

文章编号:1000-582X(2002)01-0100-06

环境毒物分子结构参数化表达与 色谱保留定量性相关

王远强, 叶楠, 董建文, 李志良

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要:在烷烃分子距边矢量的基础上,提出一种以各种非氢原子为基准的分子距离边数矢量(VMDE; μ 矢量),表征了环境有毒物二噁啉的分子结构并借助多元线性回归方法分别建立了二噁啉在非极性与极性色谱柱上的色谱保留指数或相对保留时间与其结构表征参数 μ 矢量间的定量结构保留关系(QSRR)模型.在非极性与极性色谱柱(DB-5, SP-2100, SE-54, OV-1701)上色谱相对保留时间的QSRR模型的线性相关系数均在0.93以上,高达0.9985。为检验模型的稳定性和预测能力,还进行了留一法交互校验(cross validation with leave-one-out of procedure),结果优良。

关键词:定量分子结构-色谱保留相关(QSRR); 分子距边矢量 μ ; 二噁啉; 交互校验

中图分类号:0 623

文献标识码:A

1 引言

多氯代二苯并-P-二噁啉类化合物(PCDDs, 以下简称二噁啉, Dioxins) 作为一类被称为环境激素的化合物,对人体健康和水、土壤、大气环境造成的严重影响和潜在危害,并已引起人们的极大关注。特别是近年来,继英国“疯牛病”之后,欧洲又发生一系列对人类健康造成威胁的恶性事件:比利时、荷兰、法国、德国四国连续发生饲料受到二噁啉(PCDDs, Dioxins)污染,导致畜禽类产品及乳制品二噁啉含量过高,造成政府更迭和社会动荡。最近英德等欧洲国家又发生所谓口蹄疫,导致经济重创和畜牧危机。国际癌症研究中心已将二噁啉列为人类一级致癌物。美国环保局1995年公布的评价结果显示,二噁啉不仅具有致癌性,而且具有生殖毒性、免疫毒性和内分泌毒性,是目前所有已知化合物中毒性最大,致癌性最强的物质;在人体中既不能降解也不能排出,容易在生物体内富集而至积累性中毒。近年来,许多学者把二噁啉作为一个非常重要的课题来研究^[1,2]。二噁啉的痕量分析倍受重视,已发展了较多方法。其中气相色谱(GC)在二噁啉异构

体的分析与分离过程有着十分重要的作用^[3]。气相色谱的Kovat保留指数(RI)和相对保留时间(RRT)通常用于定性区分不同的异构体。Kovat保留指数(RI)可由式(1)计算^[4]。

$$RI_A = 100N + 100 \frac{\log t_A - \log t_N}{\log t_{N+1} - \log t_N} \quad (1)$$

式中 RI_A 是异构体A的Kovat保留指数; t_A 是异构体A的调整保留时间, t_N, t_{N+1} 分别为碳原子数是N和(N+1)正构烷烃的调整保留时间, t_A 介于 t_N, t_{N+1} 之间。

本文采用的二噁啉异构体的相对保留时间对DB-5和SP-2100色谱柱是以毒性最强而危害最大的2,3,7,8-四氯代二苯并-P-二噁啉(TCDD)为标准物,对SE-54和OV-1701色谱柱是以5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)为基准^[5,6]。从没有氯代或单一氯代到八氯代一共76或75个二噁啉异构体。

化合物在色谱柱上的保留行为与它们同固定相之间的相互作用有关。当固定相一定时,这种相互作用的程度大小将直接与化合物的化学结构、键合状态和电性特征相关。因此,各种化合物在色谱柱上通常分别表现出不同的特征保留行为,即不同的化合物具有不同

• 收稿日期:2001-06-14

基金项目:国家“春晖计划”教育部启动基金(1999-38)、霍英东青年教师基金(1998-03-28)、重庆市应用基础研究基金(2001)、机械部跨世纪优秀学术带头人专项人才基金(1996-07-08)资助

