

酯的定量结构与色谱保留指数相关性

寇建仁,张生万*,胡永钢,李美萍,乔 华

(山西大学化学化工学院,山西 太原 030006)

摘 要: 采用拓扑指数 (mQ) 定位基参数 (Sox) 与酯类物质在两种固定相上的气相色谱保留指数 (RI) 进行分析,发现 RI 与上述参数之间存在良好的相关性,其关系可表示为: $RI=d+a^0Q-b^1Q+cSox$, 式中 a, b, c, d 为系数。相关系数均大于 0.99。继以留一法 (Leave-one-out, LOO) 进行交互检验,相关系数 R_{cv} 均大于 0.98。表明所建定量结构-保留关系 (QSRR) 模型具有良好的稳定性和预测能力,较好地揭示了酯类物质在不同固定相上气相色谱保留指数的变化规律。

关键词: 酯; 酯分子结构; 气相色谱保留指数; 相关性

中图分类号: O623.42, O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286 (2005) 11-0078-03

Correlativity of Quantification Structures and Gas Chromatographic Retention Index of Esters

KOU Jian-ren, ZHANG Sheng-wan, and HU Yong-gang et al.

(Chemistry and Chemical Engineering College of Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006 China)

Abstract: A topological index (mQ) and a orientating group parameter (Sox) and the gas chromatographic retention indices (RI) of esters in liquor on two different stationary phases were studied. The results showed that there was a general linear relationships between mQ , Sox and RI . The equation could be expressed as follows: $RI=d+a^0Q-b^1Q+cSox$, where a, b, c, d as coefficients. The correlation coefficients were larger than 0.99 for esters. The performance of the model was tested through cross-validation by the leave-one-out procedure (LOO) and satisfactory results were obtained (R_{cv} were larger than 0.98). These models could better elucidate the change rules of the gas chromatographic retention indices for esters. Besides, It had been demonstrated that the quantitative structure retention relationship (QSRR) models had good stability and predictability. (Tran. by YUE Yang)

Key words: esters; ester molecular structure; gas chromatographic retention indices; correlativity

白酒中的主要成分是乙醇和水, 占总量的 98 % 左右, 而其他微量成分(醇、酯、酸、醛及芳香化合物等)仅约占 2 %, 但是这些微量成分却决定着酒的香气、香型与风格^[1], 构成了白酒的不同典型性^[2,3]。研究其主要微量成分酯的色谱保留指数与其分子结构间的关系, 对分析白酒中的微量成分、选择分离条件及探索色谱保留机理都具有重要意义。笔者^[4]曾对白酒中的主要微量成分醇、酯类物质的气相色谱相对保留时间与其分子拓扑指数 mT 的关系进行了相关分析, 取得了较为满意的结果。本文在此基础上, 采用修正过的拓扑指数 (mQ)、并引入了一个定位基参数 (Sox), 将 mQ , Sox 与各种酯在两种固定相

(Carbowax1540, Squalane) 上的气相色谱保留指数 (RI) 进行了相关分析, 发现二者间有良好的相关性, 结果令人满意。

1 气相色谱保留指数 (RI)——结构参数定量关系方程的建立

1.1 基本思路

影响气相色谱保留值的因素很多, 但主要是与被测组分和固定相之间的分子间作用力有关。而分子间的作用力主要由分子间的色散力决定, 分子的色散力与分子的分支结构及体积大小有关。而我们所建构的拓扑指数 mQ 较全面地反映了分子的体积大小和拓扑结构信息,

基金项目: 山西省自然科学基金(20041013)资助项目。

收稿日期: 2005-07-29

作者简介: 寇建仁(1981-), 男, 山西应县人, 山西大学在读硕士研究生, 应用化学专业。

* 张生万, 男, 博士生导师, 通讯联系人。

是一个与分子的分支情况及体积大小密切相关的参数。此外由于酯中的-COO-基是极性强的基团,因此-COO-所处的位置对酯的气相色谱保留指数必然产生较大的影响,为此,我们又引入一个定位基参数(S_{ox}),用这些参数做自变量,可将酯的色谱保留指数与结构参数以方程的形式定量地联系起来。

