

2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英光解行为的量子化学

杨曦^{①②} 余刚^① 王连生^②

①清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; ②南京大学环境学院, 南京 210093. E-mail: yangxi@tsinghua.edu.cn

摘要 应用半经验量子化学计算方法, 分析了 2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英(2,3,7,8-TCDD)及其降解产物光激发后的电子跃迁类型, 发现其紫外吸收图谱和阳光光谱有明显的重叠, 光解是该类污染物的重要降解途径. 通过计算 2,3,7,8-TCDD 及其光解产物光激发后化学键强度的变化和氢原子自由基反应描述符 f_R 的数值, 发现 UV-A 和 UV-B 辐射下反应以断裂 C—O 键为主, 而 UV-C 辐射下脱氯产物增多; 2,3,7,8-TCDD 逐级光解脱氯生成三氯、二氯、一氯取代的异构体, 并最终生成二苯并二噁英; 两个苯环上氯取代较多的一边更容易脱氯. 2,3,7,8-TCDD 及其脱氯产物也可以断裂 C—O 键, 生成氯和羟基取代的二苯醚化合物, 通过重排和进一步光解还可以生成氯取代联苯酚、苯酚以及多氯代二苯并呋喃.

关键词 二噁英 光解 分子轨道理论 量子化学

多氯代二苯并-对-二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)通常简称为二噁英(dioxins). 包括二噁英在内的持久性有机污染物(POPs)近年来引起了各国政府和科学界的极大关注^{[1][11]}. 在二噁英可能的 210 种异构体中, 已有 17 种被认为对人类健康有巨大的危害. 初步研究结果表明二噁英不仅对人类有致癌性, 还可能具有内分泌干扰作用. 其中, 2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英(2,3,7,8-TCDD)在目前已知化合物中毒性最大.

二噁英在自然界条件下很难发生化学降解和生物降解; 由于二噁英分子的吸收光谱和阳光光谱有重叠, 光解可能是环境中去除 PCDDs 的主要机制^[2]. 在已有的文献报道中, PCDDs 在不同条件下的光解研究结果不尽一致^[1,2]. 本研究选择 2,3,7,8-TCDD 为代表性化合物, 应用分子轨道(MO)理论和光化学反应描述符^[3]预测紫外光辐射下 2,3,7,8-TCDD 的光解历程, 并与已有实验结果进行比较, 探讨该类污染物的光解规律.

1 计算方法

所有分子结构优化均采用 MOPAC(Version 93)软件中的 PM3 算法^[4]. 由输出文件直接得到分子轨道能级中各原子轨道的系数, 输入 MECI(multi-electron configuration Interaction), CIS 和 CI = 7 等关键词得到各 CI 态(configuration interaction state)中电子跃迁的类型和系数^[5]. 将优化后的分子构型输入 Hyperchem

软件, 采用 PM3 算法计算单电子跃迁的跃迁能级以及相应的简并度、紫外吸收波长和振子强度.

第 k 个分子轨道中原子 A 和 B 的 Mulliken 重叠布居数

$$M_k = 2 \sum_{p,q} C_{kp}(A)C_{kq}(B)S_{pq} \quad (k=i, j), \quad (1)$$

式中 $C_{kp}(A)$ 和 $C_{kq}(B)$ 为第 k 个分子轨道中原子 A 的原子轨道 p 和原子 B 的原子轨道 q 的系数, S_{pq} 为 p 和 q 之间的重叠积分.

对于有机物的光解来说, 从第 i 个 MO 到第 j 个 MO 的单电子跃迁造成了键的削弱或增强. 相应地, 有

$$\Delta M = (M_j - M_i) / 2. \quad (2)$$

如果 ΔM 值为负值, 表示光激发后, 分子中的 A—B 键可能会断裂; 反之, 原子 A 和 B 则有成键的趋势.