作者简介:王远强(1979-),男,重庆綦江人,重庆大学本科生。

的保留时间,籍此特点可达到不同化合物的分离。已有文献^[7-10] 报道过二噁啉异构体在不同固定相色谱柱上的色谱保留行为。同时也有不少文献^[11-17] 报道用以化合物拓扑、电性和几何特征为基础的描述因子借助多元统计回归方法建立定量分子结构 - 色谱保留相关(QSRR)模型来预测化合物的色谱保留值。本文在烷烃分子距边矢量^[18,19]的基础上,将以原子之间电性距离和联接边数为基准的分子电性距边矢量(MDE)扩展,以期定量描述二噁啉异构体的分子结构,依据对 76 或 75 个二噁啉异构体的 MDE 矢量的计算结果看,没有任何两种不同化合物有相同的 MDE 矢量值,说明该组矢量具有较高的结构分辨率和参数选择性。将该分子电性距边矢量(VMED)与不同极性固定相(DB-5, SE-54, OV-1701, SP-2110)色谱柱上色谱保留值进行构留关系定量分子建模。两种固定相上色谱保留行为的 QSRR 模型复相关系数均在 0.95 以上。所述结果表明:分子电性距边矢量 VMDE 不仅有较高的结构选择性,同时还有良好的性质相关性。完全可用于分子结构与色谱保留之间的定量相关(QSRR)研究,并获得良好的估计与预测结果。

2 基本原理与方法

2.1 二噁啉异构体结构的表征 - 分子电性距边矢量

在以前工作的基础上^[18,19],把二噁啉异构体中的苯环中碳原子依据其联接方式,处理为 C3 和 C4 两种原子,这样二噁啉异构体中的原子或基团就可以分为四类即:氯原子 Cl(记为"1"),氧原子 O(记为"2")及苯环拟 C3 和 C4 两种原子(记为"3"和"4"),这四类原子或基团之间发生相互作用可以组合出以下十种方式: $G_{11}, G_{12}, G_{13}, G_{14}, G_{22}, G_{23}, G_{24}, G_{33}, G_{34}, G_{44}$ 。由于原子或基团间相隔的距离越远,则其相互作用就越弱,因此我们曾用距离平方的倒数和来反映各类原子之间相互作用及其对化合物性质的贡献^[18,19],于是, G_{ij} 可由下式计算:

$$G_{ij} = \sum_{k \geq l}^{n_{ij}} q_i q_j / d_{k,l}^2 \quad (i, j = 1, 2, 3, 4) \quad (2)$$

q_i, q_j 表示第 i 类中第 k 个原子或基团与第 j 类中第 l 个原子的电荷(取相对电负性), $d_{k,l}$ 表示第 i 类中第 k 个原子或基团与第 j 类中第 l 个原子或基团之间的距离, n_{ij} 是反映它们之间相互作用的对项数。其中对所有的二噁啉异构体 G_{22} 即氧原子与氧原子之间的作用方式是完全相同的,因此在表达二噁啉异构体分子结构时完全可以不考虑这种作用方式。 $G_{23}, G_{24}, G_{33}, G_{34},$

