. New York: John Wiley & Sons, 2003
- [7] Chen J W, Peijnenburg W J G M, Quan X et al., Is It Possible to Develop a QSPR Model for Direct Photolysis Half-Lives of PAHs under

- Irradiation of Sunlight. *Environ. Pollut.*, 2001, **114** (1) : 137—143
- [8] 陈景文, 王帅杰, 邹善伟等, 不同量子化学算法在多环芳烃光解行为定量结构-性质关系 (QSPR) 中的应用. 中国环境科学, 1999, **19** (2) : 102—105
- [9] Chen J W, Kong L R, Zhu C M et al., Correlation Between Photolysis Rate Constants of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Frontier Molecular Orbital Energy. *Chemosphere*, 1996, **33** (6) : 1143—1150
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al., Gaussian 98, Revision A. 9. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998
- [11] 葛利云, 邓欢欢, 吴峰等, 普通小球藻引发水中苯胺光降解的研究. 环境化学, 2004, **23** (2) : 178—182

QUANTUM CHEMISTRY STUDY ON PHOTOLYSIS ACTIVITY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

LU Gui-ning¹ DANG Zhi¹ TAO Xue-qin¹ ZHANG De-cong²

(1 College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640;

2 College of Chemical Science, South China University of Technology, Guangzhou, 510640)

ABSTRACT

Based on some quantum chemical descriptors computed at the HF/6-311+G(d) and B3LYP/6-311+G(d) level with the *ab initio* method of quantum chemistry, by the use of least squares analysis of six descriptors, two quantitative structure-activity relationship (QSAR) models for photolysis half-lives of selected 13 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were obtained through stepwise multivariate linear regression. The correlation coefficients of the obtained models are significant. The results showed the HF theory is better than B3LYP theory in developing a QSAR model for photolysis half-lives of PAHs. The comparison of the obtained models in this study with the QSAR model based on the descriptors computed from PM3 Hamiltonian showed that the HF model derived from *ab initio* method was better than the PM3 one. The eigenvalue of the highest occupied molecular orbital plays a decisive role on the photolysis half-lives of PAHs in all descriptors studied in this work. Photolysis half-lives of three other PAHs without reported values were predicted at the end of this study.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; photolysis activity, quantum chemistry.