

多氯萘的气相色谱保留指数与其结构参数的定量关系

刘红艳¹, 王遵尧^{2,3}, 刘树深^{1,2}, 翟志才³

(1. 桂林工学院材料与化学工程系, 广西 桂林 541004; 2. 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093;
3. 盐城工学院化学工程系, 江苏 盐城 224003)

摘要: 在 B3LYP/6-31G* 水平上计算了 76 个多氯萘分子, 将计算得到的结构参数和热力学参数作为理论描述符引入到与气相色谱保留指数(RI)相关的多元回归分析中, 建立了拟合度高、物理意义明确、预测能力强的保留时间-结构参数的相关方程(模型 I $r^2 = 0.9957$); 再以氯原子的取代个数和相互位置作为理论描述符, 得出另一模型(模型 II $r^2 = 0.9967$)。找出了影响多氯萘保留时间的主要因素。

关键词: 定量结构-保留相关; 保留指数; 从头算方法(ab initio); 氯取代个数; 取代位置; 多氯萘
中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2005)04-0336-05

Quantitative Relationship Between Gas Chromatographic Retention Indices and Structural Parameters of Polychlorinated Naphthalenes

LIU Hongyan¹, WANG Zunyao^{2,3}, LIU Shushen^{1,2}, ZHAI Zhicai³

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, China;
2. School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
3. Department of Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China)

Abstract: The structural and thermodynamic properties of 76 polychlorinated naphthalenes (PCNs) were fully computed at B3LYP/6-31G* level. Both structural and thermodynamic parameters of PCNs obtained were consequently taken as theoretical descriptors and correlated with their gas chromatographic retention indices (RI), so as to develop the relevant quantitative structure-retention relationship (QSRR) regression model (model I) with r^2 of 0.9957, which possesses high correlation, high predictive power and clear physical interpretations. Secondly, another linear QSRR model (model II) was achieved by employing the number and position of chlorine substitution as descriptors, of which r^2 was 0.9967, and also the main factors affecting the retention time of PCNs were investigated.

Key words: quantitative structure-retention relationship (QSRR); retention indices; ab initio; chlorine substitution number; substitution position; polychlorinated naphthalene

多氯萘(简称 PCN)是环境中的持久性污染物(POP)之一,在自然界中已检测到 PCN 的同系物并确定了其数量^[1-5]。一般用高效液相色谱(HPLC)和气相色谱(GC)分析 PCN,但在异构体鉴别分析时要使用纯度很高的单个样品。虽然气相色谱-质谱联用(GC-MS)是鉴别各类化合物同系物最好的分析技术,但要分析如此复杂的系列化合物仍然相当困难。然而,这些信息可以通过定量结构-保留相关(QSRR)获得。通常, QSRR 提供了分子结构与保留能力相关的统计方程^[6,7]。例如, Olivero

等^[8]测定了 62 个 PCN 同系物在非极性 DB-5 柱(5% 苯基-94% 甲基-1% 乙烯基聚硅氧烷)上的气相色谱保留指数(RI),在他们的研究中还使用半经验量子力学方法(AM1)计算了 62 个 PCN 分子,求得气相色谱 RI 的相关模型(相关系数 $r^2 = 0.995$, 标准误差 $SE = 16.7$)。Liu 等^[9]用 13 个原子负电性的矢量(MEDV-13)描述了 62 个 PCN 同系物,得到气相色谱保留指数的相关模型($r^2 = 0.9845$, $SE = 29.61$)。但到目前为止,还没有采用从头算(ab initio)方法进行这方面研究的报道。

收稿日期 2005-01-04

作者简介: 刘红艳,女,硕士研究生, E-mail: lhyglite@126.com.

通讯联系人: 王遵尧,男,博士,教授, E-mail: wangzun315cn@163.com.

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(No. 04KJB150149), 中国博士后科学基金会资助项目(No. 2003033486).

