

В.И. Богилло

СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА—АКТИВНОСТЬ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЯМИ РАЗДЕЛА ФАЗ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Получены количественные соотношения структура—активность (КССА), позволяющие оценивать коэффициенты распределения замещенных фенолов между почвами и водными растворами на основании содержаний органического углерода и глини в почвах, pH растворов, значений pK_a и коэффициентов распределения фенолов между *n*-октанолом и водой. Найдены также КССА между молярными свободными энергиями этих процессов и дескрипторами фенолов в шкале Абрахама, отражающими их способность к различным типам межмолекулярного взаимодействия.

Многофазные масс-балансовые модели поведения органических загрязнителей в окружающей среде широко используются для оценки содержания загрязнителей и времени их существования в компонентах среды, а также потенциала к их переносу в воздухе и в воде на большие расстояния [1]. Ключевыми параметрами этих моделей служат коэффициенты распределения вещества между компонентами среды, такими, как вода—воздух (K_{WA}), атмосферные аэрозоли—воздух (K_{PA}), почва—воздух (K_{SA}), растительность—воздух (K_{VA}), почва—вода (K_{SW}) и донные отложения—вода (K_{SSW}). Поскольку экспериментальное определение этих коэффициентов в большинстве случаев представляет собой трудоемкое и дорогостоящее исследование, для их расчета широко используются количественные соотношения структура—активность (КССА), связывающие экспериментальные коэффициенты распределения веществ с дескрипторами структуры их молекул. В качестве таких дескрипторов используют экспериментально определенные либо рассчитанные по аддитивным схемам коэффициенты распределения *n*-октанол—воздух (K_{OA}) и *n*-октанол—вода (K_{OW}), [2], сольватохромные дескрипторы шкалы Абрахама [3, 4], топологические и квантово-химические дескрипторы [5,6]. Если для многих процессов распределения загрязнителей между поверхностями компонентов окружающей

среды и воздухом получены одностипные КССА, позволяющие оценивать значения K_{PA} , K_{SA} и K_{VA} с точностью, достаточной для их применения в многофазных моделях [3], то для процессов распределения загрязнителей между почвами или донными осадками и водой такие КССА малочисленны. В особенности это касается таких полярных молекул, как фенолы, которые помимо дисперсионного взаимодействия, доминирующего для слабополярных загрязнителей (ароматические углеводороды, полихлордифенилы—нафталины, полихлордиоксины—фураны [5]), способны к диссоциации при определенных соотношениях между их значениями pK_a и pH растворов, а также к образованию комплексов с водородной связью с полярными группами поверхности почв и донных осадков.

В настоящей работе приведены полученные КССА для распределения замещенных фенолов между почвами и водными растворами при различном содержании органического углерода и глини в почвах и pH растворов, а также КССА для распределения фенолов между почвами, суррогатами поверхностей раздела фаз в окружающей среде и водными растворами, учитывающие способность фенолов к различным типам межмолекулярного взаимодействия с полярными группами поверхности раздела этих фаз.

Известно, что фенолы полностью диссоции-

Т а б л и ц а 1

Результаты регрессионного анализа по уравнению (1) для распределений фенолов между почвами и водными растворами (N — число почв/растворов, R — множественный коэффициент корреляции, a_1 , a_2 , a_3 и a_4 — коэффициенты уравнения)

X в X-АгОН	pK_a	$\log K_{OW}$	N	R	a_1	a_2	a_3	a_4
H	9.8	1.46	15	0.830	-0.80	-0.005	0.11	0.08
3-Cl	9.37	2.40	10	0.996	-0.45	-0.018	0.42	0.019
4-Cl	9.37	2.50	8	0.965	-1.70	0.014	0.27	0.19
2-NO ₂	9.62	3.37	6	0.9998	0.73	0.0068	0.116	-0.17
4-NO ₂	7.85	3.20	11	0.883	0.10	0.02	0.24	-0.16
2,4-Cl ₂	7.21	1.44	12	0.885	-0.02	0.008	0.23	0.01
3,4-Cl ₂	7.15	1.91	9	0.953	-0.90	-0.026	0.25	-0.043
2,4,5-Cl ₃	6.94	3.72	11	0.959	1.30	0.005	0.44	-0.18
2,3,4,6-Cl ₄	5.40	4.45	12	0.990	2.00	-0.021	0.56	-0.32
Cl ₅	4.74	5.05	32	0.885	1.80	-0.018	0.53	-0.20