Squalane:

$$RI=102.62+43.124^0Q-5.52^1Q+2.936S_{ox} \quad (7)$$

$$N=53, R=0.9970, SD=13.96, F=2919.28$$

其中 N, R, SD, F 分别为回归方程的样本数、相关系数

表1 酯的 0Q 、 1Q 、 S_{ox} 及其在2种固定相上的保留指数值^[11]

1.2 结构参数的计算

1.2.1 分子拓扑指数 mQ 的计算

在堵锡华^[6]所提出的点价值 δ_i 的基础上,为了更好地描述成键原子的化学行为及其所处的化学环境,我们对其进行了改进和修正,将价电子数(m_i)改为成键电子数(b_i),并引入了可以全面反映分子中原子 i 周围化学环境的参数 $\sum h_{ij}$,由此定义了成键原子化学特性的点价 δ_i 为:

$$\delta_i = b_i(n_i-1) + \sum h_{ij} \quad (1)$$

式中 n_i 为 i 原子(非氢的任意原子)的主量子数, b_i 为 i 原子的成键电子数, $\sum h_{ij}$ 为 i 原子直接连接的原子 j 上键合的氢原子总数。

以分子图的邻接矩阵为基础,由 δ_i 建构新的拓扑指数 mQ :

$$^mQ = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \dots)^{0.5} \quad (2)$$

式中 m 为阶数; i, j, k 是指非氢原子的碳原子或杂原子,且 i 与 j 直接连接, j 又与 k 直接连接,依次类推(下同)。其中0阶指数 0Q ,1阶指数 1Q 的计算公式为:

$$^0Q = \sum (\delta_i)^{0.5} \quad (3)$$

$$^1Q = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{0.5} \quad (4)$$

1.2.2 定位基参数 S_{ox} ^[7]的计算

定位基参数 S_{ox} 是指有机化合物中官能团位置(Site)指数(S_{ox})。

$$S_{ox} = \sum d_i \quad (d_i \text{ 原子位置序号}) \quad (5)$$

$\sum d_i$ 是表示酯类化合物中酯羰基($=C=O$)上的氧到其他各个原子的距离之和。

1.3 建立的回归分析方程

将文献[8]中各种酯在两种固定相(Carbowax 1540, Squalane)上的RI和按式(3)~(5)求出的相应 $^0Q, ^1Q, S_{ox}$ 列于表1,并采用数理统计分析软件(Minitab 软件)进行多元回归分析,回归方程如下:

Carbowax 1540:

$$RI=499.47+46.63^0Q-10.601^1Q$$

$$+6.349S_{ox} \quad (6)$$

$$N=81, R=0.9940, SD=25.01, F=2159.50$$

编号	化合物	0Q	1Q	S_{ox}	Carbowax 1540			Squalane		
					RI^{exp}	RI^{cal}	RI^{cv}	RI^{exp}	RI^{cal}	RI^{cv}
1	丁酸甲酯	15.9988	34.11	15	994.5	979.1	978.3	661.3	648.3	647.0
2	戊酸甲酯	18.8272	42.175	20	1094.9	1057.3	1055.5	764.4	740.4	738.6
3	己酸甲酯	21.6556	50.175	26	1192.5	1142.4	1140.6	864.8	835.9	834.3
4	庚酸甲酯	24.484	58.175	33	1292.5	1234.0	1232.3	964	934.2	933.0
5	辛酸甲酯	27.3125	66.175	41	1389.2	1331.8	1330.2	1064	1035.5	1034.4
6	壬酸甲酯	30.1409	74.175	50	1489	1436.1	1434.0	1163.8	1139.7	1138.2
7	癸酸甲酯	32.9693	82.175	60	1587.5	1546.6	1543.8	1263.6	1246.9	1244.4
8	丁酸乙酯	18.8579	40.832	19	1043.1	1066.6	1068.3	739.2	746.2	746.8
9	戊酸乙酯	21.6864	48.897	24	1141.1	1144.7	1145.0	840.2	838.4	838.2
10	己酸乙酯	24.5148	56.897	30	1236.3	1229.9	1229.8	938.9	933.8	933.5
11	庚酸乙酯	27.3432	64.897	37	1337.2	1321.4	1321.2	1036.8	1032.2	1031.9
12	辛酸乙酯	30.1716	72.897	45	1432.5	1419.3	1419.2	1136.6	1133.4	1133.2
13	壬酸乙酯	33.0001	80.897	54	1530.5	1523.5	1523.6			
14	癸酸乙酯	35.8285	88.897	64	1628	1634.1	1634.6			
15	丁酸丙酯	21.6617	48.656	24	1129.8	1146.1	1147.3	837.5	838.6	838.7
16	戊酸丙酯	24.4901	56.721	29	1227.8	1224.3	1224.3	937.1	930.8	930.3
17	己酸丙酯	27.3185	64.721	35	1320	1309.4	1309.1	1031.5	1026.2	1025.8
18	庚酸丙酯	30.1469	72.721	42	1420.7	1401.0	1400.4	1127.2	1124.5	1124.3
19	辛酸丙酯	32.9754	80.721	50	1513.4	1498.8	1498.8			
20	壬酸丙酯	35.8038	88.721	59	1612.3	1603.1	1603.1			
21	癸酸丙酯	38.6322	96.721	69	1708.7	1713.6	1714.2			
22	丁酸丁酯	24.4901	56.721	30	1223.4	1230.6	1231.1	936.3	933.7	933.5
23	戊酸丁酯	27.3185	64.786	35	1319.3	1308.8	1308.5	1034.6	1025.8	1025.3
24	己酸丁酯	30.1469	72.786	41	1411.5	1393.9	1393.4	1127	1121.3	1120.9
25	庚酸丁酯	32.9754	80.786	48	1511.5	1485.5	1484.6			
26	辛酸丁酯	35.8038	88.786	56	1605.5	1583.3	1582.7			
27	壬酸丁酯	38.6322	96.786	65	1701.2	1687.6	1687.3			
28	癸酸丁酯	41.4607	104.786	75	1796.8	1798.1	1798.4			
29	丁酸戊酯	27.3185	64.721	37	1319.4	1322.1	1322.4	1034.4	1032.1	1031.9
30	戊酸戊酯	30.1469	72.786	42	1415.5	1400.3	1399.9	1131.7	1124.2	1123.6
31	己酸戊酯	32.9754	80.786	48	1505.7	1485.5	1485.0			
32	庚酸戊酯	35.8038	88.786	55	1600.6	1577.0	1576.4			
33	辛酸戊酯	38.6322	96.786	63	1693.8	1674.9	1674.5			
34	壬酸戊酯	41.4607	104.786	72	1786.9	1779.1	1778.9			
35	丁酸己酯	30.1469	72.721	45	1414.1	1420.0	1420.3	1132.9	1133.4	1133.3
36	戊酸己酯	32.9754	80.786	50	1511.5	1498.2	1497.9			
37	己酸己酯	35.8038	88.786	56	1599.6	1583.3	1583.0			
38	庚酸己酯	38.6322	96.786	63	1693.9	1674.9	1674.2			
39	辛酸己酯	41.4607	104.786	71	1786.6	1772.7	1772.1			
40	甲酸丙酯	13.3132	26.424	15	931.3	935.4	935.9	560.8	574.9	576.9
41	甲酸丁酯	16.1416	34.489	21	1028.5	1019.9	1019.4	665.9	670.0	670.4
42	甲酸戊酯	18.97	42.489	28	1128.2	1111.4	1110.4	766.6	768.3	768.4
43	甲酸己酯	21.7985	50.489	36	1227.2	1209.3	1208.1	868.9	869.6	869.7
44	甲酸庚酯	24.6269	58.489	45	1325.6	1313.5	1312.3	971.3	973.9	974.2
45	甲酸辛酯	27.4553	66.489	55	1424.4	1424.1	1424.1	1073.6	1081.0	1083.1
46	乙酸乙酯	13.1552	26.097	12	895.8	912.4	913.8	546	561.1	563.2
47	乙酸丙酯	15.9589	33.921	17	982.2	992.0	992.6	648.6	653.5	653.9
48	乙酸丁酯	18.7874	41.986	23	1080.3	1076.5	1076.5	751.7	748.6	748.4
49	乙酸戊酯	21.6158	49.986	30	1179.7	1168.0	1167.6	852.1	846.9	846.7
50	乙酸己酯	24.4442	57.986	38	1275.9	1265.9	1265.6	950.3	948.2	948.1