本文使用 Gaussian 98 程序^[10],应用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/6-31G* 水平上计算了 76 个 PCNs,得到结构参数和热力学参数,并将它们作为理论描述符引入到 QSRR 方程中,得到 PCN 的气相色谱保留指数(RI)与这些参数的定量关系模型;再以 PCNs 中氯原子的个数和相互位置为理论描述符,得到另一模型。将 2 个模型用于 PCNs 的 RI 预测,都表现出了很好的预测能力。通过这些模型的建立,找出了影响多氯萘保留时间的主要因素,可对不同分离条件下各物质的保留进行预测,以优化色谱实验的条件。

1 计算方法

在 B3LYP/6-31G* 水平上计算了 76 个 PCN 分子,得到了它们的结构参数和热力学参数,并将这些参数作为与 RI 相关的理论描述符。本研究中所有参数的符号及单位列于表 1。采用关键词“volume”指示计算分子体积,定义为电荷密度在大于等于 6.8 e/nm^3 (0.001 e/bohr^3) 的空间,选项时选用“Tight”,以增加积分的精度,计算得到分子体积 V_i (nm^3)。所有的计算均用 Gaussian 98 程序在 Pentium IV 2.66G 计算机上完成。

表 1 参数的符号及单位

Table 1 Symbols and units of parameters

No.	Name	Descriptor	Unit
1	molecular polarizability	α	10^{-30} esu
2	dipole moment of the molecules	μ	Debye
3	energy of the highest occupied molecular orbital	E_{HOMO}	eV
4	energy of the lowest unoccupied molecular orbital	E_{LUMO}	eV
5	most negative partial charge in molecule	q^-	e
6	most positive partial charge on a hydrogen atom	$q\text{H}^+$	e
7	molecular volume	V_i	nm^3
8	total energy	TE	Hartree
9	enthalpy	H°	Hartree
10	entropy	S°	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
11	free energy	G°	Hartree
12	zero-point vibrational energy	ZPE	kJ/mol
13	constant volume molar heat capacity	C_V°	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
14	thermal energy correction	E_{th}	kJ/mol
15	number and position of chlorine substitution	N_{Cl}	

通过逆向逐步多元回归技术求得 QSRR 方程的下列多元线性形式:

$$RI = a_1 D_1 + a_2 D_2 + \dots + a_n D_n \quad (1)$$

其中 D_1, D_2, \dots, D_n 是描述符, a_1, a_2, \dots, a_n 是回归系数。应用 SPSS 11.5 for Windows 程序,基于相关系数的平方(r^2)和标准误差(SE),选出最佳模型。

2 结果与讨论

2.1 在 B3LYP/6-31G* 水平上计算得到的 QSRR 模型

在 B3LYP/6-31G* 水平上计算了 76 个 PCN 化合物,得到它们的结构参数和热力学参数。单个参数与有实验数据的 63 个分子的 RI 测定值的两两相关系数列于表 2。由表 2 可见, $V_i, \alpha, E_{\text{LUMO}}$ 和热力学参数与 RI 的相关性显著。

表 2 单个参数与 RI 的相关系数

Table 2 Squared correlation coefficients of single parameter and RI

Parameter	r^2	Parameter	r^2
V_i	0.8750	S°	0.8637
α	0.9408	E_{th}	0.9695
μ	0.0475	ZPE	0.9666
$q\text{H}^+$	0.1703	C_V°	0.9204
q^-	0.0781	N_α	0.3624
E_{HOMO}	0.3769	N_β	0.2823
E_{LUMO}	0.8989	N_o	0.6600
TE	0.9626	N_m	0.5156
H°	0.9626	N_p	0.2528
G°	0.9626	$N_{1,8}$	0.3556

N_α and N_β are the numbers of chlorine atoms at positions 1, 4, 5, 8 (α positions) and 2, 3, 6, 7 (β positions), respectively. $N_{1,8}$ is the number of chlorine substitute at position 1, 8 (or position 4, 5); N_o, N_m and N_p are the number of chlorine at ortho, meta and para positions, respectively.

在逆向逐步多元回归时取 4 个变量,得到相关方程(称为模型 I):

$$RI = 2644.3 + 14105.2E_{\text{HOMO}} - 1715.7q\text{H}^+ + 18.8\mu + 19.6\alpha \quad (2)$$

$$N = 63, r^2 = 0.9957, SE = 16.1$$

其中 N 是样本数,其他参数见表 1。增加方程中变量的个数,方程的 r^2 没有明显增大。用变异膨胀因子(variance inflation factor, VIF, 定义为: $VIF = 1/(1 - r^2)^{11}$, 式中 r 为方程中某一自变量与其他变量间多元回归的相关系数)来评价方程中各自变量的相关程度。 $VIF = 1.0$, 表示各变量间无自相关; $VIF = 1.0 \sim 5.0$, 表示相关方程可以接受; $VIF = 5.0 \sim 10.0$, 表示相关方程基本可以接受; $VIF > 10$, 表示回归方程不稳定,需重新检验。

