

基于 DFT 与量子拓扑学的氯代二苯并呋喃 QSPR 研究

肖方竹

(南华大学 公共卫生学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:为了研究多氯代二苯并呋喃(PCDFs)在云杉针叶和飞灰表面的光解半衰期($t_{1/2}$)与其结构的定量关系,本文应用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/6-31+G(d) 基组上优化和振动分析计算了 48 种 PCDFs 的分子空间几何结构,得到其各原子之间空间拓扑距离,并建立拓扑空间距离矩阵.结合分子中各原子的支化度,应用原子平衡电负性对分子图进行着色修饰,得到量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 .采用偏最小二乘回归法(PLS)对 48 种 PCDFs 在云杉针叶和飞灰表面的 $t_{1/2}$ 进行模拟分析,分别得到 2 定量结构-性质相关(QSPR)模型,并用这种模型对 $t_{1/2}$ 进行预测,结果表明预测结果和实验值吻合较好.同时对 QSPR 拓扑模型采用留一检验法(LOO)进行测试,测试结果显示模型具有良好稳定性和较强的预测能力.

关键词:氯代二苯并呋喃;光解半衰期;平衡电负性;量子拓扑指数;定量结构-性质相关

中图分类号:O625.2 文献标识码:A

QSPR Study of PCDFs Based on DFT-Quantum Topological Method

XIAO Fang-zhu

(School of Public Health, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: In order to study the quantitative relationship between photolysis half-lives ($t_{1/2}$) of PCDFs on spruce (*Picea abies*) needles and fly ash surfaces and its structure. In this paper, using density functional theory (DFT), the molecular space structure patterns of 48 polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) were optimized, calculated and analysed at the B3LYP/6-31+G(d) level and the topological distance matrix was built with the space topological distance among atoms. We introduced two quantum topological indices XP_1 , XP_2 based on the topological distance matrix, branch vertex of atoms in a molecule, which was put forward by colouring atoms in the molecular graph with equilibrium electro-negativity. And two quantitative structure-property relationship (QSPR) models on $t_{1/2}$ of PCDFs on

收稿日期:2011-12-06

基金项目:湖南省卫生厅科研基金资助项目(B2011-039);衡阳市科研基金资助项目(2011KS2)

作者简介:肖方竹(1979-),女,湖南衡阳人,南华大学公共卫生学院实验师,硕士.主要研究方向:环境污染物结构-生物毒性关系.

spruce (*Picea abies*) needles and fly ash surfaces were developed by partial least regression (PLS). The calculated results by the model indicate the average relative deviations between calculated values and experimental data of $t_{1/2}$. To validate the estimation stability for internal samples and the predictive capability for external samples of resulting models, Leave-One-Out (LOO) were performed. And the results shows that the models have good stability and predictability.

key words: polychlorinated dibenzofurans (PCDFs); photolysis half-lives; equilibrium electro-negativity; quantum topological indices; quantitative structure-property relationship (QSPR)

0 引言

多氯代二苯并呋喃 (Polychlorinated Dibenzofurans), 简称 PCDFs, 属二噁英类化合物, 共有 135 种异构体. 由于其大部分具有生殖毒性、免疫毒性、内分泌毒性、强致癌、致畸、致突变以及致多发性神经病变等特性, 已经被世界各国列为优先控制的持久性有机污染物. PCDEs 主要来源于木材、石化燃料和生活垃圾的燃烧, 以及纸浆漂白、化工生产和金属冶炼等过程, 目前广泛存在于空气、水、土壤、底泥等各种环境介质中^[1-2]. PCDEs 在自然条件下很难发生生物和化学降解, 光降解是其在环境中转化的主要途径^[3]. 其中, 光解半衰期 ($t_{1/2}$) 对于考察此类污染物的环境行为并进行环境风险评价有重要的作用^[4]. 但是, 由于实验测定 PCDFs 的光解半衰期需要的仪器、实验试剂费用昂贵, 待测试样采取和预处理程序复杂, 加上 PCDFs 种类繁多, 因此难以通过实验检测其环境污染行为. 因此发展 PCDFs 光解行为的定量结构-性质关系相关 (QSPR) 就显得尤为必要^[1,4-5]. 在 QSPR 研究中, 拓扑指数法是应用最为广泛的方法, 且在 QSPR 研究领域发挥了重要作用^[6-7].