续表 1 酯的 ⁰Q、¹Q、S_{ox} 及其在 2 种固定相上的保留指数值^[11]

编号	化合物	⁰ Q	¹ Q	S _{ox}	Carbowax 1540			Squalane		
					RI ^{exp}	RI ^{cal}	RI ^{cv}	RI ^{exp}	RI ^{cal}	RI ^{cv}
51	乙酸庚酯	27.2727	65.986	47	1374.7	1370.1	1370.0	1053.4	1052.5	1052.4
52	乙酸辛酯	30.1011	73.986	57	1472.7	1480.7	1481.5	1154.6	1159.6	1160.5
53	丙酸乙酯	18.8579	40.92	15	1048.8	1040.3	1039.6	746.1	734.0	732.7
54	丙酸丙酯	16.0542	33.097	20	963.1	1024.2	1030.8	645.7	671.0	674.2
55	丙酸丁酯	21.6864	48.985	26	1146.1	1156.5	1157.1	846.8	843.8	843.6
56	丙酸戊酯	24.5148	56.985	33	1243.1	1248.0	1248.3	946.1	942.1	941.9
57	丙酸己酯	27.3432	64.985	41	1340.6	1345.9	1346.1	1044.4	1043.4	1043.4
58	丙酸庚酯	30.1716	72.985	50	1437.9	1450.1	1450.5	1145	1147.6	1147.9
59	丙酸辛酯	33.0001	80.985	60	1535.1	1560.7	1562.5			
60	丁酸庚酯	32.9754	80.721	54	1508.8	1524.2	1524.9			
61	丁酸辛酯	35.8038	88.721	64	1603.7	1634.8	1636.8			
62	戊酸庚酯	35.8038	88.786	59	1605.3	1602.4	1602.4			
63	戊酸辛酯	38.6322	96.786	69	1700	1713.0	1713.9			
64	己酸庚酯	38.6322	96.786	65	1692.4	1687.6	1687.5			
65	己酸辛酯	41.4607	104.786	75	1785.7	1798.1	1799.2			
66	戊酸异丙酯	23.9576	56.088	28	1140.2	1199.8	1202.1	878.7	908.4	909.5
67	己酸异丙酯	26.786	64.088	34	1236.3	1285.0	1286.8	976.1	1003.8	1004.8
68	庚酸异丙酯	29.6144	72.088	41	1337.2	1376.5	1377.9	1074.8	1102.1	1103.2
69	辛酸异丙酯	32.4429	80.088	49	1433.2	1474.4	1475.5	1173.2	1203.4	1205.2
70	壬酸异丙酯	35.2713	88.088	58	1529.9	1578.6	1580.1			
71	癸酸异丙酯	38.0997	96.088	68	1626.9	1689.2	1692.6			
72	丁酸异丁酯	23.935	56.77	29	1165.1	1197.9	1199.7	898.6	906.6	907.1
73	戊酸异丁酯	26.7634	64.835	34	1260.5	1276.0	1277.1	994.9	998.7	999.0
74	己酸异丁酯	29.5918	72.835	40	1352.7	1361.2	1361.9	1090.9	1094.1	1094.4
75	庚酸异丁酯	32.4203	80.835	47	1452.4	1452.7	1453.0	1186.9	1192.5	1193.0
76	辛酸异丁酯	35.2487	88.835	55	1546.3	1550.6	1551.3	1283	1293.8	1295.1
77	壬酸异丁酯	38.0771	96.835	64	1641.7	1654.8	1656.2			
78	丁酸异戊酯	26.7942	65.097	36	1269.3	1287.4	1288.8	999.9	1004.4	1004.8
79	戊酸异戊酯	29.6226	73.162	41	1357.5	1365.5	1366.5	1093.1	1096.6	1096.9
80	己酸异戊酯	32.451	81.162	47	1435.9	1450.7	1452.3	1184.8	1192.0	1193.0
81	庚酸异戊酯	35.2794	89.162	54	1516.8	1542.2	1545.5			