模型 I 各变量的 VIF 见表 3,最大的 VIF 是 3.057, 小于 5.0, 说明方程(2)具有显著统计意义。

表 3 模型 I 和 II 的自相关系数(r^2)和变异膨胀因子(VIF)

Table 3 Self-correlation coefficients (r^2) and variance inflation factors (VIF) for models I and II

Model	Variable	r^2	VIF
I	E_{HOMO}	0.6729	3.057
	$q\text{H}^+$	0.3626	1.569
	μ	0.2794	1.388
	α	0.6125	2.581
II	N_α	0.7859	4.671
	N_β	0.7807	4.560
	N_o	0.7601	4.168
	$N_{1,8}$	0.6914	3.240

表 4 中列出了模型 I 的计算值及其与实验值的差值(ΔRI),其中化合物 1,2,5,6-四氯萘的差值最大,为 39,相对误差为 2.00%。实验值和计算值的相关性较强(见图 1),表明此模型的预测能力较强。模型 I 的预测能力稍高于文献[8]采用 AM1 方法

计算得到的模型($r^2 = 0.9950$ 和 $SE = 16.7$),远远高于文献[9]采用负电性的矢量(MEDV-13)得到的模型($r^2 = 0.9845$ 和 $SE = 29.61$)。这是因为在 B3LYP/6-31G* 水平上计算时考虑了电子的相关效应,计算精度相对较高。

表 4 PCNs 的 RI 实验值、模型 I 的计算值及相关描述符和模型 II 的计算值以及 N_{Cl} *

Table 4 Observed RI values, calculated RI values by model I and relevant descriptors, model II and N_{Cl} *