本文结合量子化学、拓扑化学理论, 从 PCDFs 分子中各成键原子的结构特征和化学微环境出发构建量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 , 并以其为独立变量对 48 种 PCDFs 在云杉针叶和飞灰表面的光解半衰期 ($t_{1/2}$) 分别进行了 QSPR 研究, 取得了令人满意的预测结果.

1 量子拓扑指数的建构

由于化合物的结构决定其性质, 并且主要与组成化合物的元素种类、数目以及分子中原子间的排列、连接方式有关. PCDFs 分子的结构如图 1, X_i ($i=1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9$) 表示取代 Cl 原子.

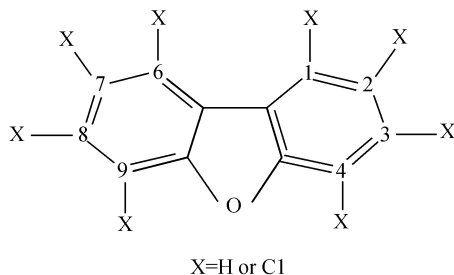


图 1 PCDFs 分子结构

Fig. 1 The molecule structure of PCDFs

由于 Cl 原子取代的位置和数目不同, 产生了性质各异的系列 PCDFs 化合物. 本文为了区别它们变化后的结构与性能, 采用构建量子拓扑指数方法研究了其光解半衰期.

对于 PCDFs 分子隐氢图 $G = \{V, E\}$, G 表示 1 个隐氢图, V 为顶点集, E 为边集. 传统的二维拓扑距离即为指定的原子之间的连接键的数目 (一般为整数, 如 1, 2, $\dots$, n 等). 但是实际上很多指定原子之间的空间拓扑距离并不等于其之间的连接键的数目, 有可能是小数. 为此, 本文应用密度泛函理论 (DFT), 在 B3LYP/6-31 + G(d) 基组上优化和振动分析计算了 48 种 PCDFs 的分子空间几何结构, 得到其各原子之间空间拓扑距离, 并对传统的二维距离矩阵中 d_{ij} 进行改进, 从而建立了能够全面反 PCDFs 分子中原子的空间结构的三维拓扑距离矩阵 D .

$$D = \begin{bmatrix} 0 & d_{12} & \cdots & d_{1(n-1)} & d_{1n} \\ d_{21} & 0 & \cdots & d_{2(n-1)} & d_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ d_{(n-1)1} & d_{(n-1)2} & \cdots & 0 & d_{(n-1)n} \\ d_{n1} & d_{n2} & \cdots & d_{n(n-1)} & 0 \end{bmatrix}$$

分子隐氢图中每条边都是由化学键构成的, 键的强度因成键原子的电负性不同而异. 作者认为原子形成分子的过程是伴随原子电负性改变的过程,

分子一旦形成,分子中各原子与相邻原子的电负性不再改变即达到电负性平衡,此时这种电负性称为原子的平衡电负 $x_i^{[8]}$.为了更好地反映 PCDFs 分子中各成键原子的结构特征和化学微环境,本文采用平衡电负性对分子隐氢图的各个顶点进行着色修饰,将各个顶点的平衡电负性定义为平衡电负性矩阵 E ,且 $E = [\chi_1 \quad \chi_2 \quad \cdots \quad \chi_{n-1} \quad \chi_n]^T$, T 表示转置(下同).

另外,为了反映分子中各原子的支化效应,本

$$M = \begin{bmatrix} 0 & d_{12} & \cdots & d_{1(n-1)} & d_n \\ d_{21} & 0 & \cdots & d_{2(n-1)} & d_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ d_{(n-1)1} & d_{(n-1)2} & \cdots & 0 & d_{(n-1)n} \\ d_{n1} & d_{n2} & \cdots & d_{n(n-1)} & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \cdots \\ \chi_{n-1} \\ \chi_n \end{bmatrix} \cdot [b_1 \quad b_2 \quad \cdots \quad b_{n-1} \quad b_n]$$

然后在扩展矩阵 M 的基础上,对 M 进行如下处理,得到校正矩阵 Q :

$$Q = M \times M^T$$

将矩阵 Q 的特征根值 λ_Q 从小到大顺序进行排列,参照量子化学分子轨道(MO)的概念,将特征根与分子轨道相联系.对于 $n \times n$ 对称矩阵 Q 有 n 个特征根,指定第 1 到 $n/2$ 个特征根为占据分子轨道(OMO),第 $(n/2) + 1$ 到第 n 个特征根为未占据分子轨道(UMO).其中规定第 1 个特征

文利用分子中每一原子的成键情况、原子之间的联结关系建立了分子支化度矩阵 B ,其中 $B = [b_1 \quad b_2 \quad \cdots \quad b_{n-1} \quad b_n]$, b_i 按 $b_i = z_i - h_i + 1$ 定义, z_i 表示与分子中原子 i 的核外价电子数, h_i 表示与原子 i 相连的氢原子数.