G_{44} 则为氧原子与苯环 C3、氧原子与苯环 C4、苯环 C3 与苯环 C3、苯环 C3 与苯环 C4、苯环 C4 与苯环 C4 之间的作用方式。即用 G_{11}, G_{12}, G_{13} 三种,外加 $G_{14}, G_{23}, G_{24}, G_{33}, G_{34}, G_{44}$ 六种相互作用方式就能完全区分不同的二噁啉异构体,故它们就构成了描述二噁啉异构体分子结构的分子距离边数矢量(VMDE, μ),简称分子距边矢量,其元素为 $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4, \mu_5, \mu_6, \mu_7, \mu_8, \mu_9, \mu_{10}$ 。现以 1,2,7,9-四氯代二并苯-P-二噁啉(其分子结构图见图 1)为例来说明该 μ 矢量的计算过程,各类原子或基团间的距离 d_{ij} 分别为沿最短键合距离:其中苯环上碳碳芳香键键长为 0.134 nm,二噁啉环上碳氧芳香键键长为 0.133 nm,苯环上碳氯芳单键键长为 0.166 nm。若以烷烃碳碳单键($l_{C-C} = 1.54 \text{ \AA} = 0.154 \text{ nm}$)为参考标准,则其相对键长分别为 $l_{C3,C3} = 0.134 \text{ nm} / 0.154 \text{ nm} = 0.8701, 0.8636, 1.0779$ 。而各类原子或基团的电性 q_i 分别为它们的电负性相对于碳原子电负性的比值:其中苯环上碳的相对电负性为 $2.55 / 2.55 = 1$,二噁啉环上氧的相对电负性为 $3.44 / 2.55 = 1.349$,苯环上氯的相对电负性为 $3.16 / 2.55 = 1.239$ 。由 $\mu_k = G_k = \mu_{ij} = G_{ij} = \sum_{q_i q_j} / d_{ij}^2$ 式(1)便可计算出 1,2,7,9-四氯代二并苯-P-二噁啉的 μ 矢量中各元素:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= G_{C3C3} = \sum q_1 q_1 / d_{C3C3}^2 = 1.85124 \\ \mu_2 &= G_{C3C4} = \sum q_1 q_2 / d_{C3C4}^2 = 11.5884 \\ \mu_3 &= G_{C3O2} = \sum q_1 q_3 / d_{C3O2}^2 = 1.91697 \\ \mu_4 &= G_{C3Cl} = \sum q_1 q_4 / d_{C3Cl}^2 = 2.09491 \\ \mu_5 &= G_{C4C4} = \sum q_2 q_2 / d_{C4C4}^2 = 10.4509 \\ \mu_6 &= G_{C4O2} = \sum q_2 q_3 / d_{C4O2}^2 = 10.9467 \\ \mu_7 &= G_{C4Cl} = \sum q_2 q_4 / d_{C4Cl}^2 = 7.51416 \\ \mu_8 &= G_{O2O2} = \sum q_0 q_0 / d_{O2O2}^2 = 0.269748 \\ \mu_9 &= G_{O2Cl} = \sum q_3 q_4 / d_{O2Cl}^2 = 1.07757 \\ \mu_{10} &= G_{ClCl} = \sum q_4 q_4 / d_{ClCl}^2 = 0.404832 \end{aligned}$$

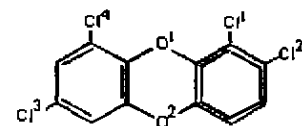


图 1 1,2,7,9-四氯代二并苯-P-二噁啉的分子骨架结构图
(上标 n 表示该类的第 n 个原子)

即实例分子的 μ 矢量为: $\mu = (\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4, \mu_5, \mu_6, \mu_7, \mu_8, \mu_9, \mu_{10}) = (1.85124, 11.5884, 1.91697, 2.$

094 91, 10.450 9, 10.946 7, 7.514 16, 0.269 748, 1.077 57, 0.404 832) 应用上述方法可计算出全部 76 或 75 个二噁啉异构体的 μ 矢量(见表 1)。由表 1 可以看出所考察的 76 或 75 个化合物中没有任何两个不同化合物的 μ 矢量相同, 即 μ 矢量具有良好的结构选择性, 能很好地区分不同的异构体。值得一提的是, 对二噁啉异构体中的苯环是以拟原子方式处理的, 在计算各类原子或基团的距离时按实际相隔的经历最短距离即最短键长加和值来计算的, 如实例分子 1,2,7,9-四氯代二并苯-P-二噁啉(见图 1) 中第 1 类(氯原子 Cl) 的第 1 个原子记为 Cl^1 到第 3 个原子记为 Cl^3 间的距离 $d_{11,13}$ 是 $1.66 + 1.34 + 1.34 + 1.33 + 1.33 + 1.34 + 1.34 + 1.66 = 11.34 \text{ \AA} = 0.166 + 0.134 + 0.134 + 0.133 + 0.133 + 0.134 + 0.134 + 0.166 = 1.134 \text{ nm}$ 。若以烷烃碳碳单键($l_{C-C} = 1.54 \text{ \AA} = 0.154 \text{ nm}$) 为参考标准, 则其相对的距离为 $d_{11,13} = 11.34 \text{ \AA} / 1.54 \text{ \AA} = 1.134 \text{ nm} / 0.154$

