

谨以此文庆贺卢佩章院士 80 华诞!

## 多氯联苯分子结构参数与色谱焓、熵变化的定量关系

张 青<sup>1</sup>, 戴朝政<sup>2</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023 ;  
2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041 )

**摘要** :通过理论分析与研究,提出了描述多氯联苯(PCBs)氯原子数目与取代位置有关的分子拓扑指数——结构参数  $J_G$  以及描述多氯联苯分子中氯原子之间相邻关系的分子拓扑指数——邻接参数  $L_j$ ,并推导出 PCBs 在色谱过程中的焓变( $\Delta H$ )、似溶解焓变( $\Delta S'$ )与结构参数  $J_G$ 、邻接参数  $L_j$  的关系式。在 DB-1、DB-5、DB-1701 等 3 种固定相上测定了 140 余种 PCB 的  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  数值,并运用所推导出的关系式对  $\Delta H$  和  $\Delta S'$  进行了预测,收到良好的效果, $\Delta H$  和  $\Delta S'$  的理论计算值与实验值的平均相对偏差分别为 0.56% ~ 0.97% 和 0.55% ~ 1.06%,接近实验数据本身的相对偏差。

**关键词** :色谱热力学;色谱理论;分子拓扑学;焓;熵

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2005)05-0445-04

## Quantitative Relationship Between Molecular Structure of Polychlorinated Biphenyls ( PCBs ) and Enthalpy Change ( $\Delta H$ ), Entropy Change ( $\Delta S'$ ) in Chromatographic Process

ZHANG Qing<sup>1</sup>, DAI Chaozheng<sup>2</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China ;  
2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China )

**Abstract** : The relationship between the rule of chromatographic retention value and molecular structure is an important part in the research of chromatographic thermodynamics. The topological index structural parameter  $J_G$  and the topological index adjoining parameter  $L_j$  are put forward. Parameter  $J_G$  describes the correlation of quantity and position of chlorine atoms in polychlorinated biphenyl ( PCB ) molecules. Parameter  $L_j$  describes the ortho-position correlation of chlorine atoms in PCB molecules. The relational expression between the PCB molecular structures and their enthalpy change (  $\Delta H$  ), entropy change (  $\Delta S'$  ) in chromatographic process was discovered. The values of enthalpy change and entropy change for about 140 kinds of polychlorinated biphenyls in chromatographic process on three stationary phases, DB-1, DB-5 and DB-1701, were determined. In comparison with  $\Delta H$  and  $\Delta S'$  of the experimental data those calculated from the relational expression had the average relative deviations for  $\Delta H$  and  $\Delta S'$  are 0.56% - 0.97% and 0.55% - 1.06%, respectively.

**Key words** : chromatographic thermodynamics ; chromatographic theory ; molecular topology ; enthalpy ; entropy

色谱保留值规律与分子结构之间的关系是色谱过程热力学研究的重要内容。早在 1964 年,卢佩章<sup>[1]</sup>就指出“研究物质在色谱柱上的保留值随分子结构变化的规律的本质科学问题是研究各种聚集态

的配分函数,特别是构型配分函数随分子结构变化的规律”。采用分子拓扑学的方法对溶质的气相色谱保留值与其分子结构参量相关联已经有诸多的研究方法<sup>[2-6]</sup>,这些方法不仅可以用于复杂样品体系

收稿日期 2005-05-16

作者简介:张青,男,博士,副研究员,从事复杂环境样品的分离与分析,Tel (0411)84379569,E-mail:zqzhang@dicp.ac.cn.