руют в растворе, если pH раствора выше значения pK_a соединения на 2 единицы. Как правило, адсорбция фенолов возрастает при увеличении pH водного раствора, максимальная адсорбция наблюдается при $pH \approx pK_a$ и затем в диапазоне $pH > pK_a$ она сильно снижается. Это связано со слабой адсорбцией фенолят-анионов на поверхности твердого тела вследствие сильной сольватации этих анионов в растворе.

Можно полагать, что основными факторами, влияющими на коэффициент распределения фенолов между почвой и водой, являются процентное содержание глины ([Cl]), органического углерода ([OC]) в почвах и pH водного раствора (pH). Десятичные логарифмы коэффициентов распределения для 10 фенолов (в $см^3 \cdot г^{-1}$), полученные на почвах различного состава из растворов при разных значениях pH [5] (126 систем), были сопоставлены с этими параметрами в соответствии со следующим линейным уравнением:

$$\log K_{SW} = a_1 + a_2[Cl] + a_3[OC] + a_4pH, \quad (1)$$

где a_2 , a_3 и a_4 — коэффициенты, характеризующие чувствительность $\log K_{SW}$ фенола к изменению содержания глины, органического углерода в почвах и pH водного раствора соответственно, a_1 — постоянная для данного фенола.

Результаты регрессионного анализа по уравнению (1) для распределений фенолов между почвами и водными растворами представлены в табл. 1. Видно, что уравнение (1) удовлетвори-

тельно описывает экспериментальные данные, полученные разными методами и в различных лабораториях [5].

Можно полагать, что знаки и величины коэффициентов в уравнении (1) определяются физико-химическими параметрами фенолов. Такими параметрами их молекул, определяющими способность к диссоциации и к взаимодействию с малополярной органической составляющей почв, являются значение pK_a и десятичный логарифм коэффициента распределения *n*-октанол—вода, $\log K_{OW}$. Кроме этих параметров, в поиске КССА использованы также такие экспериментальные дескрипторы, как мольная рефракция соединения (R_m), логарифм его константы Генри в воде ($\log K_H$) и такие

квантово-химические дескрипторы, как максимальные отрицательный заряд на атоме кислорода ОН-группы (q_{max}^-) и положительный заряд на атоме Н этой группы (q_{max}^+), энергии высшей заполненной (E_{HOMO}) и низшей вакантной орбиталей (E_{LUMO}) (метод AM1). Наилучшие корреляции были получены для коэффициентов уравнения (1) со следующими параметрами:

$$\begin{aligned} a_1 &= 5.2 - 0.64 \cdot pK_a, & N &= 10, & R &= 0.930; \\ a_1 &= -34 + 130 \cdot q_{max}^+, & N &= 10, & R &= 0.863; \\ a_2 &= 0.018 - 0.007 \cdot \log K_{OW}, & N &= 10, & R &= 0.541; \\ a_2 &= 0.02 - 0.005 \cdot \log K_H, & N &= 10, & R &= 0.577; \\ a_3 &= -0.015 + 0.11 \cdot \log K_{OW}, & N &= 10, & R &= 0.858; \\ a_4 &= -0.69 + 0.08 \cdot pK_a, & N &= 10, & R &= 0.878; \\ a_4 &= 4.1 - 15.8 \cdot q_{max}^+, & N &= 10, & R &= 0.837. \end{aligned}$$