Compound	$RI_{obs}^{[8]}$	Model I					Model II								
		RI_{cal}	ΔRI	E_{HOMO}	qH^+	μ	α	RI_{cal}	ΔRI	N_{α}	N_{β}	N_o	N_m	N_p	$N_{1,8}$
Naphthalene		1360		-0.2127	0.1295	0.000	99.0	1337			0	0	0	0	0
1		1481		-0.2191	0.1574	1.849	110.5	1471		1	0	0	0	0	0
2		1497		-0.2218	0.1548	2.130	112.8	1487		0	1	0	0	0	0
1,2		1661		-0.2259	0.1611	2.992	123.9	1666		1	1	1	0	0	0
1,3		1617		-0.2273	0.1764	2.300	124.6	1621		1	1	0	1	0	0
1,4		1617		-0.2245	0.1623	0.733	122.8	1605		2	0	0	0	1	0
1,5		1585		-0.2251	0.1633	0.000	122.4	1605		2	0	0	0	0	0
1,6		1618		-0.2277	0.1669	1.656	124.7	1621		1	1	0	0	0	0
1,7		1625		-0.2269	0.1801	3.017	124.3	1621		1	1	0	0	0	0
1,8		1725		-0.2203	0.1587	3.332	122.5	1702		2	0	0	0	0	1
2,3		1682		-0.2281	0.1611	3.195	126.3	1682		0	2	1	0	0	0
2,6		1637		-0.229	0.1594	0.000	127.5	1637		0	2	0	0	0	0
2,7		1639		-0.2311	0.1591	1.862	127.3	1637		0	2	0	0	0	0
1,3,6	1759	1747	12	-0.2359	0.1795	0.368	139.6	1771	12	1	2	0	1	0	0
1,3,5	1761	1764	-3	-0.2322	0.1846	1.955	136.7	1755	-6	2	1	0	1	0	0
1,3,7	1769	1795	-26	-0.2336	0.1826	1.642	139.4	1771	2	1	2	0	1	0	0
1,4,6	1772	1768	4	-0.2319	0.1837	1.374	137.1	1755	-17	2	1	0	0	1	0
1,2,4	1776	1790	-14	-0.2307	0.1819	2.240	136.4	1800	24	2	1	1	1	1	0
1,2,5	1796	1781	15	-0.2315	0.171	1.577	136.2	1800	4	2	1	1	0	0	0
1,2,6	1802	1808	-6	-0.2332	0.1692	1.291	138.9	1816	14	1	2	1	0	0	0
1,2,7	1812	1800	12	-0.2338	0.1822	3.085	138.4	1816	4	1	2	1	0	0	0
1,6,7	1812	1804	8	-0.2328	0.1863	3.171	138.2	1816	4	1	2	1	0	0	0
2,3,6	1819	1838	-19	-0.2356	0.1661	1.577	141.6	1832	13	0	3	1	0	0	0
1,2,3	1827	1853	-26	-0.2314	0.1647	3.398	137.5	1861	34	1	2	2	1	0	0
1,3,8	1842	1851	-9	-0.2284	0.1803	2.813	137.1	1852	10	2	1	0	1	0	1
1,4,5	1852	1852	0	-0.2257	0.1686	1.567	135.5	1836	-16	3	0	0	0	1	1
1,2,8	1896	1906	-10	-0.2263	0.166	3.965	136.1	1897	1	2	1	1	0	0	1
1,3,5,7	1911	1936	-25	-0.2381	0.1869	0.000	151.8	1904	-7	2	2	0	2	0	0
1,2,4,6	1950	1960	-10	-0.2371	0.1854	0.494	151.7	1950	0	2	2	1	1	1	0
1,2,4,7	1950	1956	-6	-0.2381	0.1854	1.440	151.3	1950	0	2	2	1	1	1	0
1,2,5,7	1950	1941	9	-0.2386	0.1864	1.410	151.0	1950	0	2	2	1	1	0	0
1,3,6,7	1970	1974	-4	-0.2397	0.1886	1.150	153.9	1966	-4	1	3	1	1	0	0
1,4,6,7	1974	1977	-3	-0.2368	0.1895	2.268	151.0	1950	-24	2	2	1	0	1	0
1,2,5,6	1993	1954	39	-0.2369	0.1731	0.000	150.7	1995	2	2	2	2	0	0	0
1,3,6,8	1993	2002	-9	-0.2363	0.1829	1.217	152.4	2002	9	2	2	0	2	0	1
1,2,3,5	2000	1973	27	-0.2361	0.1898	2.700	149.9	1995	-5	2	2	2	1	0	0
1,3,5,8	2000	2001	-1	-0.2328	0.1889	1.453	150.1	1986	-14	3	1	0	1	1	1
1,2,3,6	2006	2004	2	-0.2389	0.1717	1.338	153.2	2011	5	1	3	2	1	0	0
1,2,3,7	2017	2011	6	-0.2379	0.1844	2.449	153.0	2011	-6	1	3	2	1	0	0
1,2,3,4	2018	2034	-16	-0.2345	0.166	3.083	149.4	2040	22	2	2	3	2	1	0
1,2,6,7	2018	1997	21	-0.2386	0.1881	2.415	153.1	2011	-7	1	3	2	0	0	0
1,2,4,5	2029	2016	13	-0.2319	0.1858	1.947	149.4	2031	2	3	1	1	1	1	1
2,3,6,7	2034	2021	13	-0.241	0.1689	0.000	156.6	2027	-7	0	4	2	0	0	0
1,2,4,8	2038	2033	5	-0.2312	0.1864	2.586	149.3	2031	-7	3	1	1	1	1	1
1,2,5,8	2052	2046	6	-0.2313	0.1759	2.218	149.4	2031	-21	3	1	1	0	1	1
1,2,6,8	2052	2053	-1	-0.2335	0.1828	2.618	151.6	2047	-5	2	2	1	1	0	1
1,4,5,8	2086	2062	24	-0.2273	0.171	0.000	149.1	2067	-19	4	0	0	0	2	2
1,2,3,8	2101	2100	1	-0.2316	0.1682	3.704	150.2	2093	-8	2	2	2	1	0	1

表 4 (续)
Table 4 (Continued)