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(国家“973”项目)(No. 2003CB150001),2005 年度大连理工大学-大连化学物理研究所合作科研探索基金项目。

中不同结构溶质的保留值预测,也可以了解溶质的分子结构信息及优化色谱分离条件。

在联苯分子中,两个苯环直接相连构成联苯,两苯环上的  $\pi$  电子形成一个 8 字形大  $\pi$  键,可使两苯环更趋于平面结构,然而由于 2,6 位氢原子的空间位阻作用,又使两苯环处于不同平面。因此,联苯可被认为是两苯环有夹角的准刚性分子。联苯分子中有 12 个碳原子和 10 个氢原子,当其中的氢原子被氯原子取代后生成多氯联苯(PCBs)。根据氯原子的个数和位置的不同,理论上—共有 209 种 PCBs 存在。具有不同结构的 PCBs 在气相色谱过程中的焓变( $\Delta H$ )与似溶解焓变( $\Delta S'$ )充分体现了分子结构对保留值的影响。

本文通过对 PCBs 的分子结构特征加以理论分析,提出了两个新的分子拓扑指数,建立了该分子拓扑指数与保留值之间的关系,并通过实验加以验证。

### 1 PCBs 分子构型与 $\Delta H$ 、 $\Delta S'$ 的关系

色谱依靠分子间作用能的差异实现组分间的彼此分离。根据色谱过程热力学有<sup>[7]</sup>

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S'}{R} \quad (1)$$

其中,  $-\Delta H = B_1\alpha_A + B_2\mu_A^2 + B_3 + B_4$  ( $B_1, B_2, B_3$  和  $B_4$  分别是与分子极化率、偶极矩、氢键作用能贡献和排斥能贡献相关的系数)。

对于 PCBs 而言,  $B_1\alpha_A \gg B_2\mu_A^2$ ; PCB 与固定相无氢键相互作用,故  $B_3 = 0$ ; 若忽略排斥能  $B_4$  的影响,则有:

$$-\Delta H \approx B_1\alpha_A \quad (2)$$

其中  $B_1 = N_{Cl} \cdot \frac{z}{r^6} \left( \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_{剂} I_A I_{剂}}{I_A + I_{剂}} + \mu_{剂}^2 \right)$  (3)

以摩尔折射率代替摩尔极化率,则有:

$$\alpha_A = \frac{3}{4\pi N_0} (50.463 + 4.816N_{Cl}) \quad (4)$$

其中  $N_{Cl}$  为 PCB 分子中氯原子的个数。

将式(3)、式(4)代入式(2)得:

$$-\Delta H = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{z}{r^6} \left( \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_{剂} I_A I_{剂}}{I_A + I_{剂}} + \mu_{剂}^2 \right) \cdot (50.463 + 4.816N_{Cl}) \quad (5)$$

因  $z, \alpha_{剂}, I_A, I_{剂}, \mu_{剂}$  均为常数,因此,上式可写为:

$$-\Delta H = \frac{A}{r^6} (50.463 + 4.816N_{Cl}) \quad (6)$$

式(6)中  $A = \frac{3z}{4\pi} \left( \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_{剂} I_A I_{剂}}{I_A + I_{剂}} + \mu_{剂}^2 \right)$  为常数。从式

(6)可见,决定多氯联苯的  $-\Delta H$  的主要参数是氯原子个数  $N_{Cl}$  以及分子间距离  $r$ 。当 PCB 分子上增加

一个取代氢原子的氯原子时,  $-\Delta H$  的变化率为:

$$\frac{\partial(-\Delta H)}{\partial N_{Cl}} = A \frac{4.816}{r^6} + \frac{\Delta H}{r^6} \cdot \frac{\partial(r^6)}{\partial N_{Cl}} \quad (7)$$

其中  $\frac{\partial(r^6)}{\partial N_{Cl}}$  表示增加一个氯原子后组分分子与固定相有效距离  $r$  六次方的变化率。

