

研究论文

多氯代二苯并噻吩亚砷热力学性质 的密度泛函理论研究

王甫洋, 陈建挺, 朱维廷, 李定龙

(江苏工业学院环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 在 BHandHLYP/6-31G* 水平上对 135 个多氯代二苯并噻吩亚砷 (PCDBTOs) 系列化合物进行了全优化和振动分析计算, 得到各分子在 298.15 K、101.3 kPa 标准状态下的热力学参数。设计等键反应, 计算了 PCDBTOs 系列化合物的标准生成热 ($\Delta_f H^\ominus$) 和标准生成自由能 ($\Delta_f G^\ominus$)。研究了热力学参数 S^\ominus 与氯原子的取代位置及取代数目 (N_{PCS}) 之间的关系, 结果表明: PCDBTOs 系列化合物的 S^\ominus 、 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 与 N_{PCS} 之间有良好的相关性。根据异构体标准生成自由能的相对大小, 从理论上求得异构体的相对稳定性。以 Gaussian 03 程序的输出文件为基础, 采用统计热力学程序计算了 PCDBTOs 化合物在 200~1000 K 的摩尔定压热容 ($c_{p,m}$), 并用最小二乘法求得 $c_{p,m}$ 与温度之间的相关方程, 发现 $c_{p,m}$ 与 T 、 T^{-1} 和 T^{-2} 之间有着很好的相关性 ($R^2=1.000$)。同时, 根据分子体积推测了化合物的毒性, 结果表明: PCDBTOs 系列化合物中, 毒性最大的异构体可能在 4 取代中。

关键词: 多氯代二苯并噻吩亚砷; 密度泛函理论; 氯原子取代位置方法; 热力学性质; 相对稳定性

中图分类号: O 642.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 01-0001-09

DFT study on thermodynamic properties of polychlorinated dibenzothiophene sulfoxide

WANG Fuyang, CHEN Jianting, ZHU Weiting, LI Dinglong

(Department of Environment Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Fully optimized calculation and frequency analysis of 135 polychlorinated dibenzothiophenes sulfoxide (PCDBTOs) compounds were carried out by using density functional theory (DFT) method at the BHandHLYP/6-31G* level and their thermodynamic parameters in the ideal gas state at 298.15 K and 101.3 kPa were obtained. The isodesmic reactions were designed to calculate standard enthalpy of formation ($\Delta_f H^\ominus$) and standard free energy of formation ($\Delta_f G^\ominus$) of PCDBTOs congeners. The relationships of these thermodynamic parameters with the number and the position of Cl atom substitution (N_{PCS}) were established. There exists good correlation between entropy (S^\ominus), standard enthalpy of formation ($\Delta_f H^\ominus$), standard free energy of formation ($\Delta_f G^\ominus$) and N_{PCS} . The stability of PCDBTOs congeners was obtained theoretically based on the relative magnitude of their $\Delta_f G^\ominus$. The values of $c_{p,m}$ were calculated by using statistical thermodynamic calculation program in the temperature range from 200 K to 1000 K based on Gaussian 03 output files. The relative equation between $c_{p,m}$ and temperature was obtained by the least square method. It is found that $c_{p,m}$ and T , T^{-1} and T^{-2} have a very good relationship ($R^2=1.000$). Furthermore, based on the relationship of molecular volume and toxicity, it is predicted that the

2009-08-05 收到初稿, 2009-09-22 收到修改稿。

Received date: 2009-08-05.

联系人: 李定龙。第一作者: 王甫洋 (1985-), 男, 硕士研究生。

Corresponding author: Prof. LI Dinglong, hjaq@jpu.edu.cn

TCDBTO isomers may be the most toxic among the PCDBTOs compounds.

Key words: polychlorinated dibenzothiophenes sulfoxide; density functional theory (DFT); method of position of Cl atom substitution; thermodynamic property; relative stability

引 言

多环芳香硫化合物 (PASH) 是石油地球化学领域的重要研究对象^[1-2]。原油中多环芳香硫化合物包括二苯并噻吩 (DBT) 和含烷基取代基的苯并噻吩类硫化合物, 其中, DBT 类硫化合物的含量占芳香硫化合物总量的 91% 左右^[3], 它是原油中的主要硫化物。各国学者除了对原油氧化脱硫工艺进行研究外, 对 DBT 的衍生物也进行了大量研究。如 Sinkkonen 等^[4]对纸浆废水中多氯代二苯并噻吩 (PCDBT) 的性质进行了评价。Cai 等^[5]已鉴定出 PCDBT 存在于美国部分河流中的蟹体内, 对人类的生命安全造成了潜在威胁。亚砷类化合物在工业上主要用来萃取贵金属, 国际上对亚砷类化合物的萃取性能和机理进行了很多研究^[6-7]。二苯并噻吩亚砷 (DBTO) 作为 DBT 氧化过程中的主要中间产物, 对其性质进行研究显得尤为必要。目前, 对于多氯代二苯并噻吩亚砷 (PCDBTO) 的研究鲜有文献报道, 本文将对 PCDBTO 的热力学性质进行研究, 对于进一步研究 PCDBTO 系列化合物的稳定性、环境行为以及变化规律, 具有一定的参考价值。

已有采用密度泛函理论 (DFT) 方法计算多氯代二苯并二噻英 (PCDDs)、多氯代二苯并呋喃 (PCDFs)、多氯代联苯 (PCBs) 和多氯代萘 (PCNs) 等系列化合物的热力学数据^[8-11], 结果表明: 自由能低的异构体的生成比例较高, 即异构体的生成比例与其相对稳定性具有良好的一致性。采用同样的方法还研究了多溴代二苯并呋喃 (PBDFs) 和多溴代萘 (PBNs) 等系列化合物的热力学性质^[12-13], 从理论上得到了异构体的相对稳定性。

本文使用 Gaussian 03 程序^[14], 在 BHandHLYP/6-31G* 水平上, 计算了母体 DBTO 以及 135 个 PCDBTOs 的熵 (S^\ominus)、标准生成热 ($\Delta_f H^\ominus$) 和标准生成自由能 ($\Delta_f G^\ominus$) 等热力学参数。并研究了这些参数与氯原子的取代个数及取代位置 (N_{PCS}) 之间的关系, 并根据每一组异构体自由能的相对大