Compound	$RI_{obs}^{[8]}$	Model I						Model II							
		RI_{cal}	ΔRI	E_{HOMO}	qH^+	μ	α	RI_{cal}	ΔRI	N_α	N_β	N_o	N_m	N_p	$N_{1,8}$
1 2 7 8	2114	2098	16	-0.2321	0.1688	4.004	150.3	2093	-21	2	2	2	0	0	1
1 2 3 5 7	2145	2160	-15	-0.2421	0.1919	1.055	165.5	2145	0	2	3	2	2	0	0
1 2 4 6 7	2145	2169	-24	-0.2422	0.191	0.989	166.1	2145	0	2	3	2	1	1	0
1 2 4 5 7	2168	2171	-3	-0.2388	0.1901	0.043	164.6	2181	13	3	2	1	2	1	1
1 2 4 6 8	2178	2208	-30	-0.2376	0.1904	1.003	164.7	2181	3	3	2	1	2	1	1
1 2 3 4 6	2186	2186	0	-0.2409	0.187	1.527	165.1	2190	4	2	3	3	2	1	0
1 2 3 5 6	2190	2161	29	-0.2417	0.1915	1.471	164.9	2190	0	2	3	3	1	0	0
1 2 3 6 7	2217	2201	16	-0.2432	0.1901	1.153	168.2	2206	-11	1	4	3	1	0	0
1 2 4 5 6	2227	2218	9	-0.2368	0.1882	1.368	164.1	2226	-1	3	2	2	1	1	1
1 2 4 7 8	2235	2231	4	-0.2366	0.1886	2.332	163.7	2226	-9	3	2	2	1	1	1
1 2 3 5 8	2243	2229	14	-0.2358	0.1939	2.416	163.4	2226	-17	3	2	2	1	1	1
1 2 3 6 8	2243	2247	-4	-0.2388	0.1847	1.844	166.2	2242	-1	2	3	2	2	0	1
1 2 4 5 8	2261	2250	11	-0.2329	0.1895	1.413	163.0	2263	2	4	1	1	1	2	2
1 2 3 4 5	2275	2273	2	-0.2347	0.1723	2.886	162.6	2272	-3	3	2	3	2	1	1
1 2 3 7 8	2309	2304	5	-0.2367	0.1717	3.174	165.2	2288	-21	2	3	3	1	0	1
1 2 3 4 6 7	2378	2382	-4	-0.2454	0.1924	0.051	180.2	2385	7	2	4	4	2	1	0
1 2 3 5 6 7	2378	2370	8	-0.2455	0.1933	0.000	179.9	2385	7	2	4	4	2	0	0
1 2 3 4 5 7	2405	2424	-19	-0.2411	0.1918	0.975	178.4	2422	17	3	3	3	3	1	1
1 2 3 5 6 8	2405	2419	-14	-0.2413	0.1949	0.935	178.6	2422	17	3	3	3	2	1	1
1 2 3 5 7 8	2415	2442	-27	-0.2405	0.1953	1.619	178.6	2422	7	3	3	3	2	1	1
1 2 4 5 6 8	2425	2442	-17	-0.238	0.1917	0.210	177.8	2458	33	4	2	2	2	2	2
1 2 4 5 7 8	2425	2447	-22	-0.2384	0.191	0.910	177.6	2458	33	4	2	2	2	2	2
1 2 3 4 5 6	2472	2471	1	-0.2397	0.1792	2.065	177.6	2467	-5	3	3	4	2	1	1
1 2 3 4 5 8	2493	2502	-9	-0.2363	0.1746	2.153	176.3	2503	10	4	2	3	2	2	2
1 2 3 6 7 8	2505	2512	-7	-0.2413	0.1741	1.972	180.5	2483	-22	2	4	4	2	0	1
1 2 3 4 5 6 7	2694	2660	34	-0.2437	0.1965	0.839	192.9	2662	-32	3	4	5	3	1	1
1 2 3 4 5 6 8	2694	2678	16	-0.2414	0.1925	0.941	191.7	2698	4	4	3	4	3	2	2
1 2 3 4 5 6 7 8	2987	2987	0	-0.2444	0.1433	0.000	206.2			4	4	6	4	2	2

* compound: the number is the chlorinated position in polychlorinated naphthalene; RI_{obs} : RI value observed from reference [8]; RI_{cal} : RI value calculated by model I or model II; ΔRI : $\Delta RI = RI_{obs} - RI_{cal}$. For other descriptors, see Table 1 and Table 2.