由于自由基(如 $\cdot\text{OH}$)的单电子占据轨道(SOMO)中的未成对电子既可以和有机污染物的最高已占据分子轨道(HOMO)作用, 又可以和最低未占据分子轨道(LUMO)作用, 根据前线分子轨道理论, 定义如下自由基反应的描述:

$$f_R = \sum_i \{(C_i^{\text{HOMO}})^2 + (C_i^{\text{LUMO}})^2\}, \quad (3)$$

式中 C_i^{HOMO} 和 C_i^{LUMO} 分别表示 HOMO 和 LUMO 中原子轨道 i 的系数. 对于激发态分子,

$$f_R = \sum_i \{(C_i^{\text{SOMO1}})^2 + (C_i^{\text{SOMO2}})^2\}, \quad (4)$$

式中 C_i^{SOMO1} 和 C_i^{SOMO2} 表示 2 个 SOMO 中原子轨道 i 的系数. 某个原子的 f_R 值大小可以表示自由基对其

1) 联合国环境规划署. 关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约. 斯德哥尔摩, 2001 年 5 月 23 日

进攻的难易.

2 结果与讨论

2.1 2,3,7,8-TCDD 的光解

2,3,7,8-TCDD 的各种电子跃迁在主要的 CI 态中的贡献(系数平方和)和相关化学键的 ΔM 值见表 1. 振子强度的 CI 态相应的紫外吸收波长为 238.5 nm, 其主要跃迁类型为 HUMO-2 \rightarrow LOMO, 从 ΔM 值来看, CI-C 键和 C-O 均有断裂趋势. 从其他跃迁来看, TCDD 光激发后以脱氯为主. 这一结论与较早流行的 TCDD 光还原脱氯观点一致^[6]. 值得注意的是, 如果对 2,3,7,8-TCDD 进行阳光光照, 由于大气成分的滤除效应, 阳光中没有 290 nm 以下的紫外线, 因而 TCDD 激发跃迁类型将以 HOMO \rightarrow LUMO + 1 为主, 对照表 1 可知, TCDD 虽然仍然可以脱氯, 但是 C-O 键更易断裂. O'Keefe 等人^[7]研究了 300 nm 辐射下

2,3,7,8-TCDD 等二噁英分子在水和乙腈溶剂中的光解, 发现脱氯不是主要的光解途径; Dulin 等人^[8]研究了 2,3,7,8-TCDD 在水溶液中的阳光光解, 认为光解发生在 C-O 键.

综合来看, 紫外光照下(如中压汞灯或高压汞灯为光源), 脱氯得到的 2,3,7-三氯代二苯并二噁英(2,3,7-TrCDD)为主要的初级光解产物, 与 Crosby 等人^[6]的研究结果相同. 图 1 给出 2,3,7,8-TCDD 的光解途径. 下面进一步考察脱氯产物的光解途径.

2.2 2,3,7-TrCDD 的光解

考虑 MECI, 2,3,7-TrCDD 光激发后 CI 态的吸收波长、振子强度以及其中各单电子跃迁类型的贡献见表 2. 可见, 2,3,7-TrCDD 的紫外吸收图谱从远紫外区域延伸到近紫外区域, 在 210~250 nm 区域的吸收值较高. 各种跃迁后化学键强度的增减信息参见表 3.

表 1 2,3,7,8-TCDD 的电子跃迁 CI 态和相关的 ΔM 值

波长/nm	振子强度	电子跃迁		$\Delta M (\times 10^{-2})$	
		类型 ^{a)}	CI 态中的贡献/%	Cl(15)-C(2)	O(5)-C(12)
321.52	0.369	H \rightarrow L+1	73.1	-3.084	-9.214
		H-1 \rightarrow L+2	18.1	-5.683	2.743
		H-2 \rightarrow L	8.8	-4.112	-2.617
261.48	0.037	H-2 \rightarrow L+2	37.5	-1.743	1.213
		H-1 \rightarrow L	33.8	-4.351	4.468
		H-3 \rightarrow L+1	28.8	-1.461	-4.034
238.46	1.339	H-2 \rightarrow L	90.3	-4.112	-2.617
		H \rightarrow L+1	9.4	-3.084	-9.214
216.12	0.944	H-1 \rightarrow L	66.1	-4.351	4.468
		H-2 \rightarrow L+2	22.2	-1.743	1.213
		H-3 \rightarrow L+1	11.8	-1.461	-4.034
199.68	0.059	H-1 \rightarrow L+2	81.7	-5.683	2.743
		H \rightarrow L+1	17.5	-3.084	-9.214
		H-2 \rightarrow L	0.8	-4.112	-2.617