小求得同组异构体的相对稳定性, 用最小二乘法求得摩尔定压热容 ($c_{p,m}$) 与温度之间的相关方程, 根据分子体积与毒性的关系预测了 PCDBTOs 系列化合物的毒性。

1 计算方法

二苯并噻吩亚砷 (DBTO) 中各碳原子的编号见图 1。

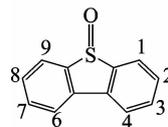


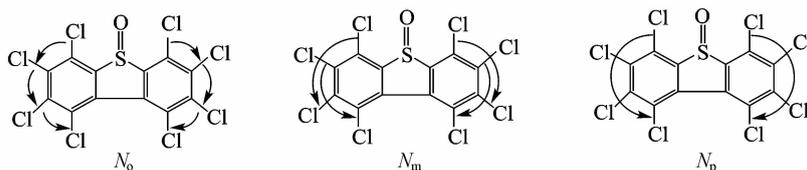
图 1 二苯并噻吩亚砷上碳原子的编号

Fig. 1 Numbering system for C atoms in dibenzothiophene sulfoxide

所有计算均使用 Gaussian 03 程序在 BHandHLYP/6-31G* 水平上进行, 得到各分子的热力学性质参数, 振动分析计算的结果中皆无虚频, 证明优化得到的分子结构对应于能量极小点。采用关键词 “Volume” 指示计算分子体积, 定义为密度在 $0.001 \text{ 电子} \cdot \text{bohr}^{-3}$ 范围内的空间, 选项时选用 “Tight”, 以增加积分的精度并计算 10 次, 求得平均值 V_m 为分子体积。1~8 的氯代二苯并噻吩亚砷依次表示为: MCDBTO, DCDBTO, tri-CDBTO, TCDBTO, penta-CDBTO, hexa-CDBTO, hepta-CDBTO, OCDBTO。

在本研究中, 氯原子取代位置方法的参数定义如下: 氯原子取代在 1 或 9 位的个数定义为 N_1 , 取代在 2 或 8 位、3 或 7 位、4 或 6 位分别定义为 N_2 、 N_3 、 N_4 ; 氯原子同时取代在 4 位和 6 位的对数定义为 N_{46} , 氯原子两两之间相互处于邻位、间位和对位的成对数目分别定义为 N_o 、 N_m 和 N_p , 这些参数统称为氯原子取代位置参数 (position of Cl atom substitution, N_{PCS})。例如: 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDBTO 中, N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_{46} , N_o , N_m 和 N_p 分别为 2, 2, 2, 2, 1, 6, 4 和 2, 如图 2 所示。

设计等键反应计算 PCDBTOs 的 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$: 气相中二苯并噻吩亚砷 ($C_{12}H_8OS$, DBTO)

图 2 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDBTO 的 N_o 、 N_m 、 N_p Fig. 2 N_o , N_m , N_p of 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDBTO

和氯苯 (C_6H_5Cl , CB) 反应生成多氯代二苯并噻吩亚砷 ($C_{12}H_{8-n}OSCl_n$, PCDBTOs) 和苯 (C_6H_6 , PhH) 的等键反应为



首先在 BHandHLYP/6-31G* 水平上计算得到各物质的 H^\ominus , 再按式 (2) 计算得到反应式 (1) 的反应热 ($\Delta_r H^\ominus$)

$$\Delta_r H^\ominus = [H^\ominus(\text{PCDBTOs}) + nH^\ominus(\text{PhH})] - [nH^\ominus(\text{CB}) + H^\ominus(\text{DBTO})] \quad (2)$$

同时, 反应式 (1) 的反应热 $\Delta_r H^\ominus$ 与各反应物和生成物的生成热 $\Delta_f H^\ominus$ 之间存在下列关系

$$\Delta_r H^\ominus = [\Delta_f H^\ominus(\text{PCDBTOs}) + n\Delta_f H^\ominus(\text{PhH})] - [n\Delta_f H^\ominus(\text{CB}) + \Delta_f H^\ominus(\text{DBTO})] \quad (3)$$

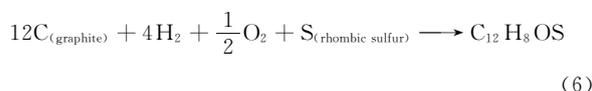
根据式 (2) 和式 (3), 求得 PCDBTOs 标准生成热 $\Delta_f H^\ominus$ (PCDBTOs) 的计算公式为

$$\Delta_f H^\ominus(\text{PCDBTOs}) = H^\ominus(\text{PCDBTOs}) + nH^\ominus(\text{PhH}) - nH^\ominus(\text{CB}) - H^\ominus(\text{DBTO}) - n\Delta_f H^\ominus(\text{PhH}) + n\Delta_f H^\ominus(\text{CB}) + \Delta_f H^\ominus(\text{DBTO}) \quad (4)$$

采用同样方法, 求得 PCDBTOs 的标准生成自由能 $\Delta_f G^\ominus$ (PCDBTOs) 的计算公式为

$$\Delta_f G^\ominus(\text{PCDBTOs}) = G^\ominus(\text{PCDBTOs}) + nG^\ominus(\text{PhH}) - nG^\ominus(\text{CB}) - G^\ominus(\text{DBTO}) - n\Delta_f G^\ominus(\text{PhH}) + n\Delta_f G^\ominus(\text{CB}) + \Delta_f G^\ominus(\text{DBTO}) \quad (5)$$

为了计算 $\Delta_f G^\ominus$ (DBTO) 的值, 设计了反应式 (6)



则得到

$$\Delta_r S^\ominus = S^\ominus(\text{DBTO}) - 12S^\ominus(\text{C}) - 4S^\ominus(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S^\ominus(\text{O}_2) - S^\ominus(\text{S}) \quad (7)$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{DBTO}) - 12H^\ominus(\text{C}) - 4H^\ominus(\text{H}_2) - \frac{1}{2}H^\ominus(\text{O}_2) - H^\ominus(\text{S}) = \Delta_f H^\ominus(\text{DBTO}) \quad (8)$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(\text{DBTO}) - 12G^\ominus(\text{C}) - 4G^\ominus(\text{H}_2) - \frac{1}{2}G^\ominus(\text{O}_2) - G^\ominus(\text{S}) = \Delta_f G^\ominus(\text{DBTO}) \quad (9)$$

$$\Delta_r G^\ominus(\text{DBTO}) = \Delta_f G^\ominus(\text{DBTO}) = \Delta_r H^\ominus(\text{DBTO}) - T\Delta_r S^\ominus(\text{DBTO}) = \Delta_f H^\ominus(\text{DBTO}) - T\Delta_r S^\ominus(\text{DBTO}) \quad (10)$$