$\text{nm} = 7.364$ 。对于环状的烃类衍生化合物, 原子之间的路径不只一条, 因此原子间的距离往往不止一个, 此时以最短距离(即所经历的最最短键长加和值) 为准, 如实例分子 1,2,7,9-四氯代二并苯-P-二噁啉中第 1 类(氯原子 Cl) 的第 1 个原子 Cl^1 到第 2 个原子 Cl^2 之间的距离 $d_{11,12}$ 是 0.466 nm , 而不是 1.136 nm 或其它的数值; 再如实例分子 1,2,7,9-四氯代二并苯-P-二噁啉中第 1 类(氯原子 Cl) 的第 1 个原子 Cl^1 到第 4 个原子 Cl^4 之间的距离 $d_{11,14}$ 是 0.866 nm , 而不是 1.134 或其它的数值。

2.2 定量构留关系(QSRR) 模型的建立

2.2.1 数据集的选取

两种不同极性固定相色谱柱上二噁啉异构体的相对保留时间(RRT) 及保留指数(RI) 均取自文献^[6], 见表 1 第 13 和 16 列, 柱参数及参考文献列入表 2。

表 1 全部 76 种二噁啉的部分异构体的 μ 矢量及其在不同色谱柱上的色谱保留数据
obs. 为实验观测值; cal. 为总体建模结果的计算值; cv 为交互检验的结果。U(O2 - O2) = 0.269748

No	Isomer	C3 - C3	C3 - C4	C3 - C2	C3 - C1	C4 - C4	C4 - C2	C4 - C1	C2 - C1	C1 - C1	RI ^{obs}	RI ^{cal}	RI ^{cv}	RRT ^{obs}	RRT ^{cal}	RRT ^{cv}
1	1 - Cl	8.275 52	10.124 3	3.186 2	0.749 52	5.490 75	9.677 51	1.700 82	0.334 783	0	1.818.615	1.811	0.293	0.457 8	0.553 5	
2	2 - Cl	7.173 87	12.495	3.523 2	0.938 307	4.221 64	9.340 51	1.415 88	0.204 003	0	1.806.957	1.825	0.299	0.558 1	0.702 3	
3	1,2 - diCl	6.470 58	9.995 15	2.875 46	1.034 73	7.424 8	9.988 25	3.769 8	0.538 786	0.167 712	2.020 111	2.001		0.383 1		
14	1,2,4 - trCl	4.923 46	9.182 95	2.227 71	1.29	9.784 13	10.636	5.964 87	0.873 569	0.336 477P	2.152	2.165.581	2.176	0.600	0.441 3	0.413 4
26	2,3,7 - trCl	2.307 14	14.750 5	2.901 72	2.050 7	6.832 9	9.961 98	5.011 87	0.612 009	0.218 684		2.181.337	2.188	0.651	0.537 8	0.521 5
27	1,2,3,4 - teCl	4.769 5	5.751 88	1.916 97	0.610 061	13.389 2	10.946 7	8.999	1.077 57	0.773 066	2.379	2.384.694	2.402	0.980	1.040 3	1.093 7
48	2,3,7,8 - teCl	0.566 141	14.493 5	2.590 98	2.224 78	8.830 9	10.272 7	7.191 98	0.816 011	0.437 368	2.386	2.393.510	2.385	1.000	0.998 0	0.997 6
49	1,2,3,4,6 - peCl	2.971 76	5.440 9	1.269 22	1.007 88	15.477 9	11.994 5	11.051 5	1.412 36	0.922 788		2.572.831	2.573	1.769 8		
50	1,2,3,4,7 - peCl	1.797 73	7.956 41	1.606 23	1.29	14.136 4	11.257 5	10.673 3	1.281 58	0.888 779	2.573	2.566.815	2.583	1.540	1.710 4	1.731 2
66	1,2,3,4,6,9 - heCl	1.320 78	4.836 42	0.621 479	1.223 52	17.733 3	12.242 2	13.286 2	1.747 14	1.140 11		2.754.322	2.752		2.8 699	
66	1,2,3,4,7,8 - heCl	0.146 754	7.519 38	1.295 49	1.316 85	16.224 4	11.568 2	13.000 6	1.485 58	1.172 2	2.781	2.788.312	2.786	2.540	2.786 0	2.811 3
67	1,2,3,6,7,8 - heCl	0.053 148	7.706 59	1.295 49	1.414 53	16.130 8	11.568 2	12.902 9	1.485 58	1.141 02	2.788	2.799.098	2.782	2.650	2.744 1	2.755 1
68	1,2,3,6,7,9 - heCl	0.036 872	7.571 69	0.938 485	1.625 1	16.282	11.905 2	12.788 5	1.616 36	1.066 82		2.760.244	2.757	2.420	2.726 4	2.748 0
73	1,2,3,4,6,7,8 - hpCl	0	3.906 44	0.647 746	0.749 52	19.984 1	12.216	16.018 3	1.820 36	1.590 8	2.994	2.994.017	2.993	4.180	4.189 4	4.191 3
74	1,2,3,4,6,7,9 - hpCl	0	3.7389 9	0.310 739	0.938 307	20.151 5	12.553	15.925 6	1.951 14	1.524 7	2.949	2.954.043	2.968	3.780	4.214 0	4.324 0
75	1,2,3,4,6,7,8,9 - ocCl	0	0	0	0	23.890 5	12.863 7	19.218 1	2.155 14	2.077	3.196	3.193.112	3.208	6.760	5.963 4	5.285 0

