

零价铁降解氯代有机污染物的 QSPR 研究*

秦 良¹ 罗 斯¹ 高树梅² 李 荣¹ 杨旭曙¹ 王晓栋^{1*} 王连生¹

(1 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093 2 嘉兴学院生化工程学院, 嘉兴, 314001)

摘 要 利用密度泛函理论 B3LYP/6-31G(d) 水平计算氯代有机污染物绝热电子亲合能 (EA_{ad})、垂直电子亲合能 (EA_{vert}) 及 C—C 键键离解能 (BDE), 据此研究零价铁对该类化合物脱氯降解的定量结构-性质关系 (QSPR). 结果表明, 描述符 EA_{ad} 和 BDE 所建 QSPR 模型效果均较好, 同时 EA_{ad} 可以很好地体现还原过程, BDE 则对于降解途径预测具有较大价值.

关键词 氯代有机污染物, 电子亲合能, 键离解能, 定量结构活性相关.

零价铁降解氯代有机污染物以其高效清洁的优势受到广泛关注^[1, 2], 其中氯代有机污染物的脱氯动力学是关注焦点之一^[3], 但一一用实验来确定零价铁还原脱氯的准一级速率常数是不现实的, 在时间上也是滞后的, 因此, 定量结构-性质关系 (QSPR) 方面的研究显得尤为必要, 它不仅可以为零价铁脱氯速率常数的数据预测提供可能, 同时还可以验证实验所得结果, 阐释零价铁脱氯机制.

Johnson 等^[4] 将氯代有机物脱氯的准一级速率常数用零价铁表面积浓度进行标准化, 得到表面积浓度标准化的速率常数 k_{SA} , 它对特定卤烃化物的变异性可以控制在一个数量级之内, 因而可以很好地用来描述卤烃化物的降解动力学, 并便于不同实验之间进行对比, 为零价铁降解氯代有机污染物 QSPR 研究奠定了基础, 同时发现 k_{SA} 随着氯代有机污染物双电子还原电势 E_2 的增加而平滑上升; Scherer 等^[5] 的研究表明, $\lg k_{SA}$ 和氯代有机污染物的单电子还原电势 E_1 以及最低未占轨道能量 (E_{LUMO}) 之间的相关性良好, 尤其是 E_{LUMO} ; $\lg k_{SA}$ 和 E_{LUMO} ^[6-8], E_1 , E_2 ^[9] 及一些气相描述符如垂直附着能 (VAE)^[7, 10] 等都有较好的相关性. 虽然以上参数与 k_{SA} 良好相关, 但均是反映氯代物的整体还原性质的描述符, 并不能较好地反映推动脱氯反应的分子内部细节因素及降解的过程和途径.

本研究通过量子化学计算获得两种电子亲合能 EA (绝热电子亲合能 EA_{ad} 和垂直电子亲合能 EA_{vert}) 及键离解能 (BDE), 并探讨了采用此三种描述符所建立的 QSPR 模型, 为便于对比, 同时计算了以往研究通常采用且效果良好的 E_{LUMO} 作为对照并加以讨论.

1 数据和方法

本研究采用 Scherer 等^[5] 报道的 k_{SA} 值 (见表 1) 作为描述零价铁还原氯代有机污染物的性质数据.

通过 CS Chem office 2005 软件构建分子结构, 量子化学计算采用 Gaussian 03 程序, 优化和计算的方法 基组选用密度泛函理论 (DFT) B3LYP/6-31G(d), 同时进行频率分析以保证所得结构均为能量极小点.

两种电子亲合能按照 Xu 等^[11] 的方法进行计算, 对于氯代化合物的 C—C 键键离解能则按照文献 [12] 的方法计算, 分子中具有多个 C—C 键则取其中最小值. 三种描述符均须进行零点能校正, 校正因子取 0.9804^[12]. E_{LUMO} 的计算采用相同的方法和基组.

采用 Statistica 6.0 软件进行动力学数据和描述符的回归分析, 以相关系数平方 (R^2)、标准误差 (SE)、F-检验系数和显著性水平 (p) 及残差分析评价模型效果, 置信区间设为 95%.

2 QSPR 分析

计算得到的氯代有机化合物的 E_{LUMO} , EA_{ad} , EA_{vert} 和 BDE 见表 1.