式 (4)、式 (5)、式 (7) ~ 式 (10) 中, 有关苯、氯苯和二苯并噻吩亚砷的 $\Delta_f H^\ominus$ 、 $\Delta_f G^\ominus$ 、 H^\ominus 和 G^\ominus , 石墨、氢、氧和硫的 S^\ominus 的实验数据列于表 1 中, 式 (10) 中 T 为标准状态时的温度 298.15 K。

2 结果与讨论

在 BHandHLYP/6-31G* 水平上计算得到的 PCDBTOs 的 S^\ominus 数据列于表 2。由等键反应式 (1) 计算得到的 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 值也同时列于表 2, 化合物的取代位置数目 (N_{PCS}) 同文献[16], 由于篇幅关系本文没有列出。

表 1 计算 PCDBTOs 的 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 所用到的热力学数据Table 1 Thermodynamic data used for calculating $\Delta_f H^\ominus$ and $\Delta_f G^\ominus$ of PCDBTOs

No.	Name	$\Delta_f H^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	H^\ominus /kJ · mol ⁻¹	G^\ominus /kJ · mol ⁻¹	S^\ominus /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹
1	benzene(PhH)	82.89 ^①	129.70 ^①	-609091.51 ^③	-609177.01 ^③	—
2	chlorobenzene(CB)	51.10 ^①	98.50 ^①	-1815755.58 ^③	-1815849.84 ^③	—
3	dibenzosulfoxide(DBTO)	-92.81 ^①	22.21 ^②	-2454679.81 ^③	-2454802.90 ^③	412.66 ^③
4	graphite(C)	0 ^①	—	—	—	5.74 ^①
5	oxygen(O ₂)	0 ^①	—	—	—	205.03 ^①
6	hydrogen(H ₂)	0 ^①	—	—	—	130.57 ^①
7	rhombic sulfur(S)	0 ^①	—	—	—	31.80 ^①

① Data from Ref. [15]; ② Data predicted from Eqs. (6) — (10); ③ Data from BHandHLYP/6-31G* calculation.

表 2 BHandHLYP/6-31G* 水平计算得到 PCDBTOs 的热力学参数、分子体积及氯原子取代位置参数

Table 2 Thermodynamic data and volume of PCDBTOs at BHandHLYP/6-31G* level and N_{PCs}

No.	Molecule	S^{\ominus} /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$\Delta_f H^{\ominus}$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G^{\ominus}$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G_{\text{R}}^{\ominus}$ /kJ · mol ⁻¹	$V_{\text{m}} \times 10^3$ /nm ³	Constant	$c_{p,m}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				
								$10^{-3}T$	$10^5 T^{-1}$	$10^7 T^{-2}$	R^2	SE
1	DBTO	412.66	97.49	190.76	0.00	227.84	506.77	43.31	-1.45	1.34	1.000	1.20
	MCDBTO											
2	1-	440.94	78.99	173.19	9.03	255.81	519.47	36.28	-1.42	1.29	1.000	1.16
3	2-	442.13	71.54	165.38	1.22	253.83	519.33	36.28	-1.42	1.29	1.000	1.16
4	3-	441.92	70.25	164.16	0.00	252.47	519.53	36.13	-1.42	1.29	1.000	1.15
5	4-	440.75	79.25	173.51	9.35	250.70	520.14	35.78	-1.42	1.29	1.000	1.15
	DCDBTO											
6	1,2-	468.63	65.30	160.61	21.64	271.34	532.02	29.45	-1.39	1.24	1.000	1.12
7	1,3-	470.00	54.91	149.82	10.85	267.64	532.34	29.11	-1.38	1.24	1.000	1.11
8	1,4-	469.22	64.58	159.72	20.75	272.59	532.74	28.86	-1.39	1.24	1.000	1.11
9	1,6-	469.04	62.08	157.28	18.31	267.50	532.85	28.76	-1.39	1.24	1.000	1.11
10	1,7-	470.24	52.64	147.48	8.51	270.38	532.13	29.19	-1.38	1.24	1.000	1.11
11	1,8-	470.27	53.80	148.62	9.65	268.99	531.98	29.29	-1.38	1.24	1.000	1.11
12	1,9-	469.04	61.65	156.84	17.87	263.60	532.02	29.35	-1.38	1.24	1.000	1.12
13	2,3-	469.89	57.79	152.73	13.76	274.01	532.06	29.34	-1.38	1.24	1.000	1.11