在矩阵 D 、 E 、 B 的基础上,本文构建了一个新的扩展矩阵 M ,且 $M = D \cdot E \cdot B$.因此,矩阵 M 表达式为:

根为最低占据分子轨道 LOMO (Lowest OMO);第 n 个特征根为最高未占据轨道 HUMO (Highest UMO)^[9-10].

因此,本文在此基础上,提出了一组新的量子拓扑指数 XP_1 和 XP_2 ,并定义为:

$$XP_1 = |\lambda_{Q, \min}|, XP_2 = |\lambda_{Q, \max}|$$

其中 $\lambda_{Q, \min}$ 为校正矩阵 Q 的第 1 个特征根值, $\lambda_{Q, \max}$ 为校正矩阵 Q 的第 n 特征根值.

如 2,3,7,8-TCDF 的校正矩阵 Q 为:

$$Q = \begin{bmatrix} 2.5452 & 2.6021 & 3.8002 & 4.5211 & 3.8659 & 2.9663 & 2.6385 & 3.7002 & 4.6025 & 6.0015 & 7.1578 & 6.0578 & 4.4957 & 6.2545 & 6.3352 & 6.2978 & 6.3602 \\ 2.6021 & 2.5324 & 2.6521 & 4.9215 & 5.2309 & 4.1202 & 3.7536 & 5.0254 & 6.0257 & 7.0020 & 7.9958 & 6.6584 & 5.9321 & 7.1256 & 6.9738 & 6.6675 & 8.0212 \\ 3.6322 & 2.5632 & 2.4778 & 2.3687 & 3.7126 & 3.8759 & 3.3257 & 5.6879 & 6.6525 & 7.6625 & 8.2123 & 7.3212 & 6.5326 & 5.9978 & 6.9875 & 6.3323 & 6.2279 \\ 4.4695 & 3.9026 & 2.6368 & 2.7525 & 2.8032 & 3.8225 & 5.5635 & 6.6679 & 7.7221 & 8.6675 & 9.3357 & 8.3528 & 7.6638 & 4.3978 & 5.6321 & 4.9978 & 5.0212 \\ 3.8106 & 5.0213 & 3.5231 & 2.3657 & 2.3597 & 2.4221 & 3.6653 & 5.6323 & 6.7523 & 8.0027 & 8.6397 & 7.5223 & 6.3329 & 9.3374 & 9.3307 & 8.9336 & 8.6754 \\ 2.6226 & 3.8985 & 4.8521 & 3.8556 & 2.7623 & 2.9978 & 3.5569 & 4.6337 & 5.8639 & 6.9978 & 8.0378 & 6.3697 & 5.4239 & 8.3366 & 8.6376 & 8.0236 & 8.9867 \\ 2.4258 & 3.9002 & 4.7003 & 5.9978 & 4.5221 & 3.3687 & 3.6637 & 2.6879 & 3.7525 & 4.6325 & 5.7225 & 4.7215 & 3.7365 & 5.3697 & 5.0028 & 5.3985 & 6.0247 \\ 3.5697 & 4.7236 & 5.6784 & 6.7892 & 5.6332 & 4.6002 & 2.4235 & 2.7005 & 2.5479 & 3.6005 & 4.6221 & 3.7524 & 2.6475 & 6.3629 & 6.9667 & 6.0027 & 6.5215 \\ 4.7289 & 5.6751 & 6.7520 & 7.6251 & 6.3223 & 5.2278 & 3.6512 & 2.6698 & 2.3678 & 2.6398 & 3.5697 & 2.6221 & 4.6891 & 7.3321 & 6.3257 & 6.3589 & 6.3975 \\ 5.9987 & 6.6228 & 7.6002 & 8.4432 & 7.3201 & 6.6972 & 4.6278 & 3.7321 & 2.8514 & 2.7321 & 2.5485 & 2.7289 & 3.4584 & 5.3697 & 5.6987 & 5.6692 & 5.4541 \\ 7.0569 & 7.8001 & 8.6332 & 9.5524 & 8.3297 & 7.6235 & 5.6224 & 4.8933 & 3.7215 & 2.8002 & 2.8025 & 2.6017 & 3.5201 & 5.0215 & 4.9758 & 5.2153 & 5.2210 \\ 5.8051 & 6.5203 & 7.3211 & 8.8839 & 7.4225 & 6.6569 & 4.6752 & 3.4567 & 2.4562 & 2.4521 & 2.8575 & 3.9005 & 4.7859 & 6.3658 & 6.1254 & 6.3389 & 5.9971 \\ 7.3695 & 7.6235 & 8.3574 & 9.9258 & 8.4527 & 7.4597 & 5.6331 & 4.9978 & 3.8759 & 2.9335 & 2.9358 & 2.9875 & 3.5027 & 5.9987 & 8.0025 & 7.9635 & 7.5236 \\ 6.3387 & 6.3579 & 8.4021 & 5.6628 & 9.6635 & 7.3328 & 5.3369 & 5.3796 & 7.3698 & 5.3369 & 4.6522 & 4.2657 & 6.0057 & 4.0215 & 6.3785 & 6.3125 & 6.0275 \\ 6.4216 & 5.6979 & 6.3697 & 6.0038 & 9.3652 & 7.0297 & 4.9987 & 5.0968 & 6.9975 & 5.8922 & 4.3265 & 4.6879 & 5.9758 & 7.9936 & 4.0215 & 4.2575 & 4.9987 \\ 6.3389 & 7.0297 & 7.0024 & 5.2697 & 8.9979 & 6.9875 & 5.2698 & 5.9965 & 6.3258 & 5.0027 & 4.3215 & 5.0217 & 5.0217 & 6.6587 & 4.2357 & 4.0215 & 5.3657 \\ 6.4587 & 6.8875 & 6.9978 & 6.0037 & 9.1235 & 7.9658 & 5.1023 & 6.3201 & 7.3597 & 5.6325 & 4.6527 & 5.1259 & 5.6385 & 7.0259 & 4.0215 & 4.3578 & 4.0215 \end{bmatrix}$$

