

基于分子表面静电势参数分析溶剂的极性性质*

邹建卫**，商志才，俞庆森

(浙江大学化学系，杭州 310027)

摘要：用理论计算导出的分子表面静电势参数 Π 和 σ_{tot}^2 对一系列溶剂的五种极性指标 E_T^N 、 π^* 、 P_y 、 SPP 和 S' 进行了相关分析，与 Catalan 的理论热力学分析结果进行了比较。结果显示： S' 是一个适用性很好的溶剂极性参数，而质子性溶剂的 E_T^N 值、芳香化合物和多卤代化合物的 π^* 值和 SPP 值则存在着一定的非极性因素。

关键词：静电势；极性；从头算

中图分类号：0613.61 **文献标识码：**A

1 引言

溶剂是许多理化现象发生的场所，其性质往往对体系的物理化学行为产生强烈的影响，因此对溶剂的性质进行客观而又准确的描述对于化学家们预测给定溶剂下体系的理化行为有着重要的意义。根据溶质-溶剂相互作用的本质，可将溶剂的性质分为酸性、碱性和极性，其中以极性的描述最为困难，也是长期以来化学家们一直关注的研究课题^[1-4]。目前，通常是采用溶剂化显色参数方法来进行，该方法通过选取一种或几种具有光谱活性，同时其光谱性质又具有很强溶剂依赖性的化合物作为“探针溶质”，然后对比“探针溶质”在不同溶剂中的光谱性质来获取溶剂的极性指标。较为成功的有 Reichardt 等的 $E_T(30)$ 参数(标准化后称为 E_T^N)^[2]，Kamlet 和 Abraham 等的 π^* 参数^[3]，以及近年来由 Catalan 等建立的 SPP ^[4] 参数等等。最近，Catalan 用 Matyushov 等根据溶液热力学理论导出的结果对各种溶剂化显色极性指标进行了分析^[5]，但其理论基础^[6]是建立在分子层次上的，为了对溶剂化显色参数方法获取的各种经验性极性指标进行更全面合理的评价，本文用基于分子静电势导出的理论参数(电子水平)对目前应用较为广泛的四种溶剂化显色极性指标 E_T^N 、 π^* 、 P_y 和 SPP 以及 S' (在溶剂化显色方法基础上再进行统计处理而获得的一种极性指标)进行了分析，并与 Catalan 的分析结果进行了比较。

2 计算细节

首先，用 Hyperchem 4.5 软件包构建并优化(分子力学 MM⁺ 力场)各溶剂分子的初始几何，接着用 Gaussian 98 程序在 HF/6-31G* 水平上对各溶剂分子的结构进行了优化，并在优化几何上进行了分子静电势的计算。静电势的计算采用格点法，立方格精度控制选项设定为 $\text{cube} = 100$ ，这样对每个分子而言，可获得近 100^3 个点的静电势，然后在此基础上对这些点的静

* 国家自然科学基金资助项目(29633020)。

** 通讯联系人，Email: jwzou@css.zju.edu.cn

收稿日期：2000-03-31；修回日期：2000-12-08。

电势进行统计计算,得到了两个分子表面(即0.001 a. u. 电子密度套封的曲面)静电势参数 Π 和 σ_{tot}^2 。其定义^[7]如下:

$$\Pi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |V(r_i) - \overline{V_s}| \quad (1)$$

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m |V^+(r_i) - \overline{V_s^+}|^2 + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m |V^-(r_i) - \overline{V_s^-}|^2 \quad (2)$$

式中 $V(r_i)$ 为分子表面上点 r_i 处的静电势; $V^+(r_i)$ 和 $V^-(r_i)$ 分别为分子表面上正的静电势和负的静电势; $\overline{V_s}$ 为分子表面的平均静电势; $\overline{V_s^+}$ 和 $\overline{V_s^-}$ 分别为分子表面正静电势和负静电势的平均值。最后,用统计软件包 STATISTICA 5.0 中的多元线性回归分析程序建立起分子表面静电势参数与各种溶剂化显色极性指标之间的相关关系。