14	2,4-	470.22	56.63	151.48	12.51	271.07	532.81	28.78	-1.39	1.24	1.000	1.11
15	2,6-	470.27	53.47	148.29	9.32	278.20	532.81	28.72	-1.39	1.24	1.000	1.11
16	2,7-	471.30	45.28	139.80	0.83	273.74	532.10	29.13	-1.38	1.24	1.000	1.11
17	2,8-	471.53	46.52	140.97	2.00	271.85	531.94	29.25	-1.38	1.24	1.000	1.11
18	3,4-	468.62	67.66	162.97	24.00	273.59	533.34	28.55	-1.39	1.25	1.000	1.11
19	3,6-	469.99	53.11	148.02	9.05	273.40	533.01	28.58	-1.39	1.24	1.000	1.11
20	3,7-	471.22	44.44	138.97	0.00	269.33	532.26	29.01	-1.38	1.24	1.000	1.11
21	4,6-	467.21	103.91	199.65	60.68	268.75	534.76	27.73	-1.39	1.25	1.000	1.09
	tri-CDBTO											
22	1,2,3-	496.08	54.46	150.96	25.63	296.67	545.26	22.23	-1.36	1.20	1.000	1.07
23	1,2,4-	496.63	53.43	149.77	24.44	292.40	545.57	21.93	-1.36	1.20	1.000	1.08
24	1,2,6-	496.61	48.40	144.74	19.41	296.95	545.52	21.87	-1.36	1.19	1.000	1.07
25	1,2,7-	497.86	39.67	135.63	10.30	285.14	544.87	22.24	-1.35	1.19	1.000	1.07
26	1,2,8-	498.06	40.79	136.70	11.37	294.48	544.72	22.35	-1.35	1.19	1.000	1.07
27	1,2,9-	496.66	48.46	144.78	19.45	292.42	544.72	22.43	-1.35	1.19	1.000	1.07
28	1,3,4-	497.03	55.57	151.78	26.45	283.59	546.22	21.51	-1.36	1.20	1.000	1.07
29	1,3,6-	498.11	39.00	134.89	9.56	295.54	545.90	21.52	-1.36	1.19	1.000	1.06
30	1,3,7-	499.27	29.79	125.33	0.00	295.24	545.10	21.99	-1.35	1.19	1.000	1.06
31	1,3,8-	499.41	30.55	126.05	0.72	297.48	544.97	22.08	-1.35	1.19	1.000	1.06
32	1,3,9-	498.03	38.28	134.19	8.86	294.90	544.96	22.16	-1.35	1.19	1.000	1.07
33	1,4,6-	494.60	89.58	186.51	61.18	292.29	547.18	20.93	-1.36	1.20	1.000	1.06
34	1,4,7-	498.31	39.19	135.02	9.69	283.85	545.62	21.67	-1.35	1.19	1.000	1.07
35	1,4,8-	498.38	39.46	135.27	9.94	287.42	545.37	21.83	-1.35	1.19	1.000	1.07
36	1,4,9-	496.69	48.48	144.79	19.46	292.12	545.51	21.82	-1.36	1.19	1.000	1.07
37	1,6,7-	496.97	51.23	147.46	22.13	286.15	546.11	21.49	-1.36	1.20	1.000	1.07
38	1,6,8-	498.18	40.08	135.95	10.62	289.64	545.52	21.77	-1.35	1.19	1.000	1.07
39	1,7,8-	498.01	40.71	136.63	11.30	292.19	544.80	22.31	-1.35	1.19	1.000	1.07
40	2,3,4-	496.28	58.41	154.85	29.52	296.17	546.34	21.51	-1.36	1.20	1.000	1.07
41	2,3,6-	497.84	40.53	136.50	11.17	288.17	545.54	21.81	-1.35	1.19	1.000	1.07
42	2,3,7-	499.14	32.60	128.18	2.85	285.51	544.79	22.23	-1.35	1.19	1.000	1.07
43	2,3,8-	499.23	33.47	129.02	3.69	290.44	544.67	22.32	-1.35	1.19	1.000	1.07
44	2,4,6-	496.65	81.33	177.66	52.33	289.52	547.41	20.75	-1.36	1.20	1.000	1.05
45	2,4,7-	499.28	31.31	126.86	1.53	285.10	545.81	21.52	-1.35	1.19	1.000	1.06
46	2,4,8-	499.48	31.69	127.17	1.84	292.38	545.44	21.75	-1.35	1.19	1.000	1.07
47	2,6,7-	499.28	31.31	126.86	1.53	285.10	546.00	21.49	-1.36	1.19	1.000	1.07
48	3,4,6-	494.00	94.10	191.21	65.88	290.50	548.02	20.47	-1.36	1.20	1.000	1.05
49	3,4,7-	497.77	42.36	138.35	13.02	279.47	546.27	21.32	-1.36	1.19	1.000	1.06