2,3,7,8-TCDF 校正矩阵 Q 的特征值对应如下:

$$\begin{aligned} & -23.483 \ 0; -12.291 \ 1; -4.023 \ 9; \\ & -3.682 \ 7; -1.606 \ 6; -1.523 \ 8; -1.292 \ 0; \\ & -0.568 \ 7; -0.202 \ 6; 4.305 \ 2; 1.220 \ 9; 1.169 \ 8; \end{aligned}$$

$$0.440 \ 2; 0.427 \ 9; 0.386 \ 8; 0.356 \ 7; 93.777 \ 5.$$

因此,2,3,7,8-TCDF 量子拓扑指数 XP_1 和 XP_2 分别为 $XP_1 = 23.483 \ 0$; $XP_2 = 93.777 \ 5$.

本文根据上述过程,对 48 种 PCDFs 的量子拓扑指数 XP_1 和 XP_2 进行了计算,计算结果列于表 1.

表 1 拓扑指数 XP_1 、 XP_2 与 PCDFs 光解半衰期的相关性

Table 1 Ther correlation between quantum topological indices XP_1 、 XP_2 and $\lg t_{1/2}$ of PCDFs

序号	PCDFs	Quantum topological index		云杉针叶		飞灰表面	
		XP_1	XP_2	$\lg t_{1/2}$ Exp.	$\lg t_{1/2}$ Cal.	$\lg t_{1/2}$ Exp.	$\lg t_{1/2}$ Cal.
1	1,2,6,8-TCDF	22.336 8	89.685 1	1.73	1.69	1.98	1.89
2	1,2,6,9-TDCF	22.420 5	89.932 9	1.61	1.67	1.98	1.99
3	1,2,7,8-TDCF	22.500 6	90.032 1	1.65	1.69	1.86	1.87
4	1,3,4,7-TDCF	22.632 9	90.325 4	—	—	1.98	1.89
5	1,3,4,8-TDCF	22.725 9	90.633 3	1.64	1.60	1.97	1.96
6	1,3,4,9-TDCF	22.810 3	90.936 2	—	—	1.97	1.96
7	1,3,6,8-TDCF	22.925 7	91.023 6	1.76	1.72	1.80	1.86
8	1,4,6,8-TDCF	23.002 1	91.422 5	1.70	1.73	1.83	1.84
9	2,3,4,6-TDCF	23.125 4	91.963 3	1.64	1.59	1.96	1.92
10	2,3,4,8-TDCF	23.302 2	92.233 4	—	—	1.98	1.97
11	2,3,6,7-TDCF	23.400 9	92.996 5	1.70	1.65	1.97	2.01
12	2,3,7,8-TDCF	23.483 0	93.777 5	1.66	1.72	1.98	2.06
13	2,4,6,7-TDCF	23.503 1	94.365 5	1.72	1.72	2.00	2.03
14	3,4,6,7-TDCF	23.599 8	94.756 9	1.72	1.74	1.94	1.88
15	1,2,3,4,6-PeCDF	23.625 4	95.003 1	1.67	1.66	2.01	1.95
16	1,2,3,4,9-PeCDF	23.710 2	95.526 7	1.71	1.75	2.07	2.06
17	1,2,3,6,7-PeCDF	23.822 4	95.997 8	1.74	1.78	1.97	1.92
18	1,2,3,6,9-PeCDF	23.993 7	96.102 5	1.82	1.77	2.05	2.12
19	1,2,3,7,9-PeCDF	24.100 1	96.320 5	1.65	1.60	2.07	2.04