3 结果与讨论

59 种溶剂的溶剂化显色极性指标 E_T^N 、 π^* 、 P_y 、 SPP 和 S' 值及计算的 Π 和 σ_{tot}^2 值见表 1。

表 1 59 种溶剂的溶剂化显色极性参数值和计算的 Π 和 σ_{tot}^2 值
Table 1 Empirical solvent polarity scales and computed Π and σ_{tot}^2 values for 59 solvents

No.	Solvent	E_T^N	π^*	P_y	S'	SPP	Π/eV	σ_{tot}^2/eV^2
1	n-pentane	0.009	-0.08		0.57	0.507	0.096	0.006
2	n-hexane	0.009	-0.08	0.58	0.68	0.519	0.096	0.006
3	n-heptane	0.012	-0.02		0.79	0.526	0.095	0.006
4	n-octane	0.012	0.01			0.542	0.093	0.006
5	n-nonane	0.009			0.90	0.552	0.092	0.006
6	n-decane	0.009	0.03		0.90	0.562	0.091	0.006
7	n-undecane					0.563	0.091	0.006
8	n-dodecane	0.012		0.59		0.571	0.089	0.006
9	cyclohexane	0.006	0.00	0.58	1.11	0.557	0.086	0.006
10	benzene	0.111	0.59	1.05	1.73	0.667	0.359	0.092
11	toluene	0.099	0.54	1.04	1.66	0.655	0.320	0.091
12	m-xylene		0.47	1.01		0.616	0.296	0.093
13	p-xylene	0.074	0.43	0.95		0.617	0.290	0.101
14	fluorobenzene	0.194	0.62			0.769	0.400	0.106
15	chlorobenzene	0.188	0.71	1.08	2.07	0.824	0.421	0.094
16	bromobenzene	0.182	0.79	1.07		0.824	0.408	0.092
17	nitrobenzene	0.324	1.01		2.61	1.009	0.583	0.398
18	benzonitrile	0.333	0.90		2.63	0.960	0.584	0.447
19	pyridine	0.302	0.87	1.42	2.44	0.922	0.467	0.250
20	CCl_4	0.052	0.28		1.49	0.632	0.147	0.034
21	$CHCl_3$	0.259	0.58	1.25	1.74	0.786	0.352	0.229
22	CH_2Cl_2	0.309	0.82	1.35	2.08	0.876	0.519	0.223
23	1,1-DCE	0.269					0.464	0.136