以  $-\Delta H$  为纵坐标,  $N_{Cl}$  为横坐标,将各 PCBs 的数值点在坐标上,将 4-氯联苯与十氯联苯连一直线(见图 1),直线方程为:

$$-\Delta H = 44\,979 + 3\,432N_{Cl} \quad (8)$$

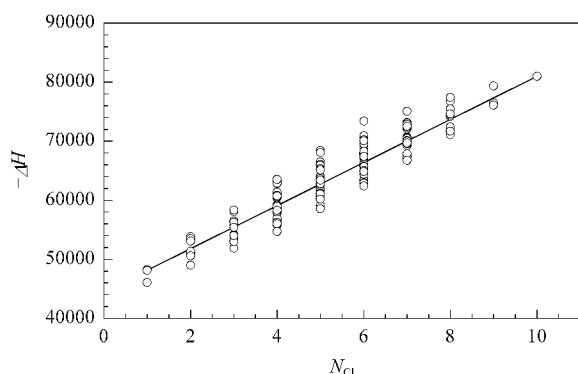


图 1  $-\Delta H$  与 PCB 分子中氯原子个数  $N_{Cl}$  的关系

Fig.1 The relationship between the number of chlorine atoms ( $N_{Cl}$ ) of PCBs and enthalpy change ( $\Delta H$ )

Stationary phase: DB-1.

由图 1 可见,部分 PCB 的位置在线上方,部分 PCB 的位置在线下方。线上组分的取代位置分别为 4, 2, A', 2, 2', 4, 5', 2, 2', 3, 3', 6, 2, 2', 3, A', 5, 6; 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 2, 2', 3, 3', 4, 5, 6, 6', 2, 2', 3, 3', 4, A', 5, 6, 6' 和 2, 2', 3, 3', 4, A', 5, 5', 6, 6'。

位于直线上的组分每增加一个氯原子所产生的  $\Delta(\Delta H)$  增量相等,因此,据式(7)(8)可知线上各组分满足如下关系式:

$$\frac{r_{N_{Cl}+1}^6}{r_{N_{Cl}}^6} = 1 + \left( 3\,432 + \frac{4.816A}{r_{N_{Cl}}^6} \right) / (-\Delta H) \quad (9)$$

$-\Delta H$  值既与分子中的氯原子个数有关,也与氯原子的位置有关。一氯联苯中 2-位含氯原子者相对于线上组分的  $\Delta(\Delta H) > 2\,000$  J/mol; 二氯联苯中,凡 2-位和 6-位不含有氯原子者其  $\Delta(\Delta H) < -2\,100$  J/mol; 对于三氯联苯,凡 2-位和 6-位有两个以上氯原子者其  $\Delta(\Delta H) > 1\,170$  J/mol, 否则,  $\Delta(\Delta H) < -170$  J/mol; 对于三氯联苯,如果 2-位和 6-位无氯原子者,其相应的  $\Delta(\Delta H) < -5\,000$  J/mol; 含有一个氯原子时,其相应的  $\Delta(\Delta H)$  在  $-1\,912 \sim 3\,069$  J/mol 之间,含有二个氯原子时,其相应的  $\Delta(\Delta H)$  在  $-1\,895 \sim 216$  J/mol 之间; 含有三个氯原子时,其相应的  $\Delta(\Delta H) > 1\,300$  J/mol。对

于含更多氯原子的多氯联苯也有类似的规律存在,即 2-位和 6-位氯原子数目多, $\Delta(\Delta H)$ 大;反之, $\Delta(\Delta H)$ 小。

从式(6)可见,氯原子数目  $N_{Cl}$ 和分子间距离  $r$  是影响多氯联苯  $-\Delta H$  的主要因素。氢原子电子结构为  $1s^1$ ,而氯原子外层电子结构为  $3s^23p^5$ 。氯原子的几何尺寸大于氢原子,C—Cl 键的极化率也大于 C—H 键的极化率。分子的摩尔极化率随 PCBs 分子中的氯原子数增加而增加,但分子间距离  $r$  也随之增加。由于氯原子大于氢原子,氯原子取代氢原子后会增加联苯环的局部厚度,从而使  $r$  改变。因此,PCB 的  $-\Delta H$  的增量与氯原子个数不能成严格的比例关系。