20	1,2,3,8,9-PeCDF	24.233 9	96.445 8	1.71	1.72	2.16	2.16
21	1,2,4,6,7-PeCDF	24.433 0	96.633 2	1.69	1.66	2.00	2.01
22	1,2,4,6,8-PeCDF	24.533 1	96.821 2	—	—	1.97	1.89
23	1,2,4,7,8-PeCDF	24.702 5	96.910 2	1.69	1.62	1.97	1.99
24	1,2,4,8,9-PeCDF	24.832 1	97.235 1	1.67	1.67	2.04	2.01
25	1,3,4,6,8-PeCDF	24.900 4	97.733 6	—	—	1.95	1.94
26	1,3,4,6,9-PeCDF	25.013 2	97.933 2	1.65	1.66	2.01	2.00
27	1,3,4,7,8-PeCDF	25.233 9	98.025 7	1.70	1.72	1.95	1.94
28	1,3,4,8,9-PeCDF	25.368 7	98.367 2	1.72	1.71	2.01	2.06
29	2,3,4,6,7-PeCDF	25.500 8	98.578 9	1.78	1.79	2.07	2.03
30	2,3,4,6,8-PeCDF	25.669 1	98.902 3	1.72	1.69	2.00	2.01
31	2,3,4,7,8-PeCDF	25.325 1	99.032 5	1.74	1.67	2.00	2.03
32	2,3,4,7,9-PeCDF	25.425 8	99.456 9	—	—	1.96	1.89
33	2,3,4,8,9-PeCDF	25.569 8	99.830 2	1.68	1.64	—	—
34	1,2,3,4,6,7-HxCDF	25.669 3	100.201 2	1.76	1.77	2.15	2.19
35	1,2,3,4,6,8-HxCDF	25.733 5	100.833 9	1.78	1.77	2.07	2.01
36	1,2,3,4,8,9-HxCDF	25.800 2	101.023 7	1.79	1.81	2.14	2.07
37	1,2,3,6,7,8-HxCDF	25.931 5	101.922 13	1.87	1.89	2.07	2.06
38	1,2,3,6,7,9-HxCDF	26.005 8	102.023 7	1.85	1.82	2.09	2.04
39	1,2,3,7,8,9-HxCDF	26.123 5	102.352 4	1.90	1.93	2.02	2.01
40	1,2,4,6,7,8-HxCDF	26.236 1	102.632 9	1.76	1.77	2.10	2.11
41	1,2,4,6,7,9-HxCDF	26.372 5	102.963 2	1.81	1.83	2.10	2.13
42	1,2,4,6,8,9-HxCDF	26.482 2	103.221 5	1.92	1.93	2.10	2.05
43	2,3,4,6,7,8-HxCDF	26.512 6	103.652 6	1.85	1.88	2.06	2.04
44	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	26.669 2	103.993 2	1.93	1.94	2.06	2.07
45	1,2,3,4,6,7,9-HpCDF	26.772 6	104.023 5	1.89	1.88	2.18	2.21
46	1,2,3,4,6,8,9-HpCDF	26.913 8	104.692 5	1.93	1.91	2.24	2.31
47	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	27.009 7	104.997 9	1.93	1.92	2.05	2.01
48	OCDF	28.130 5	105.632 5	2.00	1.97	2.30	2.24

