

# 芳香烃在简单盐水溶液中 $k_s$ 值的计算

## Calculation of Salt Effect Constants $k_s$ for Aromatic Hydrocarbons in Simple Ion Aqueous Salt Solution

余训民 余勇

Yu Xunmin Yu Yong

(荆州师范学院化学系 湖北荆州 434104)

(Dept. of Chemistry, Jingzhou Teachers College, Jingzhou, Hubei, 434104, China)

**摘要** 运用分子拓扑理论探讨芳香烃在简单盐水溶液中盐效应常数  $k_s$  与芳香烃和盐结构之间的定量关系,提出了新的拓扑指数,给出了新的计算方法。计算盐效应常数  $k_s$  的各种理论值,并与实验值进行比较,结果表明新方法的计算值最接近实际。

**关键词** 盐效应 拓扑指数 芳香烃 盐溶液

**中图法分类号** O 646.1

**Abstract** An approach based on the molecular topology was used to study the relationship between salt effect constants of five aromatic hydrocarbons in the simple ion aqueous salt solution and its molecular structure. A quantitative relation was developed to characterize the structure-property relationship and to predict the salt effect constants of five aromatic hydrocarbons in the simple ion aqueous salt solution. These results were compared with the calculated results of Debye-McAulay (DMT) and Conway-Desnogens-Smith electrostatic (CDST) theories, Mcdevit-Long internal pressure theory (IPT) and modified internal pressure theory (XIPT). It is showed that the new model coincides better with the experimental value.

**Key words** salt effect, topology index, aromatic hydrocarbon, simple ion aqueous salt solution

非电解质在水中有一定的溶解度,加入盐后,盐对非电解质溶解度的影响称为盐效应<sup>[1]</sup>。芳香烃及其衍生物、取代物是对环境造成严重污染的化学物质,进入人体后有蓄积作用,破坏造血功能,损坏肝脏和肾脏,以致产生癌变。随着环保的日趋重视,需要越来越多的污染物热力学数据,如溶解度(或盐效应常数  $k_s$ )等。但过去测定的都是非电解质在纯水中的  $k_s$ ,而实际天然水系是一种分散体系,含有许多无机离子,所以测定污染物在盐水中的溶解度更接近环境实际,特别是对防止海洋环境污染,这一项工作显得尤为重要。但在实际应用和防治水污染中,由于测定难度大,时间长,花费高,给应用带来较大困难。前人提出了不少理论方法<sup>[2,3]</sup>计算非电解质在盐水溶液中的  $k_s$ ,但与实验值接近程度差,因此,寻找新的理论计算方法具有重要的现实意义。

### 1 理论分析

**结构决定性质。**我们在考察芳香烃化合物在简单

盐水溶液中盐效应常数  $k_s$  大小时发现,  $k_s$  的大小不仅与芳香烃化合物结构有关,也与盐的结构有关。只要我们找到能正确反映它们结构特征的方法,  $k_s$  的理论计算就可以解决。拓扑指数是化学图的一种数量表示,它不同程度地反映分子大小、形状和分支等结构特征。因此,在化学中,拓扑指数可用来区分不同结构的分子,并对分子的性质进行预测。为了更好地表征芳香烃化合物在简单盐水溶液中的  $k_s$  与它们结构的相关性,本文从分子拓扑理论出发,提出了表征芳香烃化合物的拓扑指数  $Y_X$  和无机盐结构的拓扑指数  $Y_M$ 。

#### 1.1 表征非电解质结构特征的拓扑指数 $Y_X$

在众多的拓扑指数中,应用最广泛的是 Randic-Kier提出的分子连接性指数<sup>[4]</sup>,由于低阶的对分子结构的区分性较小,例如对于间邻二甲苯它们的  $X^0$  或  $X^1$  值都相同,高阶的计算又复杂,因此应用受到限制。作者在 Randic一阶分子连接性指数  $X^1$  的基础上提出了一个新的拓扑指数  $Y_X$ 。为了比较一下  $X^1$  和  $Y_X$  的区别,以 2-甲基丁烷为例,其隐氢图见图 1 对于  $X^1$ :

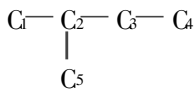


图 1 2-甲基丁烷隐氢图

Fig. 1 Hydrogen-suppressed graph of 2-methyl-butane

$$+ (V_5 V_2 V_2 V_3)^{-0.5} = 2 \times 0.5774 \times 0.4082 + 0.4082 \times 0.7071 + 0.5774 \times 0.5774 = 1.0934 \quad (2)$$

在式(1)和式(2)中  $k$  为分子隐氢图中的边(即化学键)数,  $k'$  为与  $k$  相邻的边,  $V_i, V_j$  分别为第  $k$  边两端点原子  $i$  和  $j$  的点价(即成键电子数),  $I_k$  为第  $k$  边的拓扑指数, 即为  $X^j$  的分指数, 因此  $Y_X$  实质是  $X^j$  各相邻边一阶分子连接性分指数  $I_k$  和  $I_{k'}$  的乘积求和, 若对于环状支链化合物,  $n = k +$  取代基数。我们利用(2)式计算了芳香烃化合物的  $Y_X$  值列在表 1 中