Table 2 (continued)

No.	Molecule	S^\ominus /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$\Delta_f H^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G_R^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	$V_m \times 10^3$ /nm ³	Constant	$c_{p,m}/J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				
								$10^{-3} T$	$10^5 T^{-1}$	$10^7 T^{-2}$	R^2	SE
TCDBTO												
50	1,2,3,4-	522.76	58.38	156.28	43.64	311.42	559.85	14.23	-1.33	1.16	1.000	1.03
51	1,2,3,6-	524.03	38.41	135.94	23.30	315.12	558.92	14.59	-1.33	1.15	1.000	1.03
52	1,2,3,7-	525.27	29.79	126.94	14.30	313.01	558.12	15.03	-1.32	1.15	1.000	1.02
53	1,2,3,8-	525.48	30.61	127.71	15.07	312.56	557.97	15.15	-1.32	1.14	1.000	1.03
54	1,2,3,9-	524.03	38.21	135.74	23.10	307.23	557.99	15.21	-1.32	1.15	1.000	1.03
55	1,2,4,6-	522.42	78.23	176.24	63.60	315.57	560.09	13.95	-1.33	1.15	1.000	1.02
56	1,2,4,7-	525.87	28.60	125.58	12.94	308.85	558.48	14.73	-1.32	1.15	1.000	1.03
57	1,2,4,8-	526.06	28.89	125.81	13.17	309.97	558.19	14.91	-1.32	1.15	1.000	1.03
58	1,2,4,9-	524.49	37.78	135.17	22.53	308.44	558.45	14.82	-1.33	1.15	1.000	1.03
59	1,2,6,7-	524.42	38.00	135.41	22.77	313.27	558.84	14.57	-1.33	1.15	1.000	1.03
60	1,2,6,8-	525.97	27.03	123.98	11.34	304.50	558.43	14.74	-1.32	1.15	1.000	1.03
61	1,2,6,9-	524.41	35.29	132.70	20.06	316.12	558.21	14.91	-1.32	1.15	1.000	1.03
62	1,2,7,8-	525.74	28.25	125.27	12.63	312.96	557.43	15.44	-1.32	1.14	1.000	1.03
63	1,2,7,9-	525.64	25.76	122.81	10.17	315.71	557.73	15.20	-1.32	1.14	1.000	1.03
64	1,2,8,9-	524.34	35.83	133.26	20.62	310.51	557.45	15.49	-1.32	1.14	1.000	1.03
65	1,3,4,6-	521.49	81.88	180.16	67.52	314.16	560.70	13.58	-1.33	1.15	1.000	1.01
66	1,3,4,7-	525.93	30.91	127.87	15.23	312.28	559.16	14.29	-1.33	1.15	1.000	1.02
67	1,3,4,8-	526.16	30.99	127.88	15.24	308.55	558.84	14.50	-1.33	1.15	1.000	1.02
68	1,3,4,9-	524.63	40.12	137.47	24.83	315.23	558.97	14.48	-1.33	1.15	1.000	1.03
69	1,3,6,7-	525.79	28.89	125.90	13.26	315.57	559.19	14.24	-1.33	1.15	1.000	1.02
70	1,3,6,8-	527.38	17.77	114.30	1.66	306.80	558.72	14.45	-1.32	1.15	1.000	1.02
71	1,3,6,9-	526.01	26.07	123.01	10.37	314.00	558.63	14.54	-1.32	1.15	1.000	1.02
72	1,3,7,8-	527.23	18.42	114.99	2.35	310.40	557.72	15.14	-1.32	1.14	1.000	1.02
73	1,3,7,9-	527.35	16.10	112.64	0.00	310.68	557.93	14.97	-1.32	1.14	1.000	1.02
74	1,4,6,7-	521.61	80.13	178.38	65.74	311.51	560.58	13.60	-1.33	1.15	1.000	1.01
75	1,4,6,8-	523.97	67.48	165.03	52.39	307.42	560.04	13.83	-1.33	1.15	1.000	1.01
76	1,4,6,9-	521.68	77.00	175.23	62.59	304.89	559.79	14.05	-1.33	1.15	1.000	1.02
77	1,4,7,8-	525.95	27.08	124.03	11.39	307.70	558.22	14.85	-1.32	1.14	1.000	1.03
78	2,3,4,6-	521.63	84.63	182.87	70.23	306.61	561.04	13.42	-1.33	1.15	1.000	1.01
79	2,3,4,7-	525.55	33.69	130.76	18.12	313.37	559.36	14.23	-1.33	1.15	1.000	1.02
80	2,3,4,8-	525.85	33.90	130.88	18.24	313.19	559.14	14.37	-1.33	1.15	1.000	1.02
81	2,3,4,9-	524.50	42.51	139.90	27.26	307.02	559.24	14.37	-1.33	1.15	1.000	1.03
82	2,3,6,7-	525.69	30.19	127.22	14.58	316.43	558.82	14.53	-1.33	1.15	1.000	1.02
83	2,3,6,8-	527.09	19.33	115.95	3.31	309.97	558.33	14.75	-1.32	1.14	1.000	1.02
84	2,3,7,8-	527.11	21.33	117.94	5.30	308.37	557.40	15.39	-1.32	1.14	1.000	1.03
85	2,4,6,7-	523.33	72.15	169.89	57.25	305.43	560.79	13.42	-1.33	1.15	1.000	1.01
86	2,4,6,8-	526.15	59.46	156.35	43.71	310.63	560.16	13.71	-1.33	1.15	1.000	1.01
87	3,4,6,7-	520.72	84.75	183.26	70.62	306.87	561.27	13.23	-1.33	1.15	1.000	1.00
penta-CDBTO												
88	1,2,3,4,6-	547.15	84.21	184.21	70.18	329.83	574.24	6.37	-1.31	1.11	1.000	0.98
89	1,2,3,4,7-	551.72	34.07	132.71	18.68	326.42	572.79	7.03	-1.30	1.11	1.000	0.98
90	1,2,3,4,8-	551.88	34.18	132.78	18.75	328.42	572.50	7.22	-1.30	1.11	1.000	0.98
91	1,2,3,4,9-	550.35	43.29	142.33	28.30	333.27	572.70	7.15	-1.30	1.11	1.000	0.99
92	1,2,3,6,7-	551.61	28.49	127.17	13.14	330.52	572.25	7.29	-1.30	1.10	1.000	0.98
93	1,2,3,6,8-	553.32	17.57	115.73	1.70	329.67	571.72	7.53	-1.30	1.10	1.000	0.98
94	1,2,3,6,9-	551.65	25.72	124.39	10.36	328.81	571.64	7.62	-1.30	1.10	1.000	0.99
95	1,2,3,7,8-	553.25	18.79	116.97	2.94	330.50	570.81	8.16	-1.29	1.10	1.000	0.99
96	1,2,3,7,9-	553.29	16.43	114.60	0.57	335.17	571.04	7.96	-1.29	1.10	1.000	0.98
97	1,2,3,8,9-	551.56	26.02	124.71	10.68	325.75	570.78	8.24	-1.29	1.10	1.000	0.99
98	1,2,4,6,7-	549.20	70.14	169.53	55.50	331.02	573.48	6.64	-1.30	1.10	1.000	0.97
99	1,2,4,6,8-	551.68	57.78	156.43	42.40	332.67	572.89	6.91	-1.30	1.10	1.000	0.98

Table 2 (continued)

