

芳香烃化合物的酸碱性与其五种溶剂/水 分配系数的相关性*

汪小江 王连生 张竹青

(南京大学环境科学系, 南京, 210008)

摘 要

本文以化合物的丁醚/水分配系数与环己烷/水分配系数的对数差作为酸性的量度, 以氯仿/水分配系数与四氯化碳/水分配系数的对数差作为碱性的量度, 测定芳香烃化合物的酸碱性. 在此基础上, 研究了40种各类芳香烃化合物的五种溶剂/水分配系数与摩尔折射率、酸性和碱性参数的关系, 得到了良好的相关关系.

关键词: 酸性, 碱性, 分配系数

自从Lewis酸碱理论创建以来, 如何对数量众多的有机物的酸碱强度进行量化, 一直是一个令人困扰的难题. Gutmann等人利用热力学和 ^{31}P -NMR方法, 测定了少量有机物的酸碱性⁽¹⁾. Kamlet等人提出了一种利用 ^{19}F -NMR测定有机物碱性的新方法, 并将其结果应用于有机污染物的结构与活性研究, 取得了很大的成功⁽²⁾.

大量的研究表明, 非极性有机物的各种溶剂/水分配系数的数值大致在同一数量级上, 而极性有机物在不同溶剂/水体系的分配系数差异却很大, 有时甚至可超过三个数量级. 显然, 这是由于极性物质与不同极性的疏水溶剂的分子间相互作用有很大差异的缘故. 如果极性物质属于质子给予体或质子接受体, 则氢键是产生这种显著差异的主要根源. 在形成氢键的一对物质中, 一种是Lewis酸, 另一种是Lewis碱, 它们之间通过传递质子而发生相互作用. 选择两种适当的疏水溶剂, 可使溶质在这两种溶剂/水体系分配系数的差值主要与氢键作用相关, 以达到测定酸碱性的目的. 本文对在已有文献进行反复研究比较的基础上, 选择了两对溶剂来测定有机物的酸碱性. 用于测定酸性的一对溶剂是丁醚和环己烷, 丁醚由于含有一个带孤对电子的氧原子而具有碱性, 可作为参比碱; 环己烷既无酸性, 亦无碱性, 作为中性参比物. 溶质在这两种溶剂/水体系中分配系数的差值可作为酸性的量度. 用于测定碱性的一对溶剂是氯仿和四氯化碳. 这两种溶剂的性质比较相似, 几乎都没有碱性, 唯一的显著差别是氯仿有一个活性氢原子而具有酸性, 所以可作为参比酸; 四氯化碳没有酸性, 作为中性参比物. 溶质在这两种溶剂/水体系中分配系数的差值可作为碱性的量度.

实 验 部 分

* 本文是国家自然科学基金资助项目

1. 试剂与仪器

本实验所用六种有机与无机试剂均为分析纯；40种芳香烃化合物均为化学纯以上。751-紫外可见分光光度计（上海分析仪器厂）。

2. 操作步骤

各种芳香烃化合物分别用氯仿、四氯化碳、丁醚和环己烷配制成一定浓度的溶液。移取1.00ml上述溶液于10ml具塞离心管中。非电解质样品，加入9.00ml蒸馏水与有机相混合；有机酸、碱，则加入9.00ml 0.02mol/l的盐酸溶液或0.02mol/l的氢氧化钠溶液，以抑制样品的电离，然后将离心管置于振荡器上，恒温（25℃）振荡3h，使之平衡。离心分离后，用紫外分光光度计测定水相的溶质浓度。根据分配前有机相的溶质浓度与平衡后水相的溶质浓度，计算溶质在有机相与水相之间的分配系数。

结 果 和 讨 论

1. 本文测定值与文献值的比较

对40种芳香烃物质在四种溶剂/水体系中的分配系数和各种溶质的丁醚/水分配系数与环己烷/水分配系数的对数差值(α)，以及氯仿/水分配系数与四氯化碳/水分配系数的对数差值(β)，分别列于表1中。根据前面的假设，将 α 作为酸性的量度， β 作为碱性的量度。从表1中找出一些典型化合物，比较它们的酸碱性，可发现如下的定性规律。