2008 年 8 月 4 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20507008, 20737001). ** 通讯联系人, E-mail wangxd@nju.edu.cn

经过一元线性回归得到 E_{LUMO} , EA_{ad} , EA_{vert} , BDE 和 lgk_{SA} 的线性关系及各项评价参数如表 2 所示。

表 1 氯代有机污染物的 k_{SA} 值及计算得到的量化描述符

Table 1 The values of k_{SA} and calculated quantum descriptors of the chlorinated contaminants

化合物		k_{SA} ($\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$)	E_{LUMO} (hartree)	BDE (hartree)	EA_{ad} (hartree)	EA_{vert} (hartree)
四氯甲烷	(PCM)	$(1.2 \pm 1.5) \times 10^{-1}$	-0.08541	0.093573	0.045677	0.003599
三氯甲烷	(TCM)	$(9.2 \pm 7.3) \times 10^{-4}$	-0.05966	0.106226	0.026463	-0.029702
六氯甲烷	(HCA)	$(3.1 \pm 3.3) \times 10^{-2}$	-0.06627	0.091894	0.059287	-0.004658
1, 1, 1-2-四氯乙烷	(1112TeCA)	1.4×10^{-2}	-0.06221	0.096454	0.05176	-0.022335
1, 1, 2-2-四氯乙烷	(1122TeCA)	1.3×10^{-2}	-0.04692	0.105349	0.046465	-0.031354
1, 1, 1-三氯乙烷	(111TCA)	1.1×10^{-2}	-0.05493	0.103403	0.02677	-0.032481
四氯乙烯	(PCE)	$(2.1 \pm 2.7) \times 10^{-3}$	-0.04874	0.128299	0.026675	-0.034824
三氯乙烯	(TCE)	$(3.9 \pm 3.6) \times 10^{-4}$	-0.041180	0.12997	0.021032	-0.049988
顺-1, 2-二氯乙烯	(c12DCE)	$(4.1 \pm 1.7) \times 10^{-5}$	-0.028100	0.14299	-0.007042	-0.069968
反-1, 2-二氯乙烯	(t12DCE)	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	-0.034420	0.14049	0.007481	-0.031186
1, 1-二氯乙烯	(11DCE)	$(6.4 \pm 5.5) \times 10^{-5}$	-0.034800	0.13259	0.00393	-0.074536
氯乙烯	(VC)	$(5.0 \pm 1.5) \times 10^{-5}$	-0.021740	0.143861	-0.022225	-0.088887

表 2 描述符与 lgk_{SA} 之间的线性关系及各项评价参数

Table 2 The relationships between descriptors and lgk_{SA} and parameters for the model evaluating

描述符	回归方程	n	R^2	R^2_{adj}	F	SE	p
E_{LUMO}	$lgk_{SA} = -60.627E_{LUMO} - 5.79$	12	0.827	0.809	47.684	0.527	0.000042
EA_{ad}	$lgk_{SA} = 44.448EA_{ad} - 3.898$	12	0.837	0.821	51.500	0.511	0.00003
EA_{vert}	$lgk_{SA} = 38.538EA_{vert} - 1.340$	12	0.775	0.753	34.489	0.600	0.000157
BDE	$lgk_{SA} = -55.621BDE + 3.721$	12	0.871	0.858	67.279	0.454	0.000009

注: n 为样本容量, R^2_{adj} 为调整判定系数, 它是消除了自变量个数影响的 R^2 的修正值。

结果表明, lgk_{SA} 和 E_{LUMO} 之间的 R^2 达到了 0.827, 这与以往的结果^[5-8]一致, 但 E_{LUMO} 只是对化合物整体还原性质的描述, 不能很好地反映推动脱氯反应的分子内部细节因素以及氯代有机污染物降解的过程及途径。在零价铁还原体系中首先发生电子的转移^[3], 氯代有机污染物结合来自零价铁的电子, 同时经过氯解离形成以碳为中心的自由基, 再通过不同的反应过程生成相应的还原产物^[9], 从而完成脱氯降解。因此, 本研究引入电子亲和能 EA 和 C—C 键键离解能 BDE, EA 是物质结合电子能力的一种量度^[13], 而 C—C 键 BDE 则可能很好地反映 C—Cl 键的反应活性, 这两种描述符都可以比较准确地通过密度泛函理论 (DFT) 来计算^[11, 13-17], 这为本研究通过理论方法预测 EA 和 BDE 并将其应用于零价铁还原降解氯代有机污染物的 QSPR 研究提供了必要条件。

由回归结果可知, EA 值愈大, 对电子的亲合能力愈强, 还原就愈容易发生, 因此, lgk_{SA} 随着 EA 的增大而增大, 其中, EA_{ad} 和 lgk_{SA} 的相关关系较 EA_{vert} 好得多, 之所以有此差距, 可能是因为 EA_{vert} 仅仅是单纯描述物质接受电子的能力, 而未考虑物质接受电子的同时发生化学变化的难易程度, 而 EA_{ad} 则在考虑了目标分子结合电子能力的同时还充分关注了其结合电子时发生化学变化的难易程度, 从 EA_{ad} 和 EA_{vert} 的量子化学计算过程: $EA_{ad} = E(\text{优化后的中性物质}) - E(\text{优化后的阴离子})$; $EA_{vert} = E(\text{优化后的中性物质}) - E(\text{优化后的中性几何构型相应的阴离子})$ 也可以看出这种差别。同时, EA_{ad} 比 E_{LUMO} 的效果更好, R^2 达到了 0.837, 另外, EA_{ad} 体现了氯代有机污染物被零价铁还原时首先发生电子转移, 自身结构发生变化从而发生还原的过程, 然而将 EA_{ad} 应用于零价铁还原降解氯代有机污染物的 QSPR 尚未有相关研究。