$SD_{CV}=26.21$ $R_{CV}=0.9935$ $F_{CV}=1964.44$;

Squalane:

$SD_{CV}=14.91$ $R_{CV}=0.9970$ $F_{CV}=2556.66$ 。

结果表明, 本文所建构模型具有良好的稳定性和预测能力。

2 结果与讨论

2.1 根据统计学规则^[9], 在多元回归分析中, 一般推荐 $N/M \geq 5$ 。此处 N 为样本数, M 为自变量个数, 这样在统计学上才有意义, 所建数学模型才比较稳定。本工作中的 N/M 均大于 5, 完全符合统计学规律。

2.2 由于本文所选参数较全面地考虑了影响酯的气相色谱保留值的因素, 其中 ⁰Q 可表征分子的非极性力-色散力的大小, 而 S_{ox} 可表征酯中-COO-基所处的位置对酯的气相色谱保留指数产生的影响。故所建立的白酒中酯类化合物在两种不同固定相上的色谱保留指数-结构参数定量关系方程不仅相关性良好, 而且具有很强的预测性能。酯类物质作为食品领域特别是白酒中的主要香味成分, 预测其保留指数对研究其他未知微量香味成分将具有一

数、标准方差、Fischer 检验值。

表 1 列出了酯在两种固定相上的 RI 实验值、计算值及交互检验预测值。并且酯在两种固定相上的实验值与计算值比较结果见图 1。

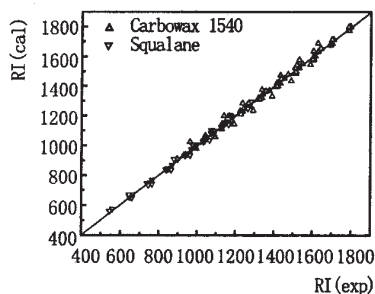


图 1 酯在两种固定相上实验值与计算值比较结果

1.4 模型的稳定性和预测能力

模型的稳定性和预测能力是评价方程好坏的重要指标。本文采用留一法 (leave-one-out, LOO) 进行交互检验, 交互预测的各统计结果分别如下:

Carbowax 1540:

定的理论指导意义。

参考文献:

- [1] 戴景辉. 白酒香型与风格初探[J]. 酿酒, 2000, (2): 29-31.
- [2] 曾祖训. 对白酒香型发展的认识[J]. 酿酒科技, 2002, (1): 19.
- [3] 徐占成. 对发展中国白酒行业的思考[J]. 酿酒科技, 2001, (6): 24-25.
- [4] 寇建仁, 乔华, 胡永钢, 张生万. 酒中主要微量成分的相对保留时间与分子拓扑指数的关系[J]. 酿酒科技, 2005, (5): 58-63.
- [5] 孙传经. 气相色谱分析原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1979.
- [6] 堵锡华. 醇、酸的定量结构与性质/活性相关性[J]. 化学通报, 2001, (8): 508-512.
- [7] 韩海洪. 有机醇的结构与色谱保留指数的相关性拓扑指数法研究[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(5): 687-689.
- [8] 李浩春. 分析化学手册 (5) (第 2 版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] 陈德钊. 多元数据处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.