酸性：苯甲酸 > 苯酚 > 苯甲醇 > 硝基苯 > 氯苯 > 苯

碱性：苯胺 > 苯甲醇 > 苯酚 > 硝基苯 > 苯 > 氯苯

与文献值比较，这样的定性规律是正确的。通过回归分析可以发现，本文所测定的碱性与Kamlet^[2]和Thomas^[9]所提出的相应参数的相关系数分别为0.946和0.871，而本文测定的酸性与Thomas提出的酸性的相关系数是0.974，均属显著相关。至于个别化合物的酸碱性强度排列次序不尽相同的问题，Thomas就曾指出不同作者用不同方法测定的数据往往存在差异，至少还很难找出十分令人满意的测定有机物酸碱性的方法。

定性和定量两方面的比较证明，本文的方法虽然是在近似基础上产生的，而且分配系数的测定尚存在误差，但其结果仍具有相当的可靠性。应当说明的是，本文测定的酸碱性酸碱电离常数之间有一定相关性，但概念不同。有机酸碱电离常数反映的是化合物在水中的酸碱性，而本文探讨的则是化合物在疏水有机相中显示的酸碱性。由于许多有机污染物在环境中趋向于富集在疏水相中，因此本文的结果对于研究有机物的环境行为具有其特殊的意义。

2. 化合物酸碱性及溶剂/水分配系数的相关性

有机物的各种溶剂/水分配系数的相对大小，主要取决于溶质分子与各种疏水溶剂的相互作用。这种分子之间的相互作用包括色散、取向、诱导和氢键作用。根据对大量文献数据的分析可发现，就其烃系列化合物而言，对其各种溶剂/水分配系数产生重要影响的主要是色散与氢键作用。色散作用可用摩尔折射率(R_D)来表示，氢键作用则用本文测定的酸碱性来表示。采用Hansch的基团加和法^[4]，可以方便地计算各种化合物的 R_D ，然后，利用逐步回归分析法，可得到五种溶剂/水分配系数（表2）与摩尔折

表 1 40个化合物酸碱性的测定值与文献值的比较
 Table 1 Comparison of measured and known acidity and
 basicity of 40 compounds

序号	化 合 物	酸性 α	碱性 β	kamlet ^[2]	Thomas ^[3]	
					酸性 α	碱性 β
1	氯 苯	0.16	0.02	0.07	0.75	0.45
2	溴 苯	0.14	0.05	—	—	—
3	碘 苯	0.06	0.08	—	—	—
4	对二氯苯	0.21	0.03	0.03	—	—
5	间二氯苯	0.23	0.05	0.03	—	—
6	苯	0.05	0.06	0.10	0.22	0.56
7	甲 苯	0.04	0.10	0.11	0.15	0.60
8	乙 苯	0.05	0.14	0.12	0.05	0.50
9	邻二甲苯	0.03	0.11	0.12	0.04	0.90
10	间二甲苯	0.03	0.11	0.12	—	—
11	联 苯	0.08	0.16	0.20	—	—
12	萘	0.15	0.10	0.15	—	—
13	萘	0.17	0.10	—	—	—
14	菲	0.22	0.12	0.20	—	—
15	硝基苯	0.38	0.69	0.30	0.63	1.36
16	邻硝基甲苯	0.36	0.66	0.31	—	—
17	对硝基甲苯	0.33	0.60	—	—	—
18	邻二硝基苯	0.33	0.75	—	—	—
19	间二硝基苯	0.24	1.07	—	—	—
20	对二硝基苯	0.25	0.97	—	—	—
21	苯 甲 醇	0.94	1.00	—	—	—
22	苯 甲 醛	0.27	0.72	0.44	—	—
23	苯 乙 酮	0.38	0.90	0.49	0.86	3.13
24	苯 甲 醚	0.11	0.68	0.32	0.28	1.60
25	苯 甲 酯	0.47	0.86	0.37	0.64	2.94
26	苯 乙 酯	0.41	0.56	—	—	—
27	苯 甲 酸	2.12	0.72	—	—	—
28	对氯苯甲酸	2.26	0.84	—	—	—
29	间硝基苯甲酸	2.56	0.33	—	—	—
30	苯 酚	2.05	0.73	0.33	16.2	1.64
31	邻氯苯酚	1.52	0.52	—	—	—
32	2,4-二氯苯酚	0.91	0.30	—	—	—
33	对硝基苯酚	2.98	1.12	—	—	—
34	2,4-二硝基苯酚	0.65	0.98	—	—	—
35	间苯二酚	4.44	1.77	—	—	—
36	苯 胺	0.69	1.17	—	3.81	2.13
37	对氯苯胺	0.97	0.78	—	—	—
38	3,4-二氯苯胺	1.11	0.56	—	—	—
39	间硝基苯胺	1.61	1.16	—	—	—
40	对硝基苯胺	2.06	1.37	—	—	—