a) H 和 L 分别表示 HOMO 和 LUMO, 下同

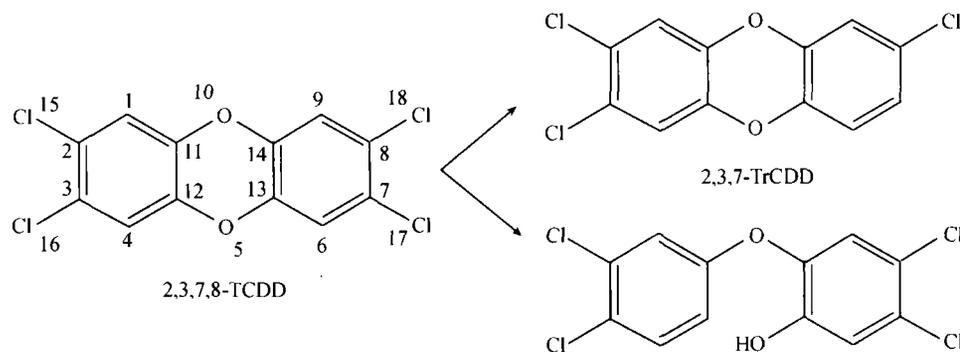


图 1 2,3,7,8-TCDD 的初级光解途径

表 2 2,3,7-TrCDD 的 CI 态中各跃迁类型的贡献

波长/nm	振子强度	跃迁类型	跃迁在 CI 态中的贡献/%
334.18	0.069	H→L	79.3
		H→L+1	5.0
		H-2→L+1	4.7
319.21	0.182	H-2→L+2	2.5
		H→L+1	65.3
		H-2→L	9.7
		H-1→L+2	6.0
287.95	0.199	H-1→L+1	5.2
		H→L+2	61.9
		H-3→L	11.8
		H-2→L+1	9.1
258.29	0.092	H-1→L+1	4.5
		H-1→L	33.3
		H-3→L+1	20.6
		H-2→L+2	17.1
244.54	0.658	H-1→L+2	13.0
		H-2→L	30.3
		H-2→L+1	15.8
		H-3→L+2	14.7
232.27	0.547	H-1→L+1	10.3
		H-1→L	8.7
		H-2→L	33.5
		H-1→L+1	14.8
213.77	0.704	H-2→L+1	17.7
		H-1→L	7.9
		H-3→L+2	6.9
		H-1→L	29.8
210.29	0.183	H-1→L+2	21.9
		H-2→L	17.3
		H-3→L	14.0
		H-3→L+1	8.7
		H-1→L+1	35.5
		H-2→L+1	28.7
		H-2→L+2	9.6

由表 3 可知, 在 UV-C 区域($\lambda < 280 \text{ nm}$), 发生的电子跃迁主要是 HOMO-1→LUMO 和 HOMO-2→LUMO, 相应地, Cl(15)和 Cl(16)比较容易脱去. 而在 UV-A($\lambda > 320 \text{ nm}$)和 UV-B($280 \text{ nm} < \lambda < 320 \text{ nm}$)区域, 发生的跃迁主要是 HOMO→LUMO, HOMO→LUMO+1 和 HOMO→LUMO+2, 对照表 3 结果可知, C—O 键明显比 C—Cl 键容易断开. 不过, 文献中尚未见 2,3,7-TrCDD 开环光解的报道.

由表 3 可知, Cl(15)和 Cl(16)比 Cl(17)易脱去, 即氯原子多的环上的氯更易脱去. 这一结论与文献[9,10]的结果一致. 紫外光照下, 2,3,7-TrCDD 的光解脱氯产物主要是 2,7-二氯代二苯并二噁英(2,7-DCDD)和 2,8-二氯代二苯并二噁英(2,8-DCDD)(图 2).

2.3 2,7-DCDD 和 2,8-DCDD 的光解

类似地, 可得 2,7-DCDD 和 2,8-DCDD 的主要光解途径包括脱氯还原和 C—O 断裂(图 3). 计算结果表明, 随着吸收波长的减小, 脱氯产物 2-氯二苯并二噁英(2-MCDD)的成分增加.