续表 1

No.	Solvent	E_T^b	π^*	Py	S'	SPP	H/ϵ_V	σ_{ind}^2/eV^2
24	1,2 - DCE	0.327	0.81	1.46		0.890	0.468	0.110
25	1,1,2,2 - TCE	0.269	0.95			0.887	0.383	0.191
26	acetone	0.355	0.71	1.64	2.58	0.881	0.508	0.419
27	2 - butanone	0.327	0.67	1.58	2.51	0.881	0.440	0.443
28	2 - pentanone	0.321		1.50		0.883	0.398	0.425
29	2 - hexanone	0.290				0.884	0.370	0.455
30	cyclohexanone	0.281	0.76	1.47	2.35	0.874	0.362	0.425
31	HCOOEt	0.315	0.61			0.812	0.475	0.325
32	MeOAc	0.287	0.60	1.48	2.35	0.785	0.484	0.336
33	EtOAc	0.228	0.55	1.37	2.15	0.795	0.405	0.338
34	PrOAc	0.210				0.782	0.391	0.337
35	BuOAc	0.241	0.46	1.35		0.784	0.341	0.362
36	acetonitrile	0.460	0.75	1.79	3.00	0.895	0.869	0.302
37	propionitrile	0.401	0.71	1.68	2.80	0.875	0.715	0.322
38	nitromethane	0.481	0.85		3.07	0.907	0.957	0.251
39	nitroethane	0.398	0.82		2.78	0.894	0.753	0.234
40	Et ₃ N	0.043	0.14		1.43	0.617	0.174	0.101
41	diethyl ether	0.117	0.27	1.02	1.73	0.694	0.236	0.181
42	THF	0.207	0.58	1.35	2.08	0.838	0.292	0.307
43	HMPA	0.315	0.87		2.52	0.932	0.448	0.660
44	DMF	0.404	0.88	1.81	2.80	0.954	0.581	0.639
45	DMA	0.401	0.88	1.79	2.70	0.970	0.557	0.611
46	DMP	0.355	0.92		2.62	0.970	0.518	0.588
47	PC	0.491	0.83		3.13	0.930	0.809	0.431
48	DMSO	0.444	1.00	1.95	3.00	1.000	0.710	0.799
49	H ₂ O	1.000	1.09	1.87	3.53	0.962	1.135	0.627
50	methanol	0.762	0.60	1.35	2.87	0.857	0.589	0.500
51	ethanol	0.654	0.54	1.18	2.80	0.853	0.411	0.412
52	1 - propanol	0.617	0.52	1.09	2.68	0.847	0.372	0.426
53	1 - butanol	0.602	0.47	1.06	2.74	0.837	0.324	0.423
54	1 - pentanol	0.568	0.44	1.02		0.817	0.295	0.368
55	1 - hexanol	0.559	0.41			0.810	0.253	0.321
56	2 - propanol	0.546	0.48	1.09	2.66	0.848	0.392	0.423
57	i - butanol	0.552		1.02		0.832	0.336	0.310
58	2 - butanol	0.506		1.03		0.842	0.335	0.323
59	tert - butyl alcohol	0.389	0.41		2.46	0.829	0.337	0.417

除碘苯由于碘原子缺乏计算基组(6-31G*)外,其余溶剂都与 Catalan 进行理论热力学分析时所选用的溶剂相同。

近年来, Murray 等提出了一套基于分子静电势的理论参数^[7-9],大量用于与溶质-溶剂相互作用相关的构效关系研究中,结果非常令人满意。 Π 和 σ_{tot}^2 是其中用来描述分子极性的两个参数,从其定义,前者体现了一个分子表面静电势的离散程度,离散度越大,意味着该分子的电荷分布越不均匀,极性也就越大,因而参数 Π 可看成是局部极性;后者将分子表面静电势分成正负两部分来考虑,可视作是对前者的补充, Murray 等把该参数理解为一个分子与其它分子产生静电相互作用的趋势。与传统的反映分子极性性质的参数 μ (偶极矩)相比,分子表面静电势参数具有明显的优越性,尤其对于偶极矩为0的非极性分子,不同的分子可表现出不同的 Π 和 σ_{tot}^2 值。从理论上讲,不同溶剂中表现出来的不同溶剂化显色值,本质上也是由体系中“探针溶质”与溶剂分子间的相互作用所决定的,因此我们可以用 Π 和 σ_{tot}^2 来对各种溶剂化显色极性性质进行考察。

3.1 E_T^N

E_T^N 是早期由 Reichardt 等用2,6-二苯基-4-(2,4,6-三苯基-1-吡啶鎓基)氧化苯作“探针溶质”建立并发展起来的一类溶剂化显色极性指标^[1,2]。用理论计算所得 Π 和 σ_{tot}^2 值对57种溶剂的 E_T^N 值进行多元线性回归分析,得到了如下相关方程:

$$E_T^N = 0.3719\Pi + 0.5252\sigma_{\text{tot}}^2 + 0.0019 \quad (3)$$

$$(N = 57, R = 0.780, Sd = 0.1327, F = 44.804)$$

比较实测值与相关方程(3)的预测结果,我们发现,质子性溶剂(醇类和水)存在较大的偏差,删除这些样本进行回归,相关结果为:

$$E_T^N = 0.5028\Pi + 0.2320\sigma_{\text{tot}}^2 - 0.0310 \quad (4)$$

$$(N = 46, R = 0.973, Sd = 0.0351, F = 381.970)$$

与方程(3)比,方程(4)的相关性得到了很明显的改善,表明溶剂化显色指标 E_T^N 不适于描述质子性溶剂的极性性质,这一结果与 Catalan 用理论热力学方法分析所获得的结论^[5]是一致的,也与实验上发现醇类溶剂的 E_T^N 值实际上反映的是其氢键酸性这一事实^[10]完全吻合。