表 2 40种化合物的五种溶剂/水分配系数

Table 2 Five solvent/water partition coefficients for 40 compounds

序号	化 合 物	R_D	辛醇/水*	环己烷/水	丁醚/水	氯仿/水	四氯化碳/水
1	氯 苯	31.4	2.84	2.99	3.15	3.37	3.34
2	溴 苯	34.2	2.99	3.18	3.32	3.63	3.58
3	碘 苯	39.3	3.25	3.54	3.60	3.95	3.87
4	对二氯苯	36.4	3.40	3.58	3.79	3.89	3.86
5	间二氯苯	36.4	3.38	3.54	3.77	3.87	3.82
6	苯	26.4	3.13	2.40	2.45	2.72	2.66
7	甲 苯	31.0	2.46	2.97	3.01	3.41	3.23
8	乙 苯	35.6	3.13	3.36	3.41	3.74	3.57
9	邻二甲苯	35.6	3.12	3.40	3.43	3.91	3.79
10	间二甲苯	35.6	3.20	3.43	3.46	3.68	3.57
11	联 苯	50.7	4.09	4.16	4.24	4.67	4.51
12	萘	41.8	3.36	3.50	3.65	3.88	3.78
13	氯 萘	46.8	3.85	4.03	4.15	4.56	4.46
14	喹	57.2	4.57	4.62	4.84	5.06	4.94
15	硝基苯	32.7	1.87	1.62	2.00	2.93	2.24
16	邻硝基甲苯	37.3	2.30	2.29	2.65	3.52	2.86
17	对硝基甲苯	37.3	2.42	2.20	2.53	3.31	2.71
18	邻二硝基苯	39.0	1.58	1.28	1.61	2.64	1.89
19	间二硝基苯	39.0	1.46	1.21	1.45	2.63	1.56
20	对二硝基苯	39.0	1.49	1.26	1.51	2.62	1.65
21	苯甲醇	32.6	1.10	-0.29	0.65	0.96	-0.04
22	苯甲醛	32.2	1.48	1.24	1.51	2.25	1.53
23	苯乙酮	36.5	1.58	1.24	1.62	2.79	1.90
24	苯甲醚	33.2	2.10	2.28	2.39	3.12	2.44
25	苯甲腈	31.7	1.56	1.19	1.66	2.62	1.70
26	苯乙腈	35.5	1.31	0.94	1.43	2.12	1.57
27	苯甲酸	32.3	1.87	-0.82	1.30	0.50	-0.22
28	对氯苯甲酸	37.3	2.65	-0.64	1.62	1.72	0.88
29	间硝基苯甲酸	38.6	1.89	-1.25	1.31	0.48	0.15
30	苯 酚	28.2	1.46	-0.93	1.12	0.37	-0.36
31	邻氯苯酚	33.2	2.12	0.06	1.58	1.36	0.84
32	2,4-二氯苯酚	38.2	3.30	1.39	2.30	1.95	1.65
33	对硝基苯酚	34.5	1.95	-1.70	1.28	0.20	-0.92
34	2,4-二硝基苯酚	40.9	1.52	0.76	1.41	2.48	1.50
35	间苯二酚	30.0	0.78	-3.79	0.55	-1.34	-3.11
36	苯 胺	30.8	0.92	-0.05	0.64	1.42	0.25
37	对氯苯胺	35.8	1.83	0.69	1.66	2.09	1.31
38	3,4-二氯苯胺	40.8	2.69	1.19	2.30	2.61	2.06
39	间硝基苯胺	37.1	1.37	-0.42	1.19	1.61	0.45
40	对硝基苯胺	37.1	1.39	-1.00	1.06	1.23	-0.14