2.4 2-MCDD 的光解

计算结果表明, 2-MCDD 可以脱氯生成二苯并二噁英(DD), 主要光解途径为断开 C—O 键(图 4). 文献中尚未见 2-MCDD 开环光解的报道.

综合上述结论, 可以看出紫外辐射下 2,3,7,8-TCDD 可以逐级脱氯(图 1~4), 脱氯途径和 Koshioka 等人^[9]采用 GC/MS 法分析得到的脱氯产物分布完全一致.

表 3 2,3,7-TrCDD 的 $\Delta M(\times 10^{-2})$ 值

跃迁类型	Cl(15)—C(2)	Cl(16)—C(3)	Cl(17)—C(8)	C(13)—O(5)	O(5)—C(12)	O(10)—C(11)	O(10)—C(14)
H→L	-1.99	-1.83	1.02	-11.0	-9.78	-8.83	-9.07
H-1→L	0.73	-5.15	6.73	-4.73	2.32	-1.07	0.14
H-2→L	-6.43	2.20	-1.90	0.54	-1.49	-0.99	-5.72
H-3→L	2.44	-1.51	-5.08	-0.19	-0.30	3.43	-6.23
H→L+1	-3.83	-3.00	2.15	-10.6	-10.1	-8.69	-8.88
H-1→L+1	-1.11	-6.32	7.85	-4.38	1.98	-0.93	0.34
H-2→L+1	-8.27	1.04	-0.78	0.90	-1.82	-0.85	-5.53
H-3→L+1	0.60	-2.67	-3.95	0.16	-0.63	3.57	-6.03
H→L+2	-3.55	-4.12	-0.42	-5.10	-6.51	-9.24	-7.17
H-1→L+2	-0.83	-7.32	5.28	1.14	5.59	-1.48	2.04
H-2→L+2	-7.99	-0.08	-3.35	6.42	1.78	-1.40	-3.83
H-3→L+2	0.88	-3.79	-6.52	5.69	2.97	3.02	-4.33