氯原子对  $r$  的影响有两方面。在 3-、4-和 5-位上的氯原子位于联苯环的远端,它们的存在只能单纯地增加相连苯环的局部厚度而影响  $r$  值。位于 2-位和 6-位上的氯原子除有与 3-、4-和 5-位上的氯原子相同的作用外,由于氯原子相对于氢原子具有更大的空间位阻效应,使得二苯环的夹角增大,导致  $r$  值增大。对于同氯数 PCBs 2-位和 6-位上的氯原子越多, $-\Delta H$  越小,正是体现了这种影响的存在。

然而, $r^6$  与氯原子个数的关系也不是简单的线性关系,相邻两个氯原子对  $-\Delta H$  的影响不是单个氯原子影响的加和。

通过以上讨论可知: $-\Delta H$  不仅与氯原子的个数和位置有关,还与氯原子之间的相邻关系有关。因此可以定义两个描述 PCBs 分子构型的参数:

1. 结构参数  $J_G$ :此结构参数既与 PCBs 中氯原子个数有关,也与氯原子的位置有关。由于 3-、4-和 5-位氯原子对 PCBs 分子内部无空间位阻效应,它们对  $-\Delta H$  的影响约为 2-位和 6-位上的氯原子的两倍,因此定义结构参数为

$$J_G = (2 - \beta\text{-位氯原子个数}) + 2 \times (3\text{-、4-和 5-位氯原子个数}) \quad (10)$$

2. 邻接参数  $L_J$ :由于空间位阻效应,两个相邻氯原子对  $r$  的影响不及两个单独氯原子对  $r$  的影

响。因此定义邻接参数为

$$L_J = \text{相邻氯原子对的数目} \quad (11)$$

利用  $J_G$  和  $L_J$  两个分子参数可将 PCB 的  $-\Delta H$ 、 $\Delta S'$  与构型联系起来,即  $-\Delta H$ 、 $\Delta S'$  是  $J_G$  和  $L_J$  的函数

$$-\Delta H = f(J_G, L_J)$$

根据二元函数展开 Macjaurin 定理

$$f(x, y) = f(0, 0) + \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y}\right) f(0, 0) + \frac{1}{2} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 f(0, 0) + \Lambda$$

取其前几项有:

$$-\Delta H = f(0, 0) + J_G \frac{\partial f(0, 0)}{\partial J_G} +$$

$$L_J \frac{\partial f(0, 0)}{\partial L_J} + \frac{1}{2} J_G^2 \frac{\partial^2 f(0, 0)}{\partial^2 J_G} + R(J_G, L_J)$$

其中  $R(J_G, L_J)$  为余误差函数。因为  $-\Delta H$  随氯原子个数的增加而有上升趋势,可设

$$R(J_G, L_J) = d \sqrt{J_G}$$

最后得到:

$$-\Delta H = a + bJ_G + cJ_G^2 + d \sqrt{J_G} + eL_J \quad (12)$$

其中  $a = f(0, 0)$ ;  $b = \frac{\partial f(0, 0)}{\partial J_G}$

对于  $\Delta S'$  可得到相似的形式:

$$\Delta S' = a' + b'J_G + c'J_G^2 + d' \sqrt{J_G} + e'L_J \quad (13)$$

## 2 验证

在 DB-1、DB-5 和 DB-1701 等 3 种固定相上测定了 140 种 PCBs 的  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  值<sup>[8]</sup>,并利用公式(12)和(13)计算出了  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  的值,计算时采用的系数数值如表 1 所示。140 种 PCBs 在 3 种固定相上的计算值与实验值的平均相对偏差见表 1。

部分 PCBs 在 DB-1、DB-5 两种固定相上的  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  实验值与计算值列于表 2 和表 3 中。对应的相对偏差较小,反映出所提出分子结构参数  $J_G$  和邻接参数  $L_J$  可以很好地描述 PCBs 的拓扑学性质。

