

多氯代二苯并呋喃(PCDFs)光解性质的量子化学研究

黄俊¹, 余刚¹, 杨曦^{1,2}, 王溢磊³, 吴国是³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 持久性有机污染物研究中心, 北京, 100084; 2. 南京大学环境学院, 南京, 210093; 3. 清华大学化学系, 北京, 100084)

摘要: 多氯代二苯并呋喃(PCDFs)是持久性有机污染物之一, 其光化学降解是其主要的环境降解途径, 本文是采用量子化学方法对PCDFs光解性质进行研究。本文采取AM1半经验量子化学计算方法计算了所有135种PCDFs的生成热和前线分子轨道能量, 据此讨论了PCDFs分子光激发和还原脱氯难易程度与分子结构之间的关系。结果表明生成热可以成功解释PCDFs在水相中随着分子氯取代数目增加而光解速率降低的规律, 而前线分子轨道能则可以解释正构烷烃溶剂中随氯原子取代数目增加而还原脱氯在降解机理中越占主导地位的规律, 从而从量子化学的角度为实验结果提供了理论解释。

关键词: 多氯代二苯并呋喃; 量子化学; 光解

中图分类号: O 621.13; X 131

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2003)06-767-770

Quantum study on the photolysis behaviour of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)

HUANG Jun¹, YU Gang¹, YANG Xi^{1,2}, WANG YiLei³ and WU GuoShi³

(1. POPs Research Center, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 2. School of Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093, Jiangsu, China; 3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) is included in the blacklist of so-called persistent organic pollutants, and the photolysis is its predominant degradation mechanism in the real environment. Currently the application of quantum chemical approaches to study the photolysis property has not reported. In this paper, the photo-degradability of all 135 isomers of was explored via computing heats of formation and energies of frontier molecular orbitals with AM1 semiempirical computational method. The results indicated that the photolysis rates decrease with number of chlorine atoms in the molecular increase can be explained from the view of the heat of formation, while the reduction dechlorination becomes more predominant for the photolysis of PCDFs in water from the view of the energy of frontier molecular orbits, which have give a good theoretical explanation for the reported experimental results in the literatures.

Key words: PCDFs, quantum chemistry, photolysis

Huang J, Yu G, Yang X, Wang YL and Wu GS. Quantum study on the photolysis behaviour of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). Computers and Applied Chemistry, 2003, 20(6):767-770.

1 引言

多氯代二苯并呋喃(Polychlorinated Dibenzofurans, PCDFs)与氯代二苯并-对-二噁英(Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, PC-

DDs)一起合称为氯代二噁英或二噁英类(Dioxins)。因氯原子的取代数目及位置的不同, PCDFs共有135种分子结构^[1]。目前, 二噁英类已经成为环境内分泌干扰物(Environmental

收稿日期: 2003-05-24; 修回日期: 2003-10-28

基金资助: 国家重点基础研究专项经费资助项目(G1999045711); 清华大学环境科学与工程研究院“985”基金项目

作者简介: 黄俊(1976—), 男, 江苏江阴人, 博士研究生, 主要从事持久性有机污染物环境化学行为方面的研究。

Endocrine Disruptors, EEDs)、持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)等问题关注的焦点。在1997年日本环境厅(Japanese Environment Agency, JEA)公布的近70种EEDs黑名单上,二噁英类名列榜首^[2];在2001年5月开始签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中,二噁英类同样被列为首批采取全球控制行动的12种化合物之一^[3]。

由于其产生来源的多样性及其环境持久性,目前PCDFs已经被广泛地在空气、水、土壤、底泥等各种环境介质中被发现^[4-7],同时在水生生物、野生动物和人体中也被发现^[8-10]。由于PCDFs的135种结构中有相当部分是对人体和动物具有剧毒和强致癌性的^[11],对PCDFs进行科学的环境风险评价就显得非常重要,其中很重要的内容是关于其环境降解行为的考察。事实上,对于PCDFs和PCDDs而言,由于其较强的毒性,微生物降解在自然条件下很难发生,因而光降解是其在环境中转化为毒性相对要小的低氯代同族体及其它降解产物的主要途径。