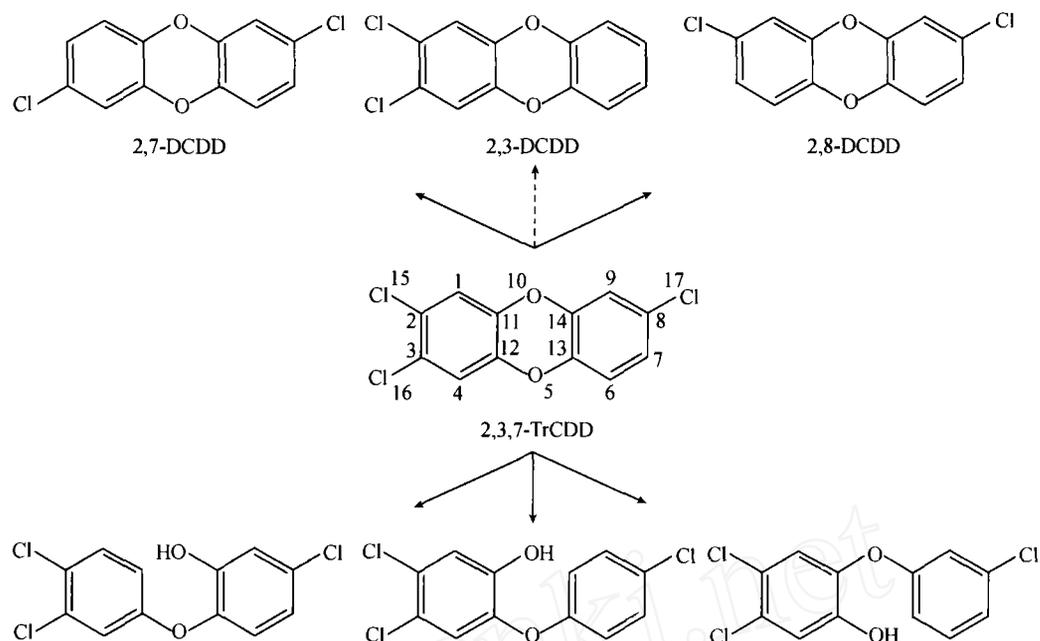


图2 2,3,7-TrCDD的主要光解产物

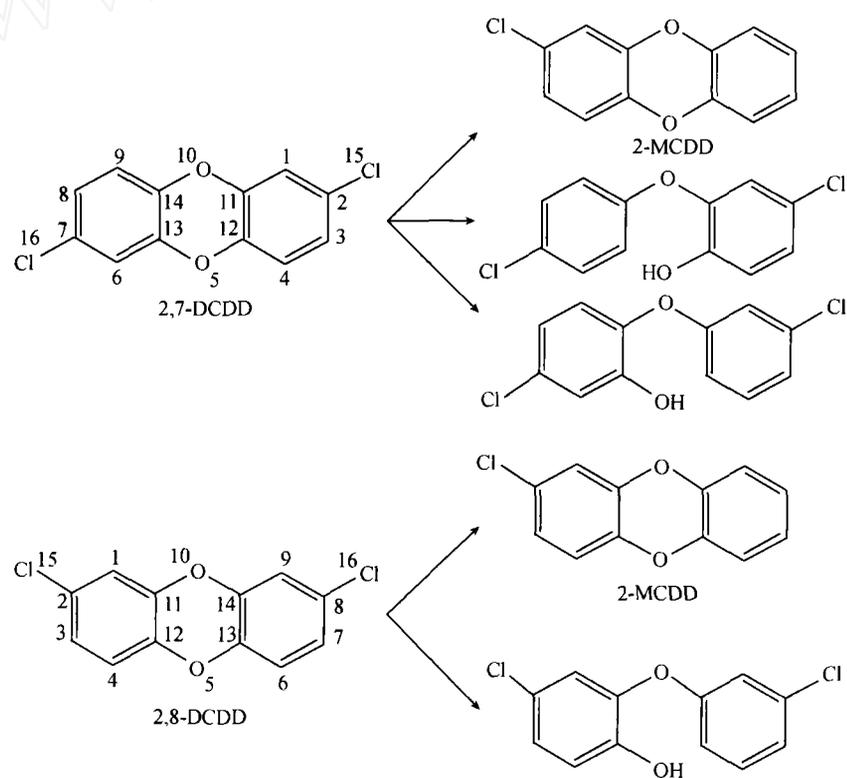


图3 2,7-DCDD和2,8-DCDD的主要光解产物

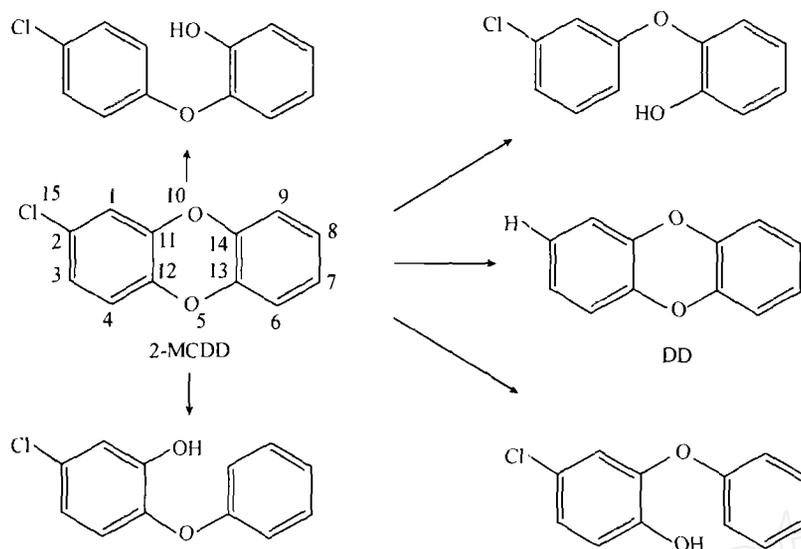


图 4 2-MCDD 的主要光解产物

2.5 DD 的光解历程

Masse 等人^[11]以 DD 为模型化合物, 鉴定了 PCDDs 在 253.7 nm 光照下断开 C—O 键后的一系列反应产物, 并提出了可能的反应途径. 前面我们发现 2,3,7,8-TCDD 及其脱氯产物都不同程度地可以断开 C—O 键. 下面, 我们也以 DD 为模型化合物, 研究 2,3,7,8-TCDD 及其脱氯产物开环后得到的产物如何进一步光解.