表 1 在 3 种固定相上计算 PCBs 的  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  值采用的系数数值及  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  的平均相对偏差 (ARD)

Table 1 The values of parameters in Equation (12) and Equation (13) for PCBs on stationary phases DB-1, DB-5 and DB-1701 and average relative deviations of  $\Delta H$ ,  $\Delta S'$  of 140 PCBs (ARD)

| Parameters |          | DB-1       |             | DB-5       |             | DB-1701    |             |
|------------|----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| eq. (12)   | eq. (13) | $\Delta H$ | $\Delta S'$ | $\Delta H$ | $\Delta S'$ | $\Delta H$ | $\Delta S'$ |
| $a$        | $a'$     | -43112     | -52.73      | -49116     | -64.02      | -49115     | -62.59      |
| $b$        | $b'$     | -2538      | -3.27       | -3587      | -5.35       | -3718      | -5.36       |
| $c$        | $c'$     | 44.0       | 0.056       | 72.5       | 0.107       | 95.5       | 0.134       |
| $d$        | $d'$     | -724       | 0.942       | 2748       | 8.24        | 2286       | 6.97        |
| $e$        | $e'$     | -509       | -0.132      | -574       | -0.161      | -840       | -0.433      |
| ARD/%      |          | 0.56       | 0.55        | 0.63       | 0.68        | 0.97       | 1.06        |

表 2 在 DB-1 固定相上 PCBs 的  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  计算值与实验值的比较  
Table 2 Comparison of the experimental and calculated  $\Delta H$ ,  $\Delta S'$  of PCBs on stationary phase DB-1

| PCB substitution         | $J_G$ | $L_J$ | $\Delta H/(J/mol)$ |            |             | $\Delta S'/(J/(mol \cdot K))$ |            |             |
|--------------------------|-------|-------|--------------------|------------|-------------|-------------------------------|------------|-------------|
|                          |       |       | experimental       | calculated | deviation/% | experimental                  | calculated | deviation/% |
| 2                        | 1     | 0     | -46380             | -46331     | -0.11       | -55.12                        | -55.00     | -0.22       |
| 4                        | 2     | 0     | -48410             | -49036     | 1.29        | -57.04                        | -57.72     | 1.18        |
| 2,3                      | 3     | 1     | -51614             | -52094     | 0.93        | -60.28                        | -60.54     | 0.43        |
| 2,3'                     | 3     | 0     | -51537             | -51584     | 0.09        | -60.54                        | -60.41     | -0.22       |
| 2,5                      | 3     | 0     | -50941             | -51584     | 1.26        | -59.83                        | -60.41     | 0.97        |
| 2,3,5                    | 5     | 1     | -55842             | -56830     | 1.77        | -65.26                        | -65.72     | 0.70        |
| 2,4,4'                   | 5     | 0     | -56291             | -56321     | 0.05        | -65.34                        | -65.59     | 0.38        |
| 3,4,4',5                 | 8     | 2     | -63761             | -63666     | -0.15       | -73.20                        | -72.94     | -0.36       |
| 2,2',3,3',4,4',6,6'      | 12    | 4     | -71527             | -71778     | 0.35        | -80.87                        | -81.23     | 0.44        |
| 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' | 16    | 8     | -79296             | -79428     | 0.17        | -87.98                        | -88.11     | 0.15        |