由模型 I 的相关方程可见 (a) RI 随着 E_{HOMO} 的减小而减小 (E_{HOMO} 为负值)。(b) 当 qH^+ 增大时 RI 减小, 这是因为 PCN 分子的 qH^+ 增大后, 其氢原子与流动相形成氢键的能力增强。(c) RI 随着

偶极矩 (μ) 和极化率 (α) 的增大而增大, 这是因为较大的偶极矩和极化率预示着分子具有较强的极性和色散力, 使 PCN 分子与固定相之间有较大的分子间作用力, 使 RI 增大。

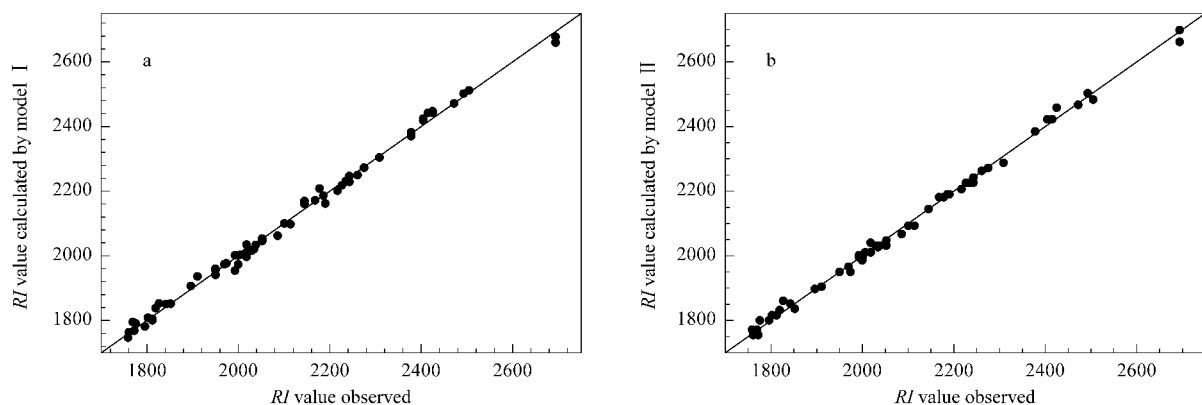


图 1 PCN 的 RI 的实测值与预测值的相关图

Fig.1 Plot of observed RI vs calculated RI of PCNs

2.2 根据氯原子个数及相互位置得到的 QSRR 模型

本文前面的研究表明, RI 与结构参数有着明显的相关性; 在我们过去和现在的研究中发现, 采用 ab initio 方法计算得到的 POPs 类化合物的热力学

参数与对应分子中氯原子的个数及氯原子的相互位置有着很明显的相关性^[12]。在这两方面的启发下, 我们尝试研究 PCN 的 RI 与对应分子氯原子的个数及相互位置的相关性。对于 PCN, 设位于 1, 4, 5, 8

位(即 α 位)上和 2, 3, 6, 7 位(即 β 位)上氯原子的个数分别为 N_α 和 N_β ; 1, 8 位(或 4, 5 位)同时被氯原子取代后的数目为 $N_{1,8}$, 相互处于邻位、间位和对位的氯原子的数目分别为 N_o , N_m 和 N_p ; 这些与氯原子有关的参数统称为 N_{Cl} 。表 4 列出了这些参数的具体数值。

表 5 列出了 PCN 结构参数和热力学参数与不同位置氯原子的个数、氯原子相互位置参数的相关方程的系数及相关系数 r^2 。从表 5 可见, 分子极化率(α)、最高分子占有轨道能(E_{HOMO})、最低分子未占有轨道能(E_{LUMO})、分子体积(V_i)及所有的热力学参数与氯原子个数及氯原子相互位置参数有很高的相关性。

表 2 列出了 PCN 的 RI 与 N_{Cl} 的相关系数。在逆向逐步多元回归时取 4 个变量, 得到相关方

程(称为模型 II):

$$RI = 1\,336.9 + 133.8N_\alpha + 149.9N_\beta + 45.3N_o + 97.5N_{1,8} \quad (3)$$

$$N = 63, r^2 = 0.9967, SE = 14.3$$

4 个变量的 VIF 见表 3, 最大的 VIF 为 4.671。增加方程中的变量个数, 方程的 r^2 并不显著增大, SE 也不显著减小。观察模型 II 可见: 取代的氯原子个数增加后, RI 增大。