首先, 有关的 ΔM 值计算结果表明, 各个 CI 态中的电子跃迁均可导致 C—O 键的削弱, 而 C—H 键没有变化. 因而, 在质子溶剂中可以预测光解产物 II 的生成(图 5).

ΔM 值计算结果表明, 紫外光照后, II 的各个 C—O 键都有可能断裂. H(19)的自由基反应活性比较高(表 4). 如果 C(1)—O(7)断开, C(1)和失去 H 的 C(9)可以成键生成产物 III. C(2)—O(14)断开的趋势比较明显, C(2)和 C(9)成键可以生成二苯并呋喃类化合物(IV). Wan 等人^[12]认为 I 在断裂 C—O 键后通过重排反应

生成中间体 2,2'-联苯醌, 后者可还原生成 III 和 IV.

类似地, 可知产物 III 的 C(1)—C(7)对紫外光不稳定, 容易断开生成(氯代)苯酚(V); III 中的 H(15)和 H(17)比较活泼, 相应地容易氧化为产物 VI, VII 等多羟基取代联苯(图 5).

Masse 等人^[11]检测到 DD 光解的产物有 II, III, IV, VI 和 VII, 充分证实了本研究对 DD 光解途径预测的准确性. 这一结果可用来解释 PCDDs 光解研究中极性产物的生成^[2,13].

3 结论

应用分子轨道理论和半经验计算方法, 可以分析 2,3,7,8-TCDD 光激发后的电子跃迁类型. 2,3,7,8-TCDD 的紫外吸收图谱和阳光光谱有明显的重叠, 光解可能是其重要的降解途径. 通过计算 2,3,7,8-TCDD 及其降解产物光激发后的有关化学键强度的变化和 H 原子自由基反应描述符 f_R 的数值, 可以考察光激发后的成键信息, 从而预测可能发生的化学反应.

本研究表明, 2,3,7,8-TCDD 光解过程中可以逐级脱氯, 生成三氯、二氯、一氯取代的异构体, 并最终生成二苯并二噁英; 从降解规律来看, 两个苯环上氯取代较多的一边往往更容易脱氯. 2,3,7,8-TCDD 及其脱氯产物也可以断裂二噁英的 C—O 键, 生成氯和羟基取代的二苯醚化合物, 后者可以进一步光解生成氯取代的联苯酚、苯酚以及多氯代二苯并呋喃. Francesco 等人^[14]研究 1,2,3,4-TCDD 光解时发现脱氯反应程度与辐射波长密切相关; 本研究结果同样表

表 4 产物 II 中氢原子的 f_R 值

H 的编号	f_R		
	S_0	S_1	T_1
15	0.000031	0.000032	0.000062
16	0.000000	0.000003	0.000028
17	0.000072	0.000012	0.000505
18	0.000011	0.000017	0.000105
19	0.000790	0.000723	0.000371
20	0.000069	0.000070	0.000195
21	0.000142	0.000063	0.000013
22	0.000460	0.000250	0.000189
23	0.000178	0.000264	0.000033
24	0.000277	0.000681	0.000009