Из этих соотношений следует, что коэффициент a_4 , характеризующий чувствительность $\log K_{SW}$ к изменению pH раствора, снижается при уменьшении pK_a фенолов и при $pK_a < 8.6$ становится отрицательным. Так как величины pK_a фенолов линейно снижаются при возрастании положительного заряда на протоне их гидроксильной группы ($pK_a = 63.5 - 209.5 \cdot q_{max}^+$, $N=10$, $R=0.955$), то наблюдается также снижение a_4 с ростом q_{max}^+ . Коэффициент a_3 , определяющий чувствительность $\log K_{SW}$ к изменению содержания органического углерода в почвах, растет с увеличением $\log K_{OW}$, то есть степени гидрофобности моле-

кулы фенола. Увеличение этого параметра приводит также к снижению коэффициента a_2 , характеризующего чувствительность $\log K_{SSW}$ к изменению содержания глин в почве, которые являются ее гидрофильными компонентами. Достаточно высокий коэффициент корреляции наблюдается для соотношения между свободным членом уравнения (1) (a_1) и значением pK_a фенолов, или теоретическим дескриптором, $q_{max}^+ : a_1$ возрастает при увеличении q_{max}^+ . Возможным объяснением этой зависимости является вклад образования комплексов с водородной связью между ОН-группами фенолов и протоноакцепторными центрами поверхности органической и минеральной компонент почв в величину $\log K_{SSW}$. Если протоноакцепторная способность полярных групп различных почв близка, то этот вклад будет возрастать при увеличении протонодонорной способности фенолов, что и приводит к наблюдаемой зависимости.

Приведенные КССА позволяют на основании параметров конкретной почвы (содержание органического углерода и глин), pH водного раствора и физико-химических параметров фенолов оценивать их коэффициенты распределения между почвой и раствором, необходимые для масс-балансовых моделей их поведения в окружающей среде. Например, расчет $\log K_{SSW}$ для распределений 2,4,6-Cl₃C₆H₂OH, не включенного в приведенные соотношения, между почвами следующего состава: [Cl] = 0.5, 9.2 и 10.1 %, [OC] = 0.2, 2.2 и 3.7 % и растворами с pH 5.6, 7.4 и 4.2 дает значения 0.26, 0.61 и 1.81 см³·г⁻¹, тогда как экспериментальные величины $\log K_{SSW}$ для этих распределений согласно [5] равны 0.05, 0.30 и 1.86 см³·г⁻¹ соответственно.

В отличие от рассмотренных выше распределений почва—вода, коэффициенты распределения фенолов в системе донные осадения—вода ($\log K_{SSW}$) определены лишь в немногих работах [5], причем минеральный состав осадений в них не приводится. Расчет $\log K_{SSW}$ по приведенным выше соотношениям для распределений фенола, 2-хлор- и 2,4-дихлорфенолов между озерными осадениями с [OC] = 10.2 % и растворами с pH 6.3 дает заниженные значения — 1.1, 2.0 и 1.4 см³·г⁻¹, тогда как экспериментальные величины для этих фенолов равны 2.5, 2.7 и 2.6 см³·г⁻¹ [5]. Эта разница между экспериментальными и рассчитанными величинами $\log K_{SSW}$ возрастает по мере снижения содержания органического углерода в осадениях и достигает 1.8—2.3 при [OC] = 0.7 %. Возможной причиной наблюдаемых

отрицательных отклонений расчетных значений $\log K_{SSW}$ от экспериментальных является высокое содержание в донных отложениях частиц керогена и сажевого углерода [7], эффективно сорбирующих фенолы из растворов. Между экспериментальными ($\log K_{SSW}$) и рассчитанными ($\log K_{SSW(\text{расч})}$) величинами найдена следующая тенденция:

$$\log K_{SSW} = 1.7 + 0.5 \cdot \log K_{SSW(\text{расч})}; \quad N=10; \\ R=0.516.$$

Альтернативой используемых в приведенных выше КССА дескрипторов $\log K_{OW}$ и pK_a для молекул фенолов являются их параметры в шкале Абрахама, отражающие способность вещества к различным типам межмолекулярного взаимодействия в растворе и на поверхности [3, 4]. КССА для изменения мольной свободной энергии неонизированного вещества в процессе распределения между фазами i и j (ΔG_{ij}), включающее эти дескрипторы, может быть записано как

$$-\Delta G_{ij} = r \cdot R_2 + s \cdot \pi_2^H + a \cdot \Sigma \alpha_2^H + b \cdot \Sigma \beta_2^H + \\ + v \cdot V_X + c, \quad (2)$$