### 1.2 表征无机盐结构特征的拓扑指数 $Y_M$

分子拓扑指数用于无机化合物的研究是近 10 年的事, 取得了一些有意义的结果<sup>[5-8]</sup>, 我们对文献[5]提出的键参数拓扑指数进行了推广和改进, 提出了如下拓扑指数  $Y_M$ :

$$X^j = \sum_{k=1}^n I_k = \sum_{k=1}^n (V_i V_j)^{-0.5} (V_1 V_2)^{-0.5} + (V_2 V_3)^{-0.5} + (V_3 V_4)^{-0.5} + (V_2 V_5)^{-0.5} = 2 \times (1 \times 3)^{-0.5} + (3 \times 2)^{-0.5} + (2 \times 1)^{-0.5} = 2 \times 0.5774 + 0.4082 + 0.7071 = 2.2701 \quad (1)$$

对于  $Y_X$ :

$$Y_X = \sum_{k=1}^n (I_k I_{k'}) = I_1 I_2 + I_2 I_3 + I_1 I_4 + I_2 I_4 = (V_1 V_2 V_2 V_3)^{-0.5} + (V_2 V_3 V_3 V_4)^{-0.5} + (V_1 V_2 V_2 V_5)^{-0.5}$$

表 1 5 种芳香烃  $k_s$  的理论值与实验值的比较

Table 1 Comparison of observed and calculated  $k_s$  for five aromatic hydrocarbons

非电解质 Nonelectrolytes ( $Y_X$ )	盐 Salt ( $Y_X$ )	$k_s$ (Calculated)	$k_s$ (Observed)				This work
			DM T*	CDST*	IPT*	XIPT*	
苯 Benzene (0.6666)	LiCl (0.9734)	0.41	0.300	0.154	0.313	0.122	0.149
	NaCl (1.2858)	0.195	0.217	0.154	0.423	0.174	0.202
	KCl (1.1540)	0.166	0.176	0.149	0.344	0.150	0.179
	LiBr (0.6516)	0.126		0.169		0.099	0.094
	NaBr (0.9212)	0.155	0.211	0.151	0.352	0.298	0.140
	KBr (0.8285)	0.119	0.170	0.146	0.298	0.132	0.124
甲苯 Methylbenzene (0.8978)	LiCl (0.9734)	0.168	0.358	0.178	0.374	0.140	0.169
	NaCl (1.2858)	0.228	0.259	0.176	0.505	0.201	0.222
	KCl (1.1540)	0.206	0.210	0.172	0.412	0.173	0.200
	LiBr (0.6516)	0.113		0.183		0.114	0.114
	NaBr (0.9212)	0.191	0.252	0.173	0.421	0.171	0.160
邻二甲苯 <i>o</i> -xylene (1.0978)	LiCl (0.9734)	0.180	0.404	0.19	0.425	0.155	0.187
	NaCl (1.2858)	0.227	0.293	0.194	0.573	0.222	0.218
	KCl (1.1540)	0.205	0.238	0.191	0.465	0.192	0.216
	LiBr (0.6516)	0.120	0.397	0.194	0.361	0.135	0.130
	NaBr (0.9212)	0.178	0.285	0.191	0.478	0.189	0.178
	KBr (0.8285)	0.156	0.230	0.188	0.403	0.169	0.162
间二甲苯 <i>m</i> -xylene (1.1313)	LiCl (0.9734)	0.185	0.413	0.201	0.432	0.157	0.190
	NaCl (1.2858)	0.248	0.299	0.198	0.584	0.225	0.242
	KCl (1.1540)	0.222	0.243	0.194	0.476	0.195	0.221
	LiBr (0.6516)	0.125	0.406	0.198	0.367	0.137	0.135
	NaBr (0.9212)	0.194	0.291	0.194	0.487	0.192	0.181
	KBr (0.8285)	0.170	0.235	0.191	0.411	0.171	0.165
对二甲苯 <i>p</i> -xylene (1.1290)	LiCl (0.9734)	0.187	0.415	0.202	0.434	0.157	0.190
	NaCl (1.2858)	0.251	0.300	0.198	0.586	0.226	0.243
	KCl (1.1540)	0.217	0.244	0.195	0.478	0.195	0.221
	LiBr (0.6516)	0.133	0.408	0.199	0.369	0.137	0.135
	NaBr (0.9212)	0.198	0.292	0.195	0.488	0.193	0.181
	KBr (0.8285)	0.168	0.237	0.192	0.412	0.172	0.165
Overall error ( $\sum ( k_s(\text{calculated}) - k_s(\text{observed}) )$ )			2.830	0.824	7.140	0.585	0.197
Average error			0.105	0.031	0.264	0.022	0.007

\* 见参考文献 [2, 3] See references [2, 3].

$$Y_M = \sum_k^n \frac{n_M^*}{n_X \times R_{MX} \times V_M V_X} \quad (3)$$

式(3)中  $n_M^*$  表示盐中阳离子的最高有效主量子数,  $n_X$  为盐中阴离子的最高主量子数,  $R_{MX}$  为盐中阴阳离子的有效离子半径之和,  $V_M$  和  $V_X$  为盐结构中第  $k$  边两顶点原子的最外层价电子数。我们利用式(3)计算了部分简单无机盐的  $Y_M$  值并列在表1中。