* 引自文献(4)

射率和酸碱性参数的相关式:

$$\text{辛醇/水: } \lg K_{ow} = 0.589 + 0.073R_D - 1.93\beta + 0.203\alpha\beta \quad (1)$$

($n = 40, r = 0.946, S = 0.314$)

$$\text{丁醚/水: } \lg K_{bw} = 1.23 + 0.068R_D - 2.27\beta - 0.766\alpha + 0.634\alpha\beta \quad (2)$$

($n = 40, r = 0.970, S = 0.291$)

$$\text{环己烷/水: } \lg K_{hw} = 1.23 + 0.068R_D - 2.27\beta - 1.77\alpha + 0.634\alpha\beta \quad (3)$$

($n = 40, r = 0.989, S = 0.291$)

$$\text{氯仿/水: } \lg K_{cw} = 1.11 + 0.080R_D - 1.09\beta - 1.32\alpha + 0.410\alpha\beta \quad (4)$$

($n = 40, r = 0.972, S = 0.345$)

$$\text{四氯化碳/水: } \lg K_{lw} = 1.11 + 0.079R_D - 2.09\beta - 1.32\alpha + 0.410\alpha\beta \quad (5)$$

($n = 40, r = 0.982, S = 0.345$)

式(1)~(5)均显示出良好的相关性。由于引进了酸碱参数,在研究结构与活性相关时,已不需要把化合物分为质子给予体和质子接受体加以分别处理了。事实上,许多极性有机物既有质子给予能力,又有质子接受能力,简单地将其分为质子给予体或质子接受体是不够正确的。本文得到的是一个包括多类型化合物的通用关系式。

从式(1)~(5)可见,尽管程度有所不同,有机物的酸性和碱性均对其五种溶剂/水分配系数产生显著的影响,说明有关酸碱性的测定对于结构与活性关系研究是极其重要的。

参 考 文 献

- [1] 沈宏康编, 1983. 有机酸碱. 高等教育出版社, 北京
- [2] Kamlet M J, Doherty R M, Carr P W, 1988. Linear Solvation Energy Relationships. 22(5):503
- [3] Thomas E R, Eckert C A, 1984. Prediction of Limiting Activity Coefficients by a Modified Separation of Cohesive Energy Density Model and UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 23(2):194
- [4] Hansch C, Leo A, 1979. *Substituent Constants for Correlations Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, New York

1991年10月30日收到。

DETERMINATION OF ACIDITY AND BASICITY OF
AROMATIC COMPOUNDS AND THEIR CORRELATION
WITH FIVE SOLVENT/WATER PARTITION COEFFICIENTS

Wang xiaojiang Wang Liansheng Zhang Zhuqing

(Department of Environmental Science, Nanjing University, Nanjing, 210003)

ABSTRACT

A new approach to determine the acidity and basicity of organic compounds was presented in this paper. The logarithm difference of butyl ether/water and cyclohexane/water partition coefficients acts as the measure of acidity of chemicals, while the logarithm difference of chloroform/water and carbon tetrachloride/water partition coefficients acts as the measure of basicity. By means of qualitative and quantitative comparison, this method is found to be reliable. It is found that there is a good correlation among five solvent/water partition coefficients and molar refraction indices, acidity and basicity.

Keywords : acidity, basicity, partition coefficients