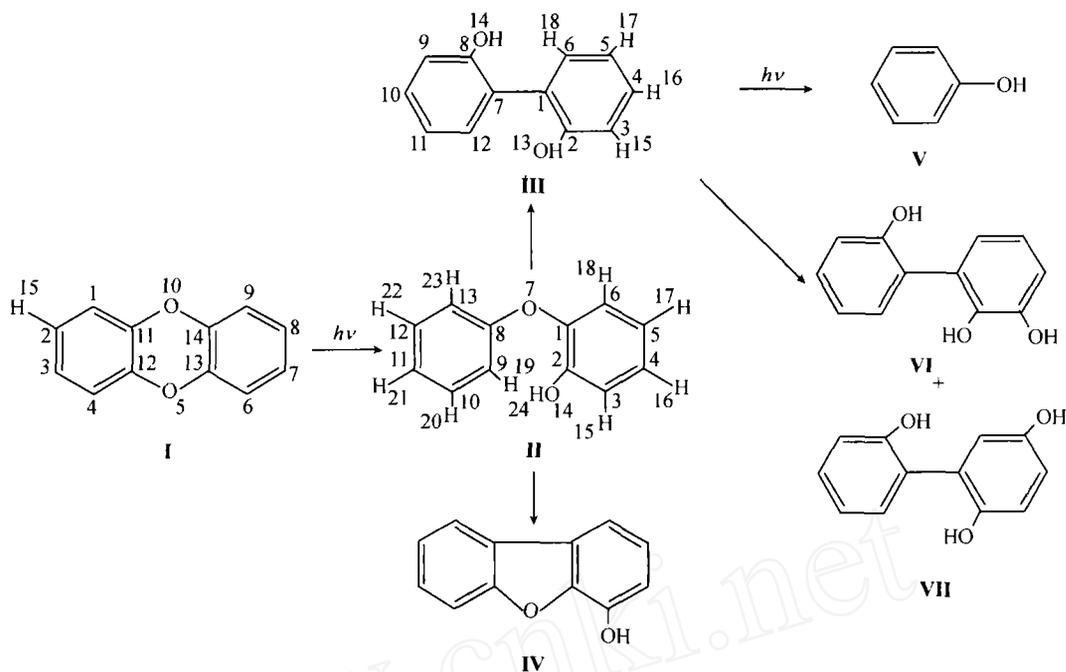


图5 本研究预测的DD(I)的光解途径

明, UV-A 和 UV-B 辐射下, 2,3,7,8-TCDD 及其光解产物的光解以断裂 C—O 键为主, 而 UV-C 辐射下脱氯产物会增多。

由于本研究采取的半经验计算的近似性和理论推导方法的局限性, 对于 2,3,7,8-TCDD 光解的理论研究还应结合环境中的实际情形并以新的实验数据为依据不断修正。

致谢 作者感谢日本住友化学公司片木敏行博士在计算方法上的帮助。本工作为国家重点基础研究专项经费(批准号: G1999045711)、国家自然科学基金重点基金(批准号: 29837180)和霍英东教育基金会经费(批准号: 71077)资助项目。

参 考 文 献

- 1 郑明辉, 刘鹏岩, 包志成, 等. 二噁英的生成及降解研究进展. 科学通报, 1999, 44(5): 455~463
- 2 Friesen K J, Muir D C G, Webster G R B. Evidence of sensitized photolysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins in natural waters under sunlight conditions. *Environmental Science and Technology*, 1990, 24: 1739~1744
- 3 Draber W, Fujita T. Rational Approaches to Structure, Activity, and Ecotoxicology of Agrochemicals. Boca Raton: CRC Press, 1992. 543~564
- 4 Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method. *Journal of Computational Chemistry*, 1989, 10: 209~220
- 5 Stewart J J P. MOPAC 93 Manual. Kawasaki: Fujitsu Limited, 1994. 13~60
- 6 Crosby D G, Wong A S. Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD). *Science*, 1977, 195: 1337~1338
- 7 Kim M, O'Keefe P W. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents. *Chemosphere*, 2000, 41: 793~800
- 8 Dulin D, Drossman H, Mill T. Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20: 72~77
- 9 Koshioka M, Yamada T, Kanazawa J, et al. Photodegradation products of tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins under xenon lamp irradiation. *Journal of Pesticide Science*, 1989, 14: 175~179
- 10 Makino M, Kamiya M, Matsushita H. Photodegradation mechanism of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin as studied by the PM3-MINDO method. *Chemosphere*, 1992, 24: 291~307
- 11 Masse R, Pelletier B. Photochemistry of dibenzo-*p*-dioxin in organic solvents at 253.7 nm: GC/MS characterization of the phototransformation products. *Chemosphere*, 1987, 16: 7~17
- 12 Guan B, Wan P. Photochemistry of dibenzo-1,4-dioxin: formation of 2,2'-biphenylquinone as an observable intermediate. *Journal of the Chemistry Society, Chemical Communication*, 1993, 409~410
- 13 Konstantinov A D, Johnston A M, Cox B J, et al. Photolytic method for destruction of dioxins in liquid laboratory waste and identification of the photoproducts from 2,3,7,8-TCDD. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 143~148
- 14 Colombini M P, Francesco F D, Fuoco R. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins in liquid samples by near UV light irradiation. *Microchemical Journal*, 1996, 54: 331~337

(2001-07-04 收稿, 2002-01-07 收修改稿)