表 2 两种气相色谱柱的柱参数

Manufacturer ^a	J&W	H - P
Column type ^b	DB - 5	SP - 2100
Column i. d. (mm)	0.25	0.2
Column length(m)	60	50
Film thickness(μm)	0.25	NA
Carrier gas	He	He
Data ^c	RI	RRT
Temperature program($^{\circ}\text{C}$)	170(1 min)	225
	170 - 340@2min ⁻¹	Const.
Reference	[7]	[10]

DB-5 含 5% 的苯基取代物的甲基硅色谱柱; SP-2100 是 100% 的二甲基聚硅氧烷色谱柱。^aRI 为用式(1) 计算的保留指数;

RRT 为相对保留时间, 对 DB-5、SP-2100 其相对保留时间是以 2,3,7,8-TCDD 为基准。

2.2.2 多元线性回归分析

化合物结构决定它的性能。由式(1) 计算 μ 矢量的结果可以看出, 每一个 μ 矢量唯一地对应一个分子的结构, 因此化合物的 μ 矢量应与该物质的性能密切相关, 当然化合物的气相色谱保留行为和参数也反映了分子在固定相与流动相之间的分配性质, 故亦当与 μ 矢量高度相关。借助多元线性回归技术可建立 μ 矢

量与二噁呋异构体色谱保留行为(取 RI 和 RRT 或 $\ln RI$ 和 $\ln RRT$) 的定量构留关系(QSRR) 模型:

$$RI(RRT) = b_0 + \sum_{q=1}^3 b_q \times \mu_q \quad (2A)$$

$$\ln(RI)[\ln(RRT)] = b_0 + \sum_{q=1}^3 b_q \times \mu_q \quad (2B)$$

所建立的多元线性回归模型可用相关系数(R)、解释方差(EV)、均方根误差(RMS) 即模型估计值与实验观测值差方和均值的算术平方根以及 F 统计量(F) 进行检验。