No.	Molecule	S^\ominus /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$\Delta_f H^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G_R^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹	$V_m \times 10^3$ /nm ³	Constant	$c_{p,m}/J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				
								$10^{-3}T$	$10^5 T^{-1}$	$10^7 T^{-2}$	R^2	SE
penta-CDBTO												
100	1,2,4,6,9-	549.25	66.13	165.51	51.48	327.70	572.71	7.06	-1.30	1.10	1.000	0.98
101	1,2,4,7,8-	553.61	16.96	115.03	1.00	331.36	571.12	7.89	-1.29	1.10	1.000	0.99
102	1,2,4,7,9-	553.36	15.88	114.03	0.00	323.86	571.59	7.54	-1.29	1.10	1.000	0.99
103	1,2,4,8,9-	552.04	25.03	123.57	9.54	329.69	571.17	7.91	-1.29	1.10	1.000	0.99
104	1,2,6,7,8-	551.96	29.68	128.25	14.22	331.46	572.06	7.41	-1.30	1.10	1.000	0.98
105	1,2,6,7,9-	552.06	27.30	125.83	11.80	327.67	571.81	7.51	-1.30	1.10	1.000	0.99
106	1,3,4,6,7-	548.38	74.00	173.64	59.61	326.18	573.97	6.33	-1.30	1.10	1.000	0.97
107	1,3,4,6,8-	550.73	61.50	160.44	46.41	327.46	573.54	6.50	-1.30	1.10	1.000	0.97
108	1,3,4,6,9-	548.62	69.71	169.27	55.24	321.06	573.30	6.69	-1.30	1.10	1.000	0.97
109	1,3,4,7,8-	553.87	19.11	117.11	3.08	330.47	571.73	7.50	-1.29	1.10	1.000	0.98
110	1,3,4,7,9-	553.74	18.39	116.43	2.40	330.65	572.10	7.22	-1.30	1.10	1.000	0.98
111	1,3,6,7,8-	553.68	20.69	118.75	4.72	327.81	572.49	7.03	-1.30	1.10	1.000	0.98
112	1,4,6,7,8-	549.17	71.33	170.74	56.71	333.49	573.60	6.56	-1.30	1.10	1.000	0.97
113	2,3,4,6,7-	548.48	75.98	175.58	61.55	325.74	574.41	6.11	-1.30	1.11	1.000	0.96
114	2,3,4,6,8-	551.04	63.51	162.35	48.32	335.56	573.84	6.37	-1.30	1.10	1.000	0.96
115	2,3,4,7,8-	553.29	22.00	120.17	6.14	333.95	571.93	7.45	-1.30	1.10	1.000	0.98
hexa-CDBTO												
116	1,2,3,4,6,7-	574.05	75.52	176.87	61.22	349.00	587.61	-0.95	-1.28	1.06	1.000	0.93
117	1,2,3,4,6,8-	576.36	63.01	163.67	48.02	345.65	587.11	-0.74	-1.27	1.06	1.000	0.93
118	1,2,3,4,6,9-	574.25	72.43	173.72	58.07	345.71	586.91	-0.57	-1.27	1.06	1.000	0.93
119	1,2,3,4,7,8-	579.60	22.55	122.24	6.59	351.20	585.42	0.19	-1.27	1.06	1.000	0.94
120	1,2,3,4,7,9-	579.54	21.89	121.60	5.95	358.75	585.92	-0.17	-1.27	1.06	1.000	0.94
121	1,2,3,4,8,9-	577.96	30.74	130.92	15.27	347.99	585.54	0.17	-1.27	1.06	1.000	0.95
122	1,2,3,6,7,8-	579.62	20.62	120.31	4.66	350.42	585.46	0.14	-1.27	1.06	1.000	0.94
123	1,2,3,6,7,9-	579.58	18.27	117.97	2.32	352.62	585.12	0.29	-1.27	1.06	1.000	0.94
124	1,2,3,6,8,9-	579.28	15.86	115.65	0.00	355.20	584.53	0.67	-1.27	1.06	1.000	0.95
125	1,2,3,7,8,9-	579.18	16.98	116.80	1.15	342.09	584.11	0.99	-1.26	1.05	1.000	0.94
126	1,2,4,6,7,8-	576.71	60.79	161.35	45.70	345.82	586.55	-0.44	-1.27	1.06	1.000	0.93
127	1,2,4,6,7,9-	576.16	59.11	159.83	44.18	349.32	586.24	-0.29	-1.27	1.06	1.000	0.93
128	1,2,4,6,8,9-	576.87	55.56	156.07	40.42	348.18	585.67	0.06	-1.27	1.06	1.000	0.94
129	1,3,4,6,7,8-	576.03	64.54	165.29	49.64	349.10	587.18	-0.82	-1.27	1.06	1.000	0.92
130	1,3,4,6,7,9-	575.64	62.91	163.78	48.13	346.57	586.70	-0.57	-1.27	1.06	1.000	0.93
131	2,3,4,6,7,8-	576.05	67.46	168.21	52.56	339.21	587.47	-0.96	-1.27	1.06	1.000	0.92
hepta-CDBTO												
132	1,2,3,4,6,7,8-	601.64	67.39	169.88	46.54	362.22	600.73	-8.04	-1.25	1.02	1.000	0.88
133	1,2,3,4,6,7,9-	601.05	65.80	168.47	45.13	360.51	600.44	-7.91	-1.25	1.02	1.000	0.89
134	1,2,3,4,6,8,9-	601.87	62.10	164.52	41.18	365.97	599.88	-7.57	-1.24	1.02	1.000	0.89
135	1,2,3,4,7,8,9-	605.31	21.94	123.34	0.00	369.86	599.01	-7.15	-1.24	1.02	1.000	0.90
OCDBTO												
136	1,2,3,4,6,7,8,9-	626.69	68.95	173.34	0.00	386.08	614.13	-15.21	-1.22	0.98	1.000	0.85

Note: R^2 —relative coefficient; SE—standard error.

2.1 S^\ominus 与 N_{PCS} 的关系

采用 SPSS 12.0 for Windows 程序对 PCDBTOs 的 S^\ominus 与 N_{PCS} 进行线性回归, 求得相关方程如下

$$S^\ominus = 413.083 + 27.924 N_1 + 29.494 N_2 + 29.223 N_3 + 28.136 N_4 - 2.983 N_{46} - 1.818 N_0 - 0.317 N_p$$

$$R^2 = 1.000, SE = 0.516 \quad (11)$$

由式 (11) 可见, S^\ominus 与 N_{PCS} 之间有很好的相关性 ($R^2 = 1.000$), 这说明氯原子的取代位置和取代数目的变化能很好地解释 S^\ominus 的变化。随着氯原子取代个数的增加, S^\ominus 值增加, 并且母体上各个位置每取代一个氯原子使得 S^\ominus 的增加值不同, 其中 2 (8) 位每取代一个氯原子使得 S^\ominus 的增加值 (29.494 J · mol⁻¹ · K⁻¹) 大于其他 3 个位置。

4,6 位同时取代一个氯原子时 S^\ominus 的增加值为 $-2.983 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。取代氯原子两两间的相互位置关系中邻位 N_o 。每增加 1 时, S^\ominus 增加 $-1.818 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 对位 N_p 每增加 1 时, S^\ominus 增加 $-0.317 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 而间位 N_m 没有进入相关方程, 可见, 相互位置关系中 N_o 对 S^\ominus 的影响大于 N_m 和 N_p 对 S^\ominus 的影响。

2.2 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 的计算结果和异构体的相对稳定性

在本研究中, 通过设计等键反应式 (1), 推导出式 (4) 和式 (5), 计算了 PCDBTOs 的标准生成热 $\Delta_f H^\ominus$ 和标准生成自由能 $\Delta_f G^\ominus$, 结果见表 2。