3 残差分析

四个描述符中效果最好的是 BDE, R^2 为 0.871, 其它各项参数也都优于其它描述符, 残差分析 (图 1) 表明通过 BDE 所建立的 QSPR 模型的残差比其它描述符更接近以零为中心的正态分布, 说明

C—C键 BDE可以很好地反映 C—C键的反应活性,进而反映整个分子的反应活性,已有人将其应用于一些领域的 QSPR 研究^[18-19]。另外,通过 BDE的计算更有利于对氯代有机物尤其是多氯代有机物分子内部信息的了解,通过多个 C—Cl键 BDE大小的对比,可以非常直接地得到分子内 C—Cl键断裂的难易程度进而推断各键反应次序,从而预测脱氯反应的途径,对此也已有相关报道^[20-21]。

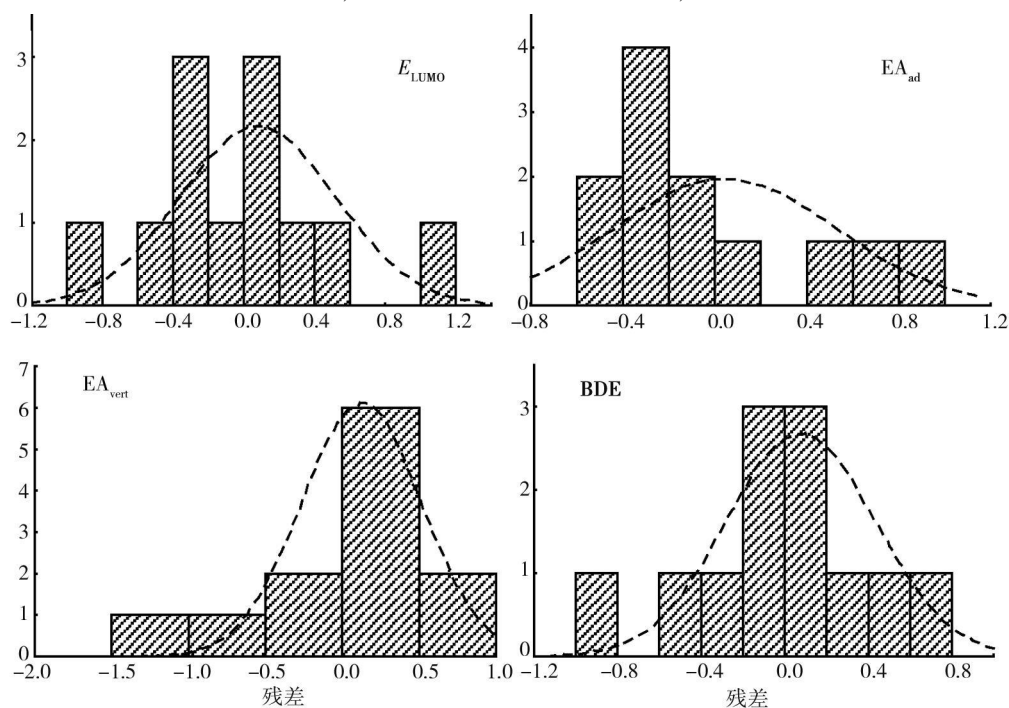


图 1 EA_{ad} , EA_{vert} , BDE及 E_{LUMO} 与 $\lg k_{SA}$ 线性模型残差柱形图

Fig. 1 The histogram plots of residuals of the linear models based on EA_{ad} , EA_{vert} , BDE and E_{LUMO}

4 结论

在 B3LYP/6-31G (d) 水平计算了氯代有机化合物 EA_{ad} , EA_{vert} , BDE 以及 E_{LUMO} 四种描述符,通过线性回归分析建立了零价铁降解氯代有机污染物的 QSPR 模型, EA_{ad} 和 BDE 与 $\lg k_{SA}$ 的相关关系较以往文献中常用的 E_{LUMO} 更好,同时,描述符 EA_{ad} 可以很好地体现氯代有机污染物为零价铁脱氯降解的过程,描述符 BDE 不但建立的 QSPR 模型效果最好,而且对于预测氯代有机污染物脱氯降解的途径更加有价值。