将量子化学方法应用于复杂POPs类物质的光解性质的研究尚处于开始阶段,典型的例子是Chen等采用半经验算法计算量子化学参数,对PCDDs在中压汞灯和阳光下的光解特性(直接光解量子产率)的研究^[12-13];而对于PCDFs光解特性的研究,目前尚未见文献报导。

2 研究思路与方法

2.1 关于PCDFs光解的主要研究与结论

目前关于PCDFs光解的研究报道并不多,主要采用了三种实验体系:纯水、纯有机溶剂(常用正构烷烃)、水/乙腈混合溶剂;由于PCDFs与PCDDs相类似,在300nm附近存在一定的吸收,而这一波长区域的光在太阳光中是存在的,因此300nm的紫外灯常被用作光源。Dung等^[14]指出,用水/乙腈混合溶剂来研究PCDFs的光解行为是不合适的,因为PCDFs在纯水与正构烷烃中的降解规律是完全不同的。因此这里我们主要对纯水和正己烷中的降解研

究进行一下归纳:

(1)对于水相中PCDFs的光解:还原脱氯不是主要的降解机制,而其它的降解机制如羟基化、羧基化以及可能的聚合机制等将是占主导地位。如果是对于非纯水如天然水溶液,则经常会出现敏化光解的情况^[14-16]。对于水相中PCDFs的光解,随着分子中氯原子取代数目的增加,光解反应的速率降低^[14]。

(2)对于氢质子给体有机溶剂如正构烷烃中PCDFs的光解,直接光解是唯一的机制,它是分子由于直接吸收光而电子跃迁到激发态而发生的光化学反应^[15]。随着氯取代数目的增加,还原脱氯在光解机理中越来越占主导地位。对高氯取代的PCDFs,还原脱氯是主要的光降解机制;对低氯取代的PCDFs,涉及的机制则不仅是还原脱氯,还可能发生碳氧键的断裂等^[14]。

2.2 研究思路

针对上述实验规律,我们考虑可以从生成热以及前线分子轨道能量这两种量子化学参数的角度来进行分析。一方面,对于机制较为复杂的光解反应而言,可以用分子本身的稳定性来分析其降解发生的难易程度,这可以从分子的生成热体现出来。生成热数据越负,表明该分子越稳定,因而越不容易发生光解。另一方面,对于直接光解而言,根据前线分子轨道理论(Frontier Molecular Orbit Theory),一般都涉及了从HOMO(最高占据轨道)向LUMO(最低未占据轨道)的电子跃迁^[17],而电子的跃迁与前线轨道能量 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 之间有着密切关系,这对于象还原脱氯这样的基本反应中尤为重要^[18]。分子的最低未占据轨道能 E_{LUMO} 值的大小可以表示分子接受电子发生还原的难易程度: E_{LUMO} 值越低,接受电子的能力越强,还原脱氯越容易发生。同时,PCDFs分子发生光激发以便从激发态发生进一步的化学反应(如还原脱氯)的难易程度可以从前线分子轨道的能量差 $\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 来表征^[19]。在本研究中,我们通过用半经验量子化学方法计算得到的生成热和前线分子轨道能量来讨论PCDFs

的光解性质,从量子化学的角度来对实验规律进行解释。

2.3 量化计算方法

采用 ChemOffice Ultra 2002 中的 Chem3D 7.0 软件编写分子结构输入文件,应用软件内置的 MOPAC 7.0 模块中的 AM1 算法,在 Pentium IV/1.5G 微机上优化分子结构,计算出分子的生成热、 E_{HOMO} (最高占据轨道能) 和 E_{LUMO} (最低未占据轨道能) 等量子化学参数,控制计算的关键词为:“AM1 EF PI SCFCRT = 1. D - 12 PRECISE GEO - OK LET BONDS LARGE SUPER MULLIK GRAPH POLAR”。

3 结果与讨论

3.1 生成热

利用前文 2.3 中计算得到的生成热数据对分子中取代氯原子的数目作图,如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着分子中氯取代数目的增加,分子的生成热越来越负,因而分子的稳定性越好,其降解性也就越差。这解释了文献中关于水相中 PCDFs 的光解,随着分子中氯原子取代数目的增加,光解反应的速率降低的实验规律。