由表 2 可见, 随着氯原子取代数目的增多, $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 总体上呈下降趋势。在氯原子取代数目相同的同一组异构体中, 因为氯原子的取代位置不同, 相应的 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 也存在差异。结合热力学的原理, 对同组异构体而言, $\Delta_f G^\ominus$ 小的异构体比较稳定且易生成, $\Delta_f G^\ominus$ 大的异构体不稳定且不易生成。在每一组 PCDBTOs 异构体中, 以 $\Delta_f G^\ominus$ 最小的为基准, 计算得到其他异构体的相对自由能 ($\Delta_f G^\ominus$) 列于表 2, $\Delta_f G^\ominus$ 小的异构体容易生成, 反之, 则不易生成。因此, 根据表 2 中 PCDBTOs 的 $\Delta_f G^\ominus$ 数值大小, 可判别出自然界中存在的 PCDBTOs 各异构体相对含量的高低。表 3 列出了 7 组异构体中最稳定和最不稳定的异构体。

表 3 PCDBTOs 各组异构体中最稳定和最不稳定的异构体
Table 3 The most stable and unstable isomers in different isomer groups for PCDBTOs

Compound	The most stable isomer	The most unstable isomer
MCDBTO	3-	4-
DCDBTO	3,7-;2,7-	4,6-
tri-CDBTO	1,3,7-;1,3,8-	3,4,6-
TCDBTO	1,3,7,9-	3,4,6,7-
penta-CDBTO	1,2,4,7,9-;1,2,3,7,9-	1,2,3,4,6-
hexa-CDBTO	1,2,3,6,8,9-	1,2,3,4,6,7-
hepta-CDBTO	1,2,3,4,7,8,9-	1,2,3,4,6,7,8-

由表 3 可见, 在 MCDBTO、DCDBTO、tri-CDBTO、TCDBTO、penta-CDBTO、hexa-CDBTO 和 hepta-CDBTO 7 组异构体中, 最不稳定异构体的氯原子都尽量取代在同一苯环上, 并且都取代在 4 位或同时取代在 4 位和 6 位位置上。最稳定异构体与其他异构体相比, 氯原子都尽可能平均分配在两个苯环上, 氯原子相互之间也较远离。

同样采用 SPSS 12.0 for Windows 程序对 PCDBTOs 的 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 与 N_{PCS} 进行了线性回归, 相关方程如下

$$\Delta_f H^\ominus = 93.023 - 15.057 N_1 - 25.318 N_2 - 24.144 N_3 - 12.199 N_4 + 39.838 N_{46} + 13.040 N_o + 2.992 N_m \quad (12)$$

$$R^2 = 0.966, \text{SE} = 4.013$$

$$\Delta_f G^\ominus = 186.161 - 14.080 N_1 - 24.857 N_2 - 23.603 N_3 - 11.288 N_4 + 40.733 N_{46} + 13.582 N_o + 3.036 N_m \quad (13)$$

$$R^2 = 0.965, \text{SE} = 4.131$$

由式 (12)、式 (13) 可见, $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 与 N_{PCS} 的回归方程的相关系数 $R^2 \geq 0.965$, 标准误差 SE 分别为 4.013 和 4.131, 说明, $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 与 N_{PCS} 之间有着较好的相关性。同时, N_{PCS} 对 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 的影响具有相似的规律: 随着母体 DBTO 上氯原子取代个数的增多, $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 值都减小, 4 (6) 位位置每取代一个氯原子使得 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 的减小值都小于其他 3 个位置, 说明氯原子取代在 4 (6) 位最不稳定, 同时, 当 4 位和 6 位同时被氯原子取代时, $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 的增加值分别为 39.838、40.733 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 使得相应的化合物不稳定。氯原子两两间相互位置关系 (N_o 、 N_m 、 N_p) 中, 当 N_o 增加 1 时, $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 分别增加 13.040、13.582 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; N_m 增加 1 时, $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 分别增加 2.992、3.036 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; N_p 对 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 的影响很小, 没有进入相关方程。可知, N_o 、 N_m 、 N_p 中 N_o 对 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 的影响最大, N_p 对 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 的影响最小 ($N_o > N_m > N_p$), 说明氯原子两两处于邻位的个数越多越不稳定, 间位次之, 即氯原子相互越靠近越不稳定。

2.3 $c_{p,m}$ 与温度之间的相关性

基于 Gaussian 03 程序的输出文件, 采用统计热力学程序计算了 PCDBTOs 化合物在 200~1000 K 的 $c_{p,m}$, 并用最小二乘法研究了 $c_{p,m}$ 与温度 (T 、 T^{-1} 和 T^{-2}) 之间的相关性, 其相关方程见表 2。结果显示, PCDBTOs 各异构体的 $c_{p,m}$ 与 T 、 T^{-1} 和 T^{-2} 有着很好的相关性, 其相关系数 (R^2) 均等于 1.000, SE 最大的化合物是没有氯原子取代的母体二苯并噻吩亚砷, 为 1.30, 同时, SE 随着氯原子的取代数目的增多而减小。因此, 本研究的相关方程可以用来预测 PCDBTOs 各异构体在不同温度时的 $c_{p,m}$ 。

2.4 PCDBTOs 的 V_m 与毒性的预测

以相应的分子编号为横坐标, PCDBTOs 的 V_m 数值为纵坐标作图, 结果见图 3。

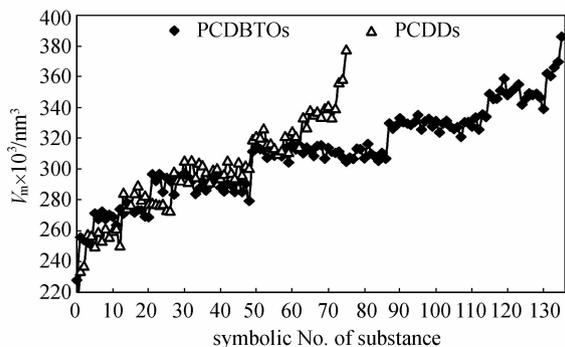


图 3 BHandHLYP/6-31G* 水平计算得到的 PCDBTOs 和 PCDDs 的 V_m

Fig. 3 V_m of PCDBTOs and PCDDs calculated at BHandHLYP/6-31G* level

由图 3 可见, 随着氯原子取代个数的增加, PCDBTOs 的 V_m 数值增加。文献[17]认为, 在同一系列化合物中, 分子体积与生物毒性之间表现出一个值得引起注意的共性, 即分子体积为 $0.309 \sim 0.320 \text{ nm}^3$ 是化合物具有高毒性的潜在必要条件, 其他分子的体积与这一数值越接近毒性越大, 即生物有效浓度与分子体积的关系曲线呈倒“V”字形, 其底部对应于 $0.309 \sim 0.320 \text{ nm}^3$, PCDDs 系列化合物的分子体积也列于图 3。表 4 列出了 PCDDs 系列化合物毒性与体积的对应关系, 表 4 数据均取自文献[17]。