где R_2 — избыточная мольная рефракция соединения; π_2^H — его биполярность/поляризуемость; $\Sigma \alpha_2^H$ и $\Sigma \beta_2^H$ — его эффективные кислотность и основность в водородной связи; V_X — его характеристический объем Мак-Гована; r, s, a, b и v — коэффициенты, отражающие чувствительность данного распределения к вариации соответствующих дескрипторов структуры соединения; c — постоянная для данного типа распределения. Уравнение (2) включает вклады соответствующих дисперсионного (r, v), индукционного и диполь-дипольного взаимодействий (s), образования водородной связи соединения с компонентами фаз (a, b) и образования полости в фазе, соответствующей объему растворяемого вещества (v), в свободную энергию процесса, тогда как постоянная c зависит от выбора стандартного состояния процесса и от единиц измерения коэффициента распределения.

С другой стороны, при использовании решеточной модели равновесной адсорбции вещества (a) из его раствора в растворителе (b) на поверхности адсорбента (c), предложенной в [8] и модифицированной в [4], уравнение для ΔG_{ij} можно записать в терминах свободных энергий равновесных стадий, входящих в термодинамический цикл адсорбции как

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уравнения (2) для процессов распределения фенолов и других органических соединений между различными фазами

Процесс	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>c</i>	<i>N</i>	<i>R</i>
Почва— <i>W</i> [9]	2.6	0.8	-2.4	-5.2	6.5	-7.4	28 (6 ^a)	0.954
ODSi— <i>W</i> [9]	2.7	-7.1	-2.2	-20.1	23.7	-1.4	35 (6 ^a)	0.995
CNPrSi— <i>W</i> [9]	2.0	-1.0	-0.6	-10.7	16.7	-10.4	35 (6 ^a)	0.990
PhSi— <i>W</i> [9]	0.9	-2.7	-1.7	-12.2	16.7	-4.1	35 (6 ^a)	0.994
Почва— <i>W</i> [10]	-3.5	-0.2	-3.5	-12.8	20.9	2.9	18 ^a	0.899
Почва— <i>W</i> [11]	15.1	-2.9	-1.2	-4.6	-1.7	3.0	13 ^a	0.956
Почва— <i>W</i> [10]	4.3	0	-1.8	-13.2	12.1	1.2	131	0.977
Почва— <i>W</i> [11]	6.5	0	-4.0	-9.3	3.7	1.2	28	0.964
SiO ₂ ^b — <i>W</i> [4]	0.8	0.4	-0.5	0.1	2.0	-2.6	13a	0.864
SiO ₂ ^r — <i>W</i> [12]	5.2	2.8	-3.4	-4.4	3.5	-4.8	12 (6a)	0.785
AlkSiO ₂ ^d — <i>W</i> [12]	3.3	-2.7	-3.7	-5.1	0.4	-0.6	18 (2a)	0.930
<i>W</i> — <i>A</i> [13]	3.2	15.4	20.5	18.2	-2.6	-5.1	31 ^a	0.989
<i>W</i> — <i>A</i> [13]	3.4	14.8	22.1	28.1	-5.0	-5.8	408	0.997
<i>O</i> — <i>W</i> [14]	3.3	-6.1	0.2	-20.1	22.1	0.5	613	0.997
<i>P</i> — <i>W</i> [15]	3.5	-2.4	-3.0	-23.8	22.7	-2.4	62	0.981
<i>O</i> — <i>A</i> [16]	-1.2	3.3	20.7	4.1	5.56	-0.7	156	0.997
Почва— <i>A</i> [10]	3.8	13.9	19.7	14.9	2.16	-2.7	69	0.991
<i>AW</i> — <i>A</i> [17]	—	—	19.8	28.1	3.5 ^b	-46.6	60	0.965
SiO ₂ ^e — <i>A</i> [18]	—	—	17.6	29.8	5.0 ^b	-46.6	45	0.927