3.2 前线分子轨道能量

利用前文 2.3 中计算得到的 E_{LUMO} 数据对分子中取代氯原子的数目作图,如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着分子中氯取代数目的增加, E_{LUMO} 值越来越低,这表明分子发生还原脱氯的可能性越大,这就解释了正构烷烃有机溶剂中 PCDFs 的还原脱氯随着氯取代数目的增加,在光解机理中越来越占主导地位的实验规律。

同时利用前文 2.3 中计算得到的 E_{LUMO} 和 E_{HOMO} 数据计算出 ΔE (即 $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), 并对分子中取代氯原子的数目作图,如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着分子氯取代数目的增加, ΔE 不断降低。由于还原脱氯主要与分子自 HOMO 轨道向 LUMO 轨道的跃迁,这就意味着分子容易受到激发而发生还原脱氯。因此 ΔE 的变化趋势同样可以解释正构烷烃有机溶剂中

PCDFs 的还原脱氯随着氯取代数目的增加,在光解机理中越来越占主导地位的实验规律。

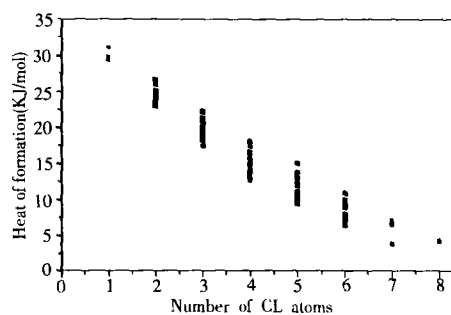


图 1 PCDFs 的生成热与氯取代数目的关系

Fig. 1 Relationship between heat of formation and Cl number

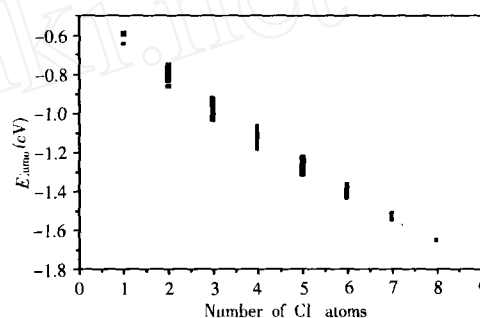


图 2 PCDFs 的 E_{LUMO} 与氯取代数目的关系

Fig. 2 Relationship between E_{LUMO} and Cl number

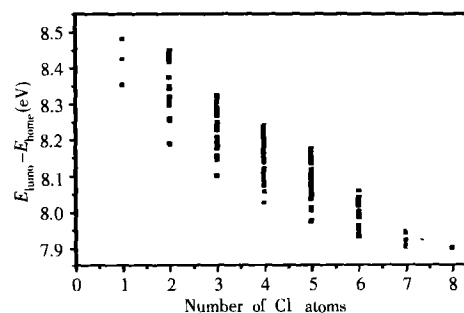


图 3 PCDFs 的前线轨道能量差与氯取代数目的关系

Fig. 3 Relationship between $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ gap and Cl number

4 结论

本文在前面对 PCDDs 光降解规律成功进行量子化学探讨的基础上^[19], 利用 AM1 半经验量子化学方法计算了所有 135 种 PCDFs 分子的生成热与前线轨道能量值, 通过这些参数与分子氯取代数目之间关系的分析, 表明生成热可以成功解释 PCDFs 在水相中随着分子氯取代数目增加而光解速率降低的规律, 而前线分子轨道能则可以解释正构烷烃溶剂中随氯原子取代数目增加而还原脱氯在降解机理中越占主导地位的规律, 从而从量子化学的角度为实验结果提供了理论解释。可以预计, 这种方法应该同样适用于其它多氯取代甚至多卤取代有机污染物如多氯联苯、多氯联苯醚等的光解性质的解释和预测中。