2 结果与讨论

2.1 PCDFs 光解半衰期的 QSPR 模型

为了构建量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 与 PCDFs 在云杉针叶和飞灰表面的光解半衰期 $t_{1/2}$ 的拓扑模型,本文将文献[1-3]中列出的 42 种有实验值的云杉针叶表面 PCDFs 光解半衰期的对数值 $\lg t_{1/2}$ 与量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 进行偏最小二乘回归法分析,得到 QSPR 模型为:

$$\lg t_{1/2} = (0.07516 \pm 0.003594) XP_1 + (-0.006642 \pm 0.0002151) XP_2 + (0.5355 \pm 0.01325)$$

$$N = 42 \quad R = 0.9548 \quad R_{\text{adj.}} = 0.9116 \quad R_{\text{CV}} = 0.9483 \quad S = 0.02998 \quad F = 200.9 \quad (1)$$

同理,将 47 种有实验值的飞灰表面 PCDFs 光解半衰期的对数值 $\lg t_{1/2}$ 与量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 进行偏最小二乘法分析相关,得到 QSPR 模型为:

$$\lg t_{1/2} = (0.01591 \pm 0.005311) XP_1 + (-0.0047 \pm 0.0006201) XP_2 + (0.5909 \pm 0.03242)$$

$$N = 47 \quad R = 0.9139 \quad R_{\text{adj.}} = 0.8352 \quad R_{\text{CV}} = 0.9098 \quad S = 0.06541 \quad F = 155.5 \quad (2)$$

式(1)-式(2)中 N 为 QSPR 模型中的回归样本数, R 为相关系数, $R_{\text{adj.}}$ 为判定系数, R_{CV} 为交叉验证相关系数, S 为标准偏差, F 为 Fischer 检验值。

由式(1)-式(2)可以看出,本文所构建的量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 与 PCDFs 光解半衰期相关性非常理想,相关系数 R 均在 0.91 以上,属于优级相关,均优于文献[1-3]得到的相关系数 R ,取得了令人满意的结果。同时,本文还根据 QSPR 模型(1)-(2)分别对 PCDFs 光解半衰期的对数值 $\lg t_{1/2}$ 进行估算,并与其相应的实验值进行比较,结果显示估算值($\lg t_{1/2 \text{ Cal.}}$)与实验值($\lg t_{1/2 \text{ Exp.}}$)基本吻合,两者的相对平均误差分别为 2.03% 和 2.32%。

2.2 QSPR 拓扑模型检验

定量构效关系中非常重要的一个部分是对所建模型的外部预测能力和真实有效性进行验证,其中留一检验法(Leave-One-Out, LOO)是目前较为广泛使用的一种模型验证方法本文采用的留一检验法,就是每次只剔除一个化合物,用余下的化合物的实验数据建模得到相关系数,从而根据各

个相关系数的分布情况来评价所建模型的稳健性能。因此,本文对 QSPR 模型(1)进行 LOO 验证时,对 42 种有实验值的云杉针叶表面 PCDFs 进行 42 次留一检验即可对 42 种有实验值的云杉针叶表面 PCDFs 的光解半衰期的对数值 $\lg t_{1/2}$ 逐一进行预测。检验结果表明,按照拓扑模型 $\lg t_{1/2} = a_1 XP_1 + a_2 XP_2 + a_3$ 得到的 42 个相关系数分布情况是:0.935 2 以下的 5 次,0.935 2 ~ 0.948 3 之间 32 次,0.948 3 以上的 5 次,呈良好的正态分布,复相关系数 $R_{\text{CV}} = 0.948 3$ 与其相关系数 $R = 0.954 8$ 非常接近。同时,对 QSPR 模型(2)进行 LOO 验证时,对 47 种有实验值的飞灰表面 PCDFs 进行 47 次留一检验即可对 47 种有实验值的飞灰表面 PCDFs 的光解半衰期的对数值 $\lg t_{1/2}$ 逐一进行预测,其复相关系数 $R_{\text{CV}} = 0.909 8$ 与其相关系数 $R = 0.913 9$ 也非常接近,说明所构建的拓扑模型具有良好的稳定性和预测能力。