表 3 各种线性模型(QSRR) 的部分结果: 回归系数及统计特征值

Stat.	DB - 5	DB - 5(CV)	SP - 2100	SP - 2100(CV)
b_0	6 680.165 5	6 680.166	9.159 5	9.159 5
b_1	11.796 8	11.797	0.277 7	0.277 7
b_2	- 34.916 6	- 34.917	- 2.466 5	- 2.466 5
b_3	26.067 7	26.068	1.685 3	1.685 3
B_0	752.432 7	752.433	11.887 6	11.887 6
B_1	212.753 8	212.754	- 2.796 9	- 2.796 9
B_2	- 628.587 8	- 628.588	1.912 7	1.912 7
B_3	- 370.164 2	- 370.164	- 2.150 1	- 2.150 1
B_4	871.850 3	871.850	0.584 0	0.584 0
B_{int}	2 287.437 7	2 287.438	38.074 7	38.074 7
n	41	41	39	
R	0.999 4	0.999 1	0.986 4	0.968 9
EV	0.998 8	0.998 3	0.973 0	0.938 8
RMS	25.84	31.43	0.357	0.361
SD	10.435 7	12.305 8	0.233 8	0.352 3
F	2 741.295 2	1 970.434 3	116.318 1	49.405 5
U	2 686.823.0	2 685.504.5	57.214 9	55.199 8
Q	3 376.0	4 694.432 6	1.585 0	3.600 1

SP - 2100* 为对数变换的结果 $R = 0.9985, EV = 0.9983, RMS = 0.068; cv$ 为交互检验的结果 $R_c = 0.9969,$

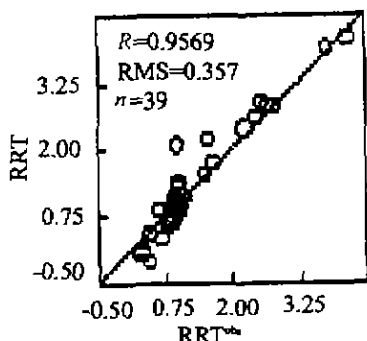


图 2 DB - 5 固定相色谱柱上色谱保留值的计算值与观察值相关图

3 结果与讨论

3.1 建模结果与讨论

通过直接线性 QSRR 模型(式 2A) 运用多元线性回归技术建立二噁呋异构体在两种不同极性固定相的色谱柱上的保留行为的多元线性回归模型, 其回归系数及统计特征值见表 3。两种不同极性固定相色谱保留数据的实验值与相应模型计算值的关系图如图 2 - 4。结果表明唯对固定相(SP - 2100) 色谱保留数据的建模效果不理想, 实验观测值与模型计算值之间存在高度的非线性关系, 其原因诚如文献^[7] 报道: “在这两种色谱柱的保留行为测定中只有 SP - 2100 色谱柱的保留行为是在恒定温度下测定的”。因此, 进一步考虑在建模之前先对二噁呋异构体色谱保留数据作对数变换^[6], 在本实验室以前工作中亦对其它性质如沸点等也作过这样的类似处理得到了更好的结果^[8]。对在 SP - 2100 固定相上色谱保留行为相对保留时间进行对数变换后相关系数从 $R = 0.9314$ 进一步提高到 $R = 0.9877$, 结果有显著提高。用各 QSRR 模型对二噁呋异构体在各种不同的固定相色谱柱上色谱保留数据进行预测的结果列入表 1 第 12、15、18、21 列。

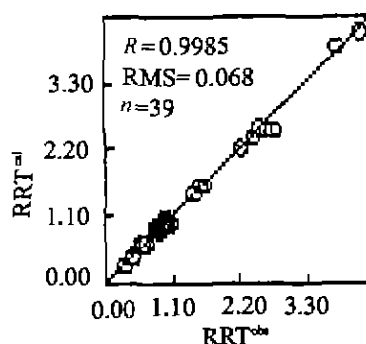


图 3 SP - 2100 固定相色谱柱上色谱保留值对数变换前的计算值与观察值相关图

为检验模型的稳定性和预测能力, 同时还进行了留一法交互校验(cross validation with leave - one - out of procedure), 相应的回归系数及统计特征值也列入表 3, 用交互检验模型对二噁呋异构体在各种不同的固定相色谱柱上色谱保留数据进行预测的结果列入表 1 的第 13、16、19、22 列, 结果表明: 各 QSRR 模型不仅稳定性好, 而且预测能力强。