П р и м е ч а н и е. *N* — число соединений, *R* — множественный коэффициент корреляции; *W* — вода, *O* — *n*-октанол, *P* — растительность, *A* — воздух, *AW* — поверхность раздела вода—воздух; ODSi, CNPrSi и PhSi — силикагель Hypersil с привитыми октадецильными, цианпропильными и фенильными группами, соответственно; ^a фенолы, в остальных случаях — все полярные и неполярные органические соединения; ^b вместо молярных объемов Мак-Гована (*V_X*) в уравнении (2) использованы логарифмы коэффициента распределения вещества между *n*-гексадеканом и воздухом ($\log L^{16}$); ^b силикагель Silasorb 600, ^r силикагель КСС-4, ^d силанизированный силикагель, ^e кварц при относительной влажности воздуха 45 %.

$$-\Delta G_A^{b/a/c} = (1 - \alpha_b) \frac{V_X^a}{V_X^b} (\Delta G_A^{b/c} + \gamma') + \Delta G_S^{a/b} - \alpha_b \Delta G_A^{a/b} - (1 - \alpha_b) \Delta G_A^{a/c} + \gamma'', \quad (3)$$

где α_b — доля поверхности адсорбента, заполненная пленкой молекул растворителя; V_X^a/V_X^b — отношение молярных характеристических объемов Мак-Гована вещества и растворителя; $\Delta G_A^{b/a/c}$ — молярная свободная энергия адсорбции вещества из раствора; $\Delta G_A^{b/c}$ — молярная свободная энергия адсорбции растворителя из газовой фазы на поверхности адсорбента; $\Delta G_S^{a/b}$ — молярная свободная энергия растворения вещества

в растворителе; $\Delta G_A^{a/b}$ — молярная свободная энергия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности пленки растворителя; $\Delta G_A^{a/c}$ — молярная свободная энергия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности адсорбента; γ' и γ'' — постоянные, учитывающие разницу в стандартных состояниях процессов адсорбции, растворения и в единицах измерения констант равновесия этих процессов.

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (2), рассчитанные для распределений фенолов и других органических соединений между почвами, растительностью, суррогатами их составляющих и водой. В ней также для сравнения представлены параметры этого уравнения для распределений органических соединений между водой, *n*-октанолом, поверхностями воды, почвы, влажного кварца и воздухом. Видно, что уравнение (2) удовлетворительно описывает все указанные процессы распределения. Как правило, коэффициенты корреляции для этих КССА значительно выше (на 0.1—0.2), чем найденные для КССА между ΔG_{ij} и дескрипторами $\log K_{OW}$ или $\log K_{OA}$. Причиной этого, как следует из данных табл. 2, может быть значительное отличие коэффициентов в КССА для процессов распределения органических веществ между поверхностями раздела фаз в окружающей среде и водой или воздухом по сравнению с распределениями *n*-октанол—вода и *n*-октанол—воздух.

Уравнение (3) позволяет объяснить полученные для процессов распределения почва—*W* отрицательные коэффициенты *a*, *b* и положительные коэффициенты *v* в КССА. Из сравнения этих коэффициентов в КССА для процессов распределения в системах *W*—*A*, *AW*—*A*, SiO₂—*A* и почва—*A* в соответствии с уравнением (3) следует, что коэффициент *a* (относительная основность групп фазы) может изменяться для распределений почва—*W* в пределах $-2 \div -4$, тогда как коэффициент *a* (относительная кислотность групп фазы) может варьироваться в пределах $+1 \div -13$. Приведенные значения этих коэффициентов в

КССА распределений почва— W лежат в указанных пределах. Минимальную про- тонодонорную способность проявляют полярные группы растительности, тогда как протоноакцепторная способность этих групп и групп почв близка. Высокие положительные значения коэффициентов ν в КССА этих распределений объясняются суммированием соответствующих положительных коэффициентов для распределений $W—A$, $AW—A$, $SiO_2—A$ или почва— A . Судя по положительным значениям коэффициентов r , группы почв имеют более высокую поляризуемость по сравнению с водой, тогда как вклад диполь-дипольного взаимодействия, характеризующего коэффициентом s , в величину $\Delta G_A^{b/a/c}$ этих процессов незначителен.