2.3 量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 的物理意义

通过考察文献[1-3]云杉针叶表面和飞灰表面 PCDFs 分子的结构与光解半衰期 $t_{1/2}$ 的变化规律,发现 PCDFs 的光解半衰期 $t_{1/2}$ 都是随取代氯原子数量的增多而增大。本文所构建的量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 基本上也是随着氯原子数量的增多而增大。但是从 QSPR 模型(1)-(2)可以看出,量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 对云杉针叶表面与飞灰表面的 PCDFs 光解半衰期所起主导作用正好相反。一种可能以原子的作用为主,另一种可能以化学键的作用为主有关,这与 QSPR 模型(1)-(2)中 XP_1 前的系数为正、 XP_2 前的系数为负是吻合的。

同时通过对量子拓扑指数 XP_1 、 XP_2 与光解半衰期 $t_{1/2}$ 的关系进行分析,解释了随着氯原子数目的增加,光解半衰期逐渐增大的规律性,由于氯原子取代数目越多,“空间位阻效应”越大,导致了 PCDFs 分子越难发生降解^[4]。此外,高氯代 PCDFs 由于 L 氯原子强拉电子效应导致苯环静电荷密度较低,从而使环境中亲电的 $\text{HO}^\cdot$ 进攻苯环速率下降,使其光解速率降低^[2]。

3 结 论

1)平衡电负性全面客观地反映了原子在分子中所处的化学环境,采用各原子之间空间拓扑距离构建拓扑距离矩阵,既遵循了拓扑图论的基本理论,又合适地反映了分子的几何空间结构特点。

2)应用量子拓扑指数 PX_1 和 PX_2 对 48 种 PCDFs 在云杉针叶表面及飞灰表面的光解半衰期 ($t_{1/2}$) 进行 QSPR 研究,得到两个具有较高预测能力和可靠性的模型,并全面有效地表征 PCDFs 的体积大小(支化度)和拓扑结构信息,而且能够有效地揭示 PCDEs 分子理化性质的变化规律.

3)将量子化学中的密度泛函理论与拓扑化学相结合,对 PCDFs 分子理化性质进行量子拓扑学研究,开阔了研究的新方向.

参考文献:

[1] 李美萍,张生万,胡永钢,等. 分子电性距离矢量用于多氯代二苯并呋喃光解半衰期的 QSPR 研究[J]. 生态毒理学报,2010,5(2):208-214.

[2] 王蕾,刘新会,侯娟,等. 电性拓扑态指数预测 PCDFs 光解半衰期[J]. 化学学报,2007,65(3):184-190.

[3] 刘全德,堵锡华. 多氯代二苯并呋喃光解半衰期的拓扑研究[J]. 计算机与应用化学,2009,26(3):335-338.

[4] 牛军峰,余刚,韩文亚. 应用遗传算法建立云杉针叶表

面 PCDD/Fs 光解半衰期的预测模型[J]. 环境科学,2005,26(2):28-33.

- [5] 戴益民,邓小清,聂长明,等. 用新型分子结构参数预测多氯代二苯并呋喃的色谱保留指数[J]. 南华大学学报(自然科学版),2006,20(4):9-12.
- [6] 冯长君,李鸣建,刘长宁. 基于手性电性距离矢量的手性有机酸保留指数研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2010,38(5):129-132.
- [7] 堵锡华,陈艳,高淑云. 10-OAc 抗癌活性与拓扑参数的相关性[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2009,37(9):129-132.
- [8] 聂长明,彭国文,肖方竹,等. 单硫醚气相色谱保留指数拓扑化学研究[J]. 分析化学,2006,34(11):1560-1564.
- [9] 曾荣今,曹晨忠,袁华. 分子拓扑学方法估算多环芳香烃类化合物的电离能[J]. 化学物理学报,2005,18(3):372-378.
- [10] 曾荣今,曹晨忠,刘胜利. 拓扑量子方法预测二噁英类化合物 PCDDs 的正辛醇/水分配系数[J]. 计算机与应用化学,2003,20(3):257-260.