3.2 模型比较

文献^[16] 中用拓扑指数, 电子参数, 几何参数以及基于桥头碳原子的描述子等来表征二噁呋的分子结构并建立模型。在两种固定相色谱柱上的色谱保留行为的定量色谱保留相关(QSRR) 模型与本文结果很相近,

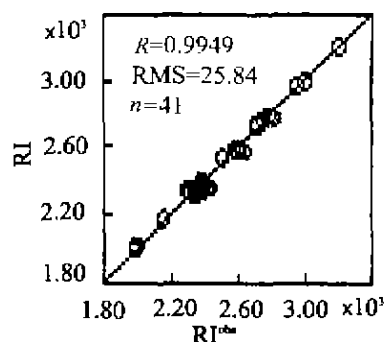


图4 SP-2100固定相色谱柱
上色谱保留值对数变换后的计算值

但本文所有 QSRR 模型均采用三个参数,且这几个参数计算相当简便。而在文献^[6]中多采用四个参数(包括拓扑指数,电子参数以及几何参数等),且都不易获得,有的需经量化或其它复杂的计算。另外该文献对不同色谱柱所采用的参数不同,故其通用性较差,不利于推广应用。因此,本文提出的以基团为基准的距边矢量具有结构选择性高,性质相关性好以及计算简便等优点,可望在定量结构性质/活性/色谱保留相关关系(QSPR/QSAR/QSRR)研究方面获得较广的应用。有关对二噁英分子结构的进一步参数化表征及其定量结构毒性(构毒)关系(QSTR)研究正在深入之中,相应结果将予陆续报导。

参考文献:

- [1] R A HITES, Environmental behavior of chlorinated dioxins and furans[J]. Acc Chem Res, 1990,23:194-201.
- [2] F KARASEK, F ONUSKA. Trace analysis of the dioxins[J]. Anal Chem., 1982,54:309a.
- [3] T T HOLLOWAY, B J FAIRLESS, C E FREIDLINE, et al. Performance of gas chromatographic-matrix isolation-Fourier transform infrared spectrometer[J]. Appl Spectros., 1988,42:359.
- [4] E KOVATS. Polarity method of linear combination of interacting forces[J]. Chimia, 1968,22(12):459-66.
- [5] L L LAMPARSKI, T J NESTRICK. Determination of tetra-, hexa-, hepta- and octachlorodibenzo-P-dioxin isomers in particulate samples at parts per trillion levels[J]. Anal. Chem., 1980,52:2045-54.
- [6] P W O'KEEFE, R. SMITH, C. MEYER, et al. Modification of high-performance liquid chromatographic gas chromatographic procedure for separation of 22 tetrachlorodibenzo-P-dioxin isomers[J]. J. Chromatogr., 1982;242:305-12.
- [7] J R DONNELLY, W D MUNSLOW, R K MITCHUM, et al. Correlation of structure with retention index for chlorinated dibenzo-P-dioxins[J]. J. Chromatogr. 1987;392:51-63.
- [8] T HUMPPI, K HEINOLA. Synthesis and gas chromatographic-mass spectroscopic determination of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and related compounds in the technical chlorophenol formulation Ky-5[J]. J. Chromatogr., 1985,331:410.
- [9] M OEHME, P. KIRSCHNER. Isomer-selective determination of tetrachlorodibenzo-P-dioxins using hydroxyl negative ion chemical ionization mass spectrometry combined with high-resolution gas chromatography[J]. Anal. Chem., 1984,56:2754.
- [10] W A KORFACHER, R K MITCHUM. Relative retention time of 39 polychlorinated dibenzo-P-dioxins using SP2100 fused silica capillary chromatography[J]. J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 1982,5:681.
- [11] KANG J, CAO C, LI Z. On quantitative structure-retention relationship (QSRR) studies for predicting the gas chromatography retention indices of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): quasi-length of carbon chain and pseudo-conjugated surface[J]. J. Chromatogr. 1998,682:361-367.
- [12] R KALISZAN, H. LAMPARCZYK. A relationship between the connectivity indices and retention indices of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. J. Chromatogr. Sci. 1978,16(6):8-246.
- [13] W L ZIELINS, G M JANINI. Utility of high-temperature thermotropic liquid crystals as stationary phases for novel gas-liquid chromatographic separations[J]. J. Chromatogr. 1979,186:237-247.
- [14] H BUDZINSKI, M RADKE, P GARRIGUES, et al. Gas chromatographic retention behavior of alkylated phenanthrenes on a smectic liquid crystalline phase. Application to organic geochemistry[J]. J. Chromatogr. 1992,627:227-229.
- [15] M OLSSON, L C SANDER, S A WISE. Comparison of liquid chromatographic selective for polycyclic aromatic hydrocarbons on cyclodextrin and C18 bonded phases[J]. J. Chromatogr. 1989,477:277-290.
- [16] M D NEEDHAM, P C JURIS. Quantitative structure-retention relationship studies of polychlorinated dibenzodioxins on gas chromatographic stationary phases of varying polarity[J]. Anal Chim Acta, 1992,258:183-198.
- [17] M D NEEDHAM, P C JURIS. Quantitative structure-retention relationship studies of polychlorinated dibenzofurans on gas chromatographic stationary phases of varying polarity[J]. Anal Chim Acta 1992,258:199-218.
- [18] LIU S, CAO C, LI Z. Approach to estimation and prediction for normal boiling points of alkanes based on a molecular distance-edge vector (MDE)[J]. J Chem Inf Comput Sci, 1998,38(3):387-394.
- [19] LIN Z, LIU S, XU H, et al. Estimation and prediction of partition coefficient for polychlorinated biphenyl congeners[J]. Comput Appl Chem, 2000,17(2):189.