3.2 π^*

参数 π^* 是 Kamlet 和 Abraham 等根据7种主“探针溶质”以及约40种辅助“探针溶质”的溶剂化显色行为而获取的^[3]。通过对50种溶剂的 π^* 值与其分子表面静电势参数进行回归处理,我们建立了如下的相关方程:

$$\pi^* = 0.8762\Pi + 0.3925\sigma_{\text{tot}}^2 + 0.0934 \quad (5)$$

$$(N = 50, R = 0.841, Sd = 0.1677, F = 56.997)$$

其中,多卤代化合物和芳香类化合物的预测值与实测值存在着较大的偏差,删除后再进行回归分析,我们得到:

$$\pi^* = 0.6639\Pi + 0.8488\sigma_{\text{tot}}^2 - 0.0481 \quad (6)$$

$$(N = 35, R = 0.964, Sd = 0.0891, F = 213.340)$$

方程(6)显示出很好的相关性,预示着溶剂化显色指标 π^* 对多卤代化合物和芳香类化合物而言,有着很大的非极性因素(“探针溶质”与溶剂分子间可能存在电荷转移相互作用),与 Catalan 用理论热力学方法分析得到的结论完全相同。

3.3 Py

Dong 等通过研究苊在一系列溶剂中的荧光行为^[11],获得了溶剂化显色指标 P_y ,对 36 种溶剂的 P_y 值与分子表面静电势参数进行回归分析,得到如下关系式:

$$P_y = 1.0436\Pi + 0.7059\sigma_{\text{tot}}^2 + 0.6154 \quad (7)$$

$$(N = 36, R = 0.895, Sd = 0.1633, F = 66.168)$$

质子性溶剂的预测值与实测值存在较大的偏差,剔除后的回归结果为:

$$P_y = 1.1313\Pi + 0.9660\sigma_{\text{tot}}^2 + 0.5791 \quad (8)$$

$$(N = 27, R = 0.972, Sd = 0.0923, F = 206.130)$$

两相关方程对比,后者的相关性较前者有较大改善, Catalan 认为 P_y 值有明显的非极性特征,但从其“探针溶质”的分子结构看,苊(属芳香烃)与醇分子之间不应该存在很强的非特异性相互作用,而且对一系列醇类溶剂的溶剂化显色极性进行研究^[12]发现,该类溶剂的 P_y 值与分子表面静电势参数 Π 之间存在着很好的相关关系。我们推测这可能是醇类溶剂自身的缔合作用对苊的荧光行为有一定影响所致,对此尚有待于进一步的确证。

3.4 SPP

参数 SPP 是最近由 Catalan 等^[4]用化合物 2-(*N,N*-二甲基氨基)-7-硝基苊和 2-氟-7-硝基苊作“探针溶质”而获得的一种溶剂化显色指标,他们认为该参数是目前描述溶剂极性最为合理的参数。用计算获得的分子表面静电势参数对其进行回归分析,得到如下相关关系式:

$$SPP = 0.2754\Pi + 0.3952\sigma_{\text{tot}}^2 + 0.5700 \quad (9)$$

$$(N = 58, R = 0.901, Sd = 0.0625, F = 119.050)$$

与前面三个未删除样本的溶剂化显色极性指标与分子表面静电势参数之间建立的相关方程(3)、(5)和(7)比较,方程(9)的相关性最好,包含的样本数也最多,因此相对而言,用 SPP 参数来描述溶剂的极性性质也最为合理,与 Catalan 的观点一致。但观察回归方程的预测值与实测值,我们发现,多卤代化合物和芳香类化合物有偏差稍大,删除后再进行回归分析,有:

$$SPP = 0.1953\Pi + 0.4929\sigma_{\text{tot}}^2 + 0.5540 \quad (10)$$

$$(N = 43, R = 0.958, Sd = 0.043, F = 223.750)$$

与方程(9)对比,相关性有一定的提高,说明溶剂化显色极性指标 SPP 中亦包含有一定的非极性因素,而这点在 Catalan 的理论热力学分析中并未明确指出。

3.5 S'

S' 本身并非一种溶剂化显色指标,它是 Drago 等通过对被测溶剂化显色性质在排除“探针溶质”与溶剂间的特异性相互作用基础上^[13],用最小二乘法拟合而建立起来的。对 40 种溶剂的 S' 值同其分子表面静电势参数进行回归分析,得到如下相关方程:

$$S' = 1.7467\Pi + 1.6325\sigma_{\text{tot}}^2 + 0.9357 \quad (11)$$

$$(N = 40, R = 0.942, Sd = 0.2588, F = 147.000)$$

在未剔除任何样本的情况下, S' 与 Π 和 σ_{tot}^2 之间建立起很好的相关方程,表明用 S' 来表征各种溶剂的极性性质是合理的。Catalan 的分析则认为该参数不适于描述质子性溶剂的极性,由于 S' 值的获取是建立在排除了非极性因素(溶质-溶剂特异性相互作用)基础上,因此我们的分析结果应更具合理性。

4 结论

通过上述基于分子表面静电势参数对各种溶剂极性指标的分析,我们得到了与 Catalan 用理论热力学方法分析基本一致的结论。这不但让我们增进了对各种溶剂化显色指标适用性的

认识,从而避免在应用溶剂化显色指标解释极性对体系理化性质影响时可能产生的错误,同时也进一步表明用分子表面静电势参数 Π 和 σ_{tot}^2 来表征溶剂的极性性质是切实可行的。

参 考 文 献

- [1] Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim, 1988
- [2] Reichardt C. *Chem. Rev.*, 1994, **94**: 2319
- [3] Kamlet M J, Abboud J L M, Abraham M H, et al. *J. Org. Chem.*, 1983, **48**: 2877
- [4] Catalan J, Lopez V, Perez P, et al. *Liebigs Ann. Chem.*, 1995, **2**: 241
- [5] Catalan J. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**: 8231
- [6] Matyushov D V, Schmid R, Landansyi B M. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 1035
- [7] Hagelin H, Murray J S, Brinck T, et al. *Can. J. Chem.*, 1997, **73**: 483
- [8] Murray J S, Brinck T, Lane P, et al. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1994, **307**: 55
- [9] Brinck T, Murray J S, Politzer P. *Mol. Phys.*, 1992, **76**: 609
- [10] Catalan J, Perez P, Elguero J, et al. *Chem. Ber.*, 1993, **126**: 2445
- [11] Dong D C, Winnik M A. *Can. J. Chem.*, 1984, **62**: 2560
- [12] Zou Jianwei (邹建卫), Yu Qingsen (俞庆森), Shang Zhicai (商志才). *Acta Chimia Sinica* (化学学报), **58**: 1247
- [13] Drago R S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1992, **2**: 1827

Theoretical Analyses of Solvent Polarity Scales Using Molecular Surface Electrostatic Potentials*

Zou Jianwei**, Shang Zhicai, Yu Qingsen

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract ab initio calculations for a group of 59 solvent molecules have been performed at HF/6-31G* level, linear correlation of five polarity scales E_T^N , π^* , P_y , SPP and S' of these solvents to electrostatic potential quantities calculated on molecular surface, Π and σ_{tot}^2 , have been established by using multiple regression. Comparisons have also been made between present analyses and those ones derived from correlation the polarity scales to the theoretical thermodynamic results. It follows that S' should be a good global solvent polarity scale, E_T^N is not appropriate to be used to describe the polarity of protic solvents, while π^* and SPP are not good polarity descriptors for the aromatic and polychlorinated solvents.

Key words Molecular electrostatic potential, Polarity, ab initio calculation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29633020).

** To whom correspondence should be addressed, Email address: jwzou@css.zju.edu.cn