Из данных табл. 2 также следует, что наиболее приемлемыми суррогатами поверхности почв могут служить кремнеземы, в том числе модифицированные фенильными группами, тогда как в случае n -октанола коэффициенты уравнения (2) сильно отличаются от полученных для почв различного состава. Найденные КССА позволяют на основании параметров уравнения (2) оценивать коэффициенты распределения фенолов и других органических загрязнителей между поверхностью почв, других фаз в окружающей среде и водой и затем использовать их в масс-балансовых моделях поведения загрязнителей в окружающей среде.

РЕЗЮМЕ. Отримано кількісні співвідношення структура—активність (КССА), які дозволяють оцінювати коефіцієнти розподілу заміщених фенолів між ґрунтами та водними розчинами на підставі кількостей органічного вуглецю та глини в ґрунтах, рН розчинів, значень pK_a та коефіцієнтів розподілу фенолів між n -октанолом та водою. Знайдено також КССА між мольними вільними енергіями цих процесів та дескрипторами фенолів у шкалі Абрахама, що відображують їх здатність до різних типів міжмолекулярної взаємодії.

SUMMARY. Quantitative structure—activity relationships (QSARs) have been obtained to estimate partition coefficients for substituted phenols between soils

and the aqueous solutions on basis of organic carbon and clays contents, pH of the solutions, values of pK_a for phenols and their partition coefficients between n -octanol and water. The QSARs have been determined as well between molar free energies for these processes and phenols descriptors in Abraham's scale, which characterize their ability to different types of intermolecular interaction.

1. Богилло В.И., Базилевская М.С. // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. -2003. -№ 4. -С. 76—88.
2. Sabljic A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens J. // *Chemosphere*. -1995. -**31**, № 11—12. -P. 4489—4514.
3. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. // *Role of interfaces in environmental protection* / Ed. S. Barany. -NATO Sci. Ser. IV/24. -Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. -P. 153—160.
4. Богилло В.И., Громовой Т.Ю. // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 3. -С. 42—47.
5. Site A.D. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. -2001. -**30**, № 1. -P. 187—439.
6. Богилло В. И., Ткаченко Е.Ю., Базилевская М.С. // *Сб. "Планета без стійких органічних забруднювачів"*. -Киев: Обрії, 2005. -С. 152—160.
7. Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J. // *Appl. Geochem.* -2003. -**18**. -P. 955—972.
8. Snyder L.R., Kirkland J.J. *Introduction to modern liquid chromatography*. -New York: John Wiley and Sons, Inc., 1979.
9. Guo R., Liang X., Chen J. et al. // *Anal. Chem.* -2002. -**74**. -P. 655—660.
10. Poole K., Poole C.F. // *J. Chromatogr. A*. -1999. -**845**. -P. 381—400.
11. Muller M., Kordel W. // *Chemosphere*. -1996. -**28**. -P. 2493—2499.
12. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. *Молекулярные основы адсорбционной хроматографии*. -М.: Химия, 1986.
13. Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. -1994. -P. 1777—1791.
14. Abraham M.H., Weathersby P.K. // *J. Pharm. Sci.* -1994. -**83**, № 10. -P. 1450—1456.
15. Platts J.A., Abraham M.H. // *Environ. Sci. Technol.* -2000. -**34**, № 2. -P. 318—323.
16. Abraham M.H., Le J., Acree W.E. Jr. et al. // *Chemosphere*. -2001. -**44**. -P. 855—863.
17. Roth C.M., Goss K.-U., Schwarzenbach R.P. // *J. Colloid. Interface Sci.* -2002. -**252**. -P. 21—30.
18. Goss K.-U., Schwarzenbach R.P. // *J. Colloid. Interface Sci.* -2002. -**252**. -P. 31—41.