表 4 中列出了模型 II 的计算值及其与实验值的差值, 化合物 1, 2, 3-三氯萘的差值最大, 为 34, 相对误差为 1.86%, 实验值和计算值的相关性较好, 可以看出 Model II 的优越性。特别是 Model II 简单, 不需要精确的量子化学计算, 但比模型 I 和文献 [8, 9] 得到的模型更精确、预测能力更强, 预测结果更精确。

表 5 各参数与不同位置氯原子个数及氯原子相互位置参数的相关方程的系数和 r^2

Table 5 Coefficients of correlation equations of PCN parameters with the number and position of chlorine substitution

Parameter	Constant	N_α	N_β	N_o	N_m	N_p	$N_{1,8}$	r^2
α	97.692	11.934	14.860	-0.557	0.189	0.761	0.798	1.000
μ	2.668	-0.122	-0.539	0.505	-0.320	-0.870	0.625	0.298
E_{HOMO}	-0.215	-0.005	-0.007	0.002	0.000	0.000	0.004	0.988
E_{LUMO}	-0.038	-0.010	-0.010	0.002	0.001	0.000	0.001	0.996
q^-	-0.182	-0.013	-0.006	0.006	-0.002	0.018	0.031	0.255
qH^+	0.135	0.019	0.015	-0.009	-0.002	-0.003	-0.013	0.729
V_i	103.717	12.946	13.875	-1.891	0.061	0.607	-2.282	0.966
TE	-385.89436	-459.59431	-459.59525	0.00599	0.00140	0.00197	0.02000	1.000
H°	-385.73900	-459.60300	-459.60400	0.00584	0.00133	0.00202	0.02000	1.000
G°	-385.77700	-459.60600	-459.60700	0.01636	0.00639	0.00163	0.00203	1.000
S°	341.57	31.38	32.05	-4.85	-2.63	-0.11	1.78	0.969
E_{th}	406.23	-21.88	-22.10	-0.39	-0.18	0.14	-1.29	1.000
ZPE	388.50	-25.17	-25.58	-0.02	-0.13	-0.15	-1.20	1.000
C_V°	120.78	15.87	16.61	-1.40	-0.28	1.13	-0.45	0.991

3 结论

在 B3LYP/6-31G* 水平上计算了 76 个 PCN 分子, 将计算得到的结构参数和热力学参数作为理论描述符, 求得预测 RI 的模型(模型 I), 线性相关系数 r^2 为 0.9957, 标准误差 SE 为 16.1, 最大的 VIF 为 3.057, 预测 76 个 PCN 的 RI 的最大相对误差为 2.00%。再以氯原子的取代个数和相互位置作为理论描述符, 得出另一模型(模型 II), 相关方程的 r^2 为 0.9967, SE 为 14.3, 最大的 VIF 为 4.671, 预测 RI 的最大相对误差为 1.86%。此模型非常简单, 预测能力高于 AM1 方法、密度泛函理论(DFT)方法和负电性的矢量(MEDV-13)方法得到的模型。

参考文献:

[1] Kannan K, Imagawa T, Blankenship A L, Giesy J P. Environ Sci Technol, 1998, 32(17): 2507
 [2] Marti I, Ventura F. J Chromatogr A, 1997, 786(1): 135

[3] Falandysz J, Rappe C. Environ Sci Technol, 1996, 30(11): 3362
 [4] Falandysz J, Strandberg B, Strandberg L, Bergqvist P-A, Rappe C. Sci Total Environ, 1997, 204(1): 97
 [5] Lunden A, Noren K. Arch Environ Contam Toxicol, 1998, 34(4): 414
 [6] Payares P, Diaz D, Olivero J, Vivas R, Gomez I. J Chromatogr A, 1997, 771: 213
 [7] Woloszyn T F, Jurs P C. Anal Chem, 1992, 64(23): 3059
 [8] Olivero J, Kannan K. J Chromatogr A, 1999, 849(21): 621
 [9] Liu S S, Yin C S, Wang L S. Chinese Chemical Letters, 2002, 13(8): 791
 [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V G, Montgomery J A, Stratmann R E, Burant J C, et al. GAUSSIAN 98 (Revision A 9). Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc. 1998
 [11] Famini G R, Penski C A, Wilson L Y. J Phys Org Chem, 1992, 5(7): 395
 [12] Wang Z Y, Zhai Z C, Wang L S, Chen J L, Kikuchi O, Watanabe T. Theochem, 2004, 672: 97