参 考 文 献

- [1] O'Hannes S F, Gillham R W, Long-Term Performance of an in situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs. *Ground Water*, 1998, **36**: 164-170
- [2] Wadley S L S, Gillham R W, Guil, Remediation of DNAPL Source Zones with Granular Iron: Laboratory and Field Tests. *Ground Water*, 2005, **43**: 9-18
- [3] Matheson L J, Tratnyek P G, Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 2045-2053
- [4] Johnson T L, Scherer M M, Tratnyek P G, Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 2634-2640
- [5] Scherer M M, Bakko B A, Gallagher D A, Correlation Analysis of Rate Constants for Dechlorination by Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 3026-3033
- [6] Song H, Caraway E R, Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-Valent Iron: Kinetics, Pathways, and Effects of Reaction Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**: 6237-6245
- [7] Onanong S, Cornfort S D, Burrow P D, Using Gas-Phase Molecular Descriptors to Predict Dechlorination Rates of Chloroalkanes by Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**: 1200-1205
- [8] Feng J, Lin T T, Iron-Mediated Reduction Rates and Pathways of Halogenated Methanes with Nanoscale Pd/Fe: Analysis of Linear Free

- Energy Relationship. *Chemosphere*, 2007, **66**: 1765–1774
- [9] A mold W A, Roberts A L, Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe (0) Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 1794–1805
- [10] Bunow P D, Afatoon K, Gallup G A, Dechlorination Rate Constants on Iron and the Correlation with Electron Attachment Energies. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 3368–3371
- [11] Xu W, Gao A, DFT Study on the Electron Affinities of the Chlorinated Benzenes. *Journal of Molecular Structure: Theoretical*, 2005, **732**: 63–70
- [12] Scott A P, Radom L, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* 1996, **100**: 16502–16513
- [13] Rienstra-Kiracofe J C, Tschumper G S, Schaefer III H F, Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations. *Chem. Rev.*, 2002, **102**: 231–282
- [14] Anulohiraja S, Morita M, Electron Affinities and Reductive Dechlorination of Toxic Polychlorinated Dibenzofurans: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**: 3499–3508
- [15] Jusic B S, C-H and C-Halogen Bond Dissociation Energies for Fluorinated and Chlorinated Methane Evaluated with Hybrid B3LYP Density Functional Theory Methods and Their Comparison with Experimental Data and the CBS-Q ab Initio Computational Approach. *Journal of Molecular Structure (Theoretical)*, 1998, **422**: 253–257
- [16] Feng Y, Liu L, Wang J T et al., Assessment of Experimental Bond Dissociation Energies Using Composite ab Initio Methods and Evaluation of the Performances of Density Functional Methods in the Calculation of Bond Dissociation Energies. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2003, **43**: 2005–2013
- [17] Zhao Y Y, Tao F M, Zeng E Y, Theoretical Study on the Chemical Properties of Polychlorinated Diphenyl Ethers. *Chemosphere*, 2008, **70**: 901–907
- [18] Perlinger J A, Venkatapathy R, Linear Free Energy Relationships for Polyhalogenated Alkane Transformation by Electron-Transfer Mediators in Model Aqueous Systems. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**: 2752–2763
- [19] Liu Z, Betterton E A, A mold R G, Electrolytic Reduction of Low Molecular Weight Chlorinated Aliphatic Compounds: Structural and Thermodynamic Effects on Process Kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 804–811
- [20] Suegara J, Lee B D, Espino M P, Photodegradation of Pentachlorophenol and its Degradation Pathways Predicted Using Density Functional Theory. *Chemosphere*, 2005, **61**: 341–346
- [21] Yamada S, Naito Y, Takada M, Photodegradation of Hexachlorobenzene and Theoretical Prediction of Its Degradation Pathways Using Quantum Chemical Calculation. *Chemosphere*, 2008, **70**: 731–736

THE QSPR INVESTIGATION OF THE DEGRADATION OF CHLORINATED CONTAMINATION BY ZERO-VALENT IRON

QIN Liang¹ LUO Si¹ GAO Shumei² LI Rong¹
 YANG Xu-shu¹ WANG Xiaodong¹ WANG Lian-sheng¹

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2 College of Biology and Chemical Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China)

ABSTRACT

The values of EA_{ad} , EA_{vert} and BDE for a set of chlorinated contaminants were calculated at B3LYP/6-31G(d) level of Density Functional Theory. On the basis of these descriptors, the Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) of the dechlorination of these compounds by zero-valent iron were investigated. The results show that the QSPR models based on these descriptors are very powerful except EA_{vert} . And EA_{ad} reflects the process of deoxidization very well while BDE is quite valuable for the prediction of pathway of the degradation.

Keywords chlorinated contaminants, electron affinity, bond dissociation energy, QSPR.