- [20] LIN Z. On Structural Parameterization and Property Prediction of Some Representative Organic Compounds [D], Chongqing University; Chongqing, 2000. Chapters 1-8.
- [21] XU H. On Structural Parameterization and Function Prediction of Many Biological Active Compounds [D], Chongqing University; Chongqing, 2001. Chapters 1-6.
- [22] LIU S. On Structural Characterization and Activity Prediction of Representative Pharmaceuticals [D], Chongqing, Chongqing University, 2001. Chapters 1-7.

On Quantitative Structure Retention Relationship (QSRR) Studies

WANG Yuan-qiang, DONG Jian-wen, YE Nan, LI Zhi-liang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract: Chemical structures of polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) congeners are described by a novel modified molecular distance-edge vector (VMDE) called molecular electronegativity distance-edge vector (VMED, μ in short), developed in the authors' laboratory, which consists of the modified MED parameters based on the identical group as a pseudo atom instead of a traditional atom. Then quantitative structure-retention relationships (QSRRs) between the new VMDE parameters and gas chromatographic (GC) retention behavior of PCDDs are generated by multiple linear regression method (MLR) for non-polar, moderately polar, and polar stationary phases. All (QSRRs) models with high correlation ($R > 0.99$) are developed for non-polar columns and moderately polar columns and polar columns (DB-5, SP-2100, SE-54, OV-1701). Then cross validation with leave-one out of procedure (CV) is performed with high correlation. The obtained satisfactory results show that the new μ vector is adapt to characterize chemical structure and to model the gas chromatographic retention behavior of PCDDs on various polar stationary phases.

Key words: molecular distance-edge vector (MDE); polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs); chemical structural parameterization; quantitative structure-retention relationship (QSRR); molecular modeling.

(责任编辑 张小强)

·下期论文摘要预告·

深部储层动力学刍议

吴富强¹, 鲜学福¹, 李后蜀², 周勇²

(1. 重庆大学 资源及环境科学学院, 重庆 400044; 2. 重庆市地质矿产勘查开发总公司, 重庆 400039)

摘要: 随着非线性科学的发展及其在地学中的应用, 人们逐渐认识到深部储层并非是一封闭、孤立的系统, 而是一典型的耗散系统, 其含油气性受深部壳幔结构控制。借助非线性动力学思想, 尝试提出“深部储层动力学”这一全新的概念及它的基本研究内容和解决问题的方法。