表 3 在 DB-5 固定相上 PCBs 的  $\Delta H$ 、 $\Delta S'$  计算值与实验值的比较  
Table 3 Comparison of the experimental and calculated  $\Delta H$ ,  $\Delta S'$  of PCBs on stationary phase DB-5

| PCB substitution         | $J_G$ | $L_J$ | $\Delta H/(J/mol)$ |            |             | $\Delta S'/(J/(mol \cdot K))$ |            |             |
|--------------------------|-------|-------|--------------------|------------|-------------|-------------------------------|------------|-------------|
|                          |       |       | experimental       | calculated | deviation/% | experimental                  | calculated | deviation/% |
| 2                        | 1     | 0     | -49663             | -49881     | 0.44        | -60.52                        | -61.02     | 0.83        |
| 4                        | 2     | 0     | -51491             | -52112     | 1.21        | -61.99                        | -62.63     | 1.03        |
| 2,3                      | 3     | 1     | -54736             | -55037     | 0.55        | -65.21                        | -64.99     | -0.34       |
| 2,3'                     | 3     | 0     | -54433             | -54463     | 0.06        | -65.01                        | -64.83     | -0.28       |
| 2,5                      | 3     | 0     | -53937             | -54463     | 0.98        | -64.59                        | -64.83     | 0.37        |
| 2,3,5                    | 5     | 1     | -58656             | -59666     | 1.72        | -69.55                        | -69.81     | 0.37        |
| 2,4,4'                   | 5     | 0     | -59229             | -59092     | -0.23       | -69.77                        | -69.65     | -0.17       |
| 3,4,4',5                 | 8     | 2     | -66547             | -66547     | 0           | -76.89                        | -76.96     | 0.09        |
| 2,2',3,3',4,4',6,6'      | 12    | 4     | -74157             | -74497     | 0.46        | -84.38                        | -84.86     | 0.57        |
| 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' | 16    | 8     | -81109             | -81552     | 0.55        | -89.70                        | -90.48     | 0.87        |

### 3 结论

采用分子拓扑法预测色谱保留值一般不太容易得到精确结果<sup>[9,10]</sup>。究其原因是分子本身有一定的柔性,而通常提出的分子拓扑指数定义不一定能很好地反映分子之间的作用能关系。联苯系准刚性分子,当氢原子被氯原子取代后生成 PCBs,分子的形状基本上无多大改变。采用本文定义的 PCB 分子拓扑指数  $J_G$  和  $L_J$  仅用 5 个参数。140 个 PCB 在 3 种固定相上的  $\Delta H$  和  $\Delta S'$  的理论计算值与实验值的平均相对偏差分别为 0.56% ~ 0.97% 和 0.55% ~ 1.06%,计算结果的相对偏差已经接近实验数据本身的相对偏差。本文所建立的方法有可能推广到其他类型准刚性分子的分子构型与色谱保留值规律研究中。

#### 参考文献:

[1] Wang Zhiguo. Lu Peizhang Selections. Chengdu: Publication House of University of Electronic Science and Technol-

ogy (王治国. 卢佩章选集. 成都: 电子科技大学出版社), 1995. 221

[2] Randic M. J Am Chem Soc, 1975, 97(23): 6609  
 [3] Doherty P J, Hoes R M, Robbat A Jr, White C M. Anal Chem, 1984, 56(14): 2697  
 [4] Bahnick D A, Doucette W J. Chemosphere, 1988, 17(9): 1703  
 [5] Sabljic A. Environ Sci Technol, 1987, 21(4): 358  
 [6] Zhao Hongxia, Zhang Qing, Chen Jiping, Xue Xingya, Liang Xinmiao. Chemosphere, 2005, 59(10): 1421  
 [7] Lu Peizhang, Dai Chaozheng. The Foundation of Chromatographic Theory. Beijing: Science Press (卢佩章, 戴朝政. 色谱理论基础. 北京: 科学出版社), 1989. 149  
 [8] Zhang Qing. [PhD Thesis]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences (张青. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所), 2004. 33  
 [9] Nie Changming, Dai Yimin, Wen Songnian, Li Zhonghai. Chinese Journal of Chromatography (聂长明, 戴益民, 文松年, 李忠海. 色谱), 2005, 23(1): 1  
 [10] Xiang Zheng, Liang Yizeng, Hu Qiannan. Chinese Journal of Chromatography (向铮, 梁逸曾, 胡黔楠. 色谱), 2005, 23(2): 117