## 2 相关性研究

### 2.1 数学模型的建立

我们分析芳香烃化合物在简单无机盐水溶液中  $k_s$  值的变化规律时发现,在同一盐水溶液中芳香烃化合物的体积越大,即  $Y_X$  越大,  $k_s$  越大,同一芳香烃化合物在不同盐的水溶液中,盐的体积越大,即  $Y_M$  越大,  $k_s$  就越大。因此,芳香烃化合物在简单盐水溶液中的值的大小不仅与芳香烃化合物的  $Y_X$  值有关,也与无机盐的  $Y_M$  值有关,对此,我们提出如下数学模型:

$$k_s = AY_X + BY_M + C \quad (4)$$

式(4)中,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  均为(回归系数)常数,与非电解质和无机盐的类型有关。

### 2.2 相关性研究

我们将表1中的  $Y_X$ ,  $Y_M$  值与相对应的盐效应常数  $k_s$  的实验值<sup>[2]</sup>代入式(4)进行计算机拟合,得如下结果:

$$k_s = 0.0893Y_X + 0.1702Y_M - 0.0767$$

$$n = 29 \quad R = 0.9585 \quad S = 0.011 \quad F = 135.8 \quad (5)$$

式(5)中,  $n$  为回归分子数,  $R$  为复相关系数,  $S$  为方程的标准偏差,  $F$  为方程的方差比,  $F > F_{124}^{0.001} = 7.82$ , 说明式(5)在 99.9% 的置信度上高度显著。

### 2.3 计算结果

我们利用式(5)计算了在 25°C 时 5 种芳香烃化合物在碱金属卤化物水溶液中的  $k_s$  值,其计算结果列在表1中,表1中还列入于实验值  $k_s$  值和其他理论的  $k_s$  值。

## 3 结语

通过对计算结果和表1的比较分析,我们可以得出:

(1) 新方法相关性良好,精确度高,计算值与实验值非常接近。无论是从最大偏差和总偏差来看,

还是从平均偏差和标准偏差来看,新方法优于其他理论方法。因此,在化学物质使用前可用该方法预测其危害性,从而采取适当措施,实施污染物的控制和预防。

(2) 新方法计算方便,物理意义明确。新方法形式简洁,结构参数易得,只要查找一下有效离子半径和有效主量子数就可用式(2)、(3)和式(5)计算,节省大量实验费用和时间。式(5)右边第一项表示非电解质在三元体系(盐、水和非电解质)中对  $k_s$  的贡献,第二项表示无机盐在三元体系中对  $k_s$  的贡献,第三项为修正项,是考虑除上述两因素之外的其他因素对  $k_s$  的贡献。

(3) 揭示了  $k_s$  与盐和非电解质之间的结构-定量关系。在盐、水和非电解质的三元体系中,若盐溶液相同,如果非电解质的  $Y_X$  越大,则  $k_s$  越大,若非电解质相同,则盐的  $Y_X$  越大,其  $k_s$  越大。对于非同类的三元体系,可通过  $Y_X$  和  $Y_M$  的综合效应来考虑。因此,式(5)较好地揭示了  $k_s$  与三元体系中盐和非电解质结构之间定量关系和递变规律。

总之,由于至今测得的盐效应常数  $k_s$  不多,但因环境保护的需要,在缺乏实验数据时,可用式(5)进行计算和预报。

## 参考文献

- 1 黄子卿. 电解质溶液理论导论. 修订版. 北京: 科学出版社, 1983. 151.
- 2 谢文惠, 姬泓巍, 李万杰. 介绍一种改进内压力盐效应公式的计算方法. 物理化学学报, 1985, 1(4): 304.
- 3 李万杰. 关于苯及其衍生物在盐水溶液中的活度系数的研究. 化学学报, 1999, 57(5): 446.
- 4 Kier L B, Hall L H. Molecular connectivity in chemistry and dirug research. New York: Academic Press, 1976, 82.
- 5 辛厚文, 张宏光. 高温超导临界温度的键参数拓扑指数理论. 化学物理学报, 1990, 3(5): 331(3).
- 6 余训民, 杭义萍, 毛明现. 氯化物的酸性与拓扑指数的关系. 化学通报, 1998, (1): 36.
- 7 杨 锋, 罗明道, 颜肖慈. 一个新的拓扑指数  $F_2$  及其对  $AB_n$  型分子键能的研究. 化学物理学报, 1997, 10(1): 1.
- 8 Yu Xunmin, Hang Yiping. Application of topological index in inorganic chemistry(I). Chem Abst(U. S. A.), 1998, 128(21): 1011.
- 9 周公度. 无机结构化学. 第11卷. 北京: 科学出版社, 1982. 292~230.
- 10 张国义, 苏秀君. 失屏钻穿、电荷效应及电离能的计算. 科学通报, 1979, 24(11): 505.

(责任编辑: 蒋汉明)