References

- Huang Jun, Yu Gang and Zhang Pengyi. Predicting the $\log K_{ow}$ using molecular distance-edge vector combined with Artificial Neural Network (ANN) method. *Computer and Applied Chemistry*, 2002, 19(1):103-107.
- Chu Yun and Yu Min. *Environmental Hormones Time Bombs Threatening the Survival of Human Being*. Shenzhen: Haitian Press, 1999:192-201.
- UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (Chinese version), Stockholm, Sweden, May 23, 2001.
- Lugar RM, Harless RL and Dupuy AE. Results of monitoring for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air at McMurdo Station, Antarctica. *Envir Sci Technol*, 1996, 30:551-561.
- Macdonald RW, Ikononou MC and Paton DW. Historical inputs of PCDDs, PCDFs and PCBs to a british columbia interior lake: the effect of environmental controls on pulp mill emissions. *Envir Sci Technol*, 1998, 32:331-337.
- Molina L, Diaz FJ and Coll M. Study of evolution of PCDD/F in sewage sludge-amended soils for land restoration purposes. *Chemosphere*, 2000, 40:1173-1178.
- Barabas N, Goovaerts P and Adriaens P. Geostatistical assessment and validation of uncertainty for three-dimensional dioxin data from sediments in an estuarine river. *Envir Sci Technol*, 2001, 35:3294-3301.
- Malisch R. Increase of PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. *Chemosphere*, 2000, 40:1041-1053.
- Kumar KS, Kannan K and Paramasivan ON, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in human tissues, meat, fish, and wildlife samples from india. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:3448-3455.
- Schuhmacher M, Domingo JL and Liobet JM, et al. PCDD/F concentrations in milk of nonoccupationally exposed women living in southern catalonia. *Spain Chemosphere*, 1999, 38(5):995-1004.
- Nebert DWC. The Ah locus: genetic differences in toxicity cancer mutations and birth defects. *CRC Crit Rev Toxicol*, 1989, 20:153-174.
- Chen JW, Quan X and Peijnenburg WJGM, et al. Quantitative structure-property relationships (QSPRs) on direct photolysis quantum yields of PCDDs. *Chemosphere*, 2001, 43:235-241.
- Chen JW, Quan X and Schramm KW, et al. Quantitative structure-property relationships (QSPRs) on direct photolysis of PCDDs. *Chemosphere*, 2001, 45:151-159.
- Dung MH and O'Keefe PW. Comparative rates of photolysis of polychlorinated dibenzofurans in organic solvents and in aqueous solutions. *Environ Sci Technol*, 1994, 28:549-554.
- Kim MK, O'Keefe P. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents. *Chemosphere*, 2000, 41:793-800.
- Friesen KJ, Foga MM and Loewen MD. Aquatic photodegradation of polychlorinated dibenzofurans: rate of photoproduct analysis. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:2504-2510.
- Liu JJ. *Applied Quantum Chemistry*. Beijing: High Education Press, 1994:170-171.
- Ji GD, Zhao YH and Yuan X. Quantum chemical parameters and their application in the research on the quantitative structure-activity-property relationship. *Transaction of Dongbei Normal University (Natural Science Edition)*, 1998, 4:47-53.
- Yang X, Yu G and Wang LS. Preliminary study on the quantum chemistry of the degradability of polychlorinated dibenzofurans. *Computer and Applied Chemistry*, 2002, 19(1):86-88.

附中文参考文献

- 黄俊, 余刚, 张彭义. 分子距边矢量结合神经网络法预测二噁英类化合物 PCDFs 的 $\log K_{ow}$ 值. *计算机与应用化学*, 2002, 19(1):103-107.
- 出云谕明[日]. 威胁人类存亡的定时炸弹——环境荷尔蒙. 深圳: 海天出版社, 1999:192-201.
- 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. 瑞典斯德哥尔摩, 2001年5月23日.
- 刘靖疆. *应用量子化学*. 北京: 高等教育出版社, 1994:170-171.
- 籍国东, 赵元慧, 袁星. 量化参数及其在定量结构-活性-性质相关研究中的应用. *东北师大学报(自然科学)*, 1998, 4:47-53.
- 杨曦, 余刚, 王连生. 多氯代二苯并二噁英降解性的量子化学初探. *计算机与应用化学*, 2002, 19(1):86-88.