表 4 PCDDs 异构体的体积和毒性值

Table 4 Volume of some PCDDs and toxicity available

Compound	V_m /nm ³	LD ₅₀ (marmot) /μg·kg ⁻¹	LD ₅₀ (mouse) /μg·kg ⁻¹
2,8-DCDD	0.2681	10 ⁶	
2,3,7-tri-CDD	0.2722	29444	>3000
2,3,7,8-TCDD	0.3092	0.6—2.0	283.7
1,2,3,7,8-penta-CDD	0.3455	3.1	337.5
1,2,4,7,8-penta-CDD	0.3651	1125	>5000
1,2,3,4,7,8-hexa-CDD	0.3534	72.5	825
1,2,3,6,7,8-hexa-CDD	0.3559	70—100	1250
1,2,3,7,8,9-hexa-CDD	0.3465	60—100	>1440
1,2,3,4,6,7,8-hepta-CDD	0.3954	7200	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDBTO	0.3923		>40000

由表 4 可见, PCDDs 系列化合物中对 marmot 和 mouse 毒性最大的异构体都是 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDD 的体积为 0.3092 nm^3 。不仅如此,

文献[17]还报道了其他系列有机化合物的毒性与体积也存在这一值得注意的共性(分子体积为 $0.309 \sim 0.320 \text{ nm}^3$ 是有机化合物具有高毒性的潜在必要条件)。因此, 根据图 3 和表 4 可以推测, PCDBTOs 系列化合物中, 毒性最大的异构体可能在 4 取代中, 体现出与 PCDDs 系列化合物类似的特征。

3 结 论

计算得到的 PCDBTOs 的 S^\ominus 与 N_{PCS} 之间有很强的相关性 ($R^2 = 1.000$)。设计等键反应, 计算了 PCDBTOs 系列化合物的 $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$, 并与 N_{PCS} 进行了线性回归, 结果表明: $\Delta_f H^\ominus$ 和 $\Delta_f G^\ominus$ 与 N_{PCS} 同样具有较好的相关性, 方程相关系数 R^2 分别为 0.966 和 0.965。根据同一组异构体中各化合物 $\Delta_f G_R^\ominus$ 的大小, 从理论上求得异构体的相对稳定性顺序, 其中最不稳定异构体的氯原子都优先取代在同一苯环上, 并且都取代在 4 位或同时取代在 4 位和 6 位位置上。最稳定的异构体与其他异构体相比, 氯原子都尽量平均分配在两个苯环上, 且相互取代位置也较远离。同时, 计算得到 PCDBTOs 化合物不同温度时的 $c_{p,m}$, 发现 $c_{p,m}$ 与温度 (T 、 T^{-1} 和 T^{-2}) 之间存在着很好的相关性 ($R^2 = 1.000$)。根据分子体积与毒性之间的关系推测了 PCDBTOs 系列化合物的毒性, 毒性最大的异构体可能在 4 取代中, 当氯原子取代数目多于 4 时, 异构体的毒性变小。本研究的结果对于进一步研究 PCDBTOs 系列化合物的稳定性、环境行为以及卤代芳烃各种性质的变化规律, 具有一定的参考价值。

References

- [1] Hegazi A H, Andersson J T, El-Gayar M S. Application of gas chromatography with atomic emission detection to the geochemical investigation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian crude oils. *Fuel Processing Technology*, 2003, **85**: 1-19
- [2] Burkow I C, Jorgensen E, Meyer T, Rekdal O, Sydnnes L K. Experimental simulation of chemical transformations of aromatic compounds in sediments. *Org. Geochem.*, 1990, **15**: 101-108
- [3] Zen Xiaolan (曾小岚), Liu Jun (刘君), Liu Jianhua (刘建华), Yang Yongtan (杨永坛). Speciation distribution of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in crude oil. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2006, **34**:

- 1546-1550
- [4] Sinkkonen S, Kolehmainen E, Paasivirta J, Koistinen J, Lahtipera M, Lammi R. Identification and level estimation of chlorinated neutral aromatic sulfur compounds and their alkylated derivatives in pulp mill effluents and sediments. *Chemosphere*, 1994, **28**: 2049-2066
- [5] Cai Z W, Daryl E, Giblin V M, Sadagopa R, Michael L G. Mass-profile monitoring in trace analysis: identification of polychlorodibenzothiophenes in crab tissues collected from the Newark/Raritan bay system. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 1535-1538
- [6] Martinez S, Sastre A, Alguacil F J. Gold extraction equilibrium in the system Cyanex 921-HCl-Au(III). *J. Hydrometallurgy*, 1997, **46**: 205-214
- [7] Martin M I, Alguacil F J. Synergism in gold-cyanide extraction with Primene JMT-Cyanex 925 mixed extractant system. *J. Hydrometallurgy*, 1998, **49**: 309-322
- [8] Wang Z Y, Zhai Z C, Wang L S. Prediction of gas phase thermodynamic properties of polychlorinated dibenzo-furans by DFT. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2005, **725**: 55-62
- [9] Wang Zunyao (王遵尧), Wu Yingchun (吴迎春), Kikuchi O, Watanabe T. DFT study of tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxins. *Acta Chim. Sinica (化学学报)*, 2003, **61**: 840-845
- [10] Wang Zunyao (王遵尧), Han Xiangyun (韩香云), Zhai Zhicai (翟志才), Wang Liansheng (王连生). Study on the thermodynamic property and relative stability of a series of polychlorinated biphenyls by density functional theory. *Acta Chim. Sinica (化学学报)*, 2005, **63**: 964-972
- [11] Zhai Z C, Wang Z Y, Wang L S. Quantitative structure-property relationship study of GC retention indices for PCDFs by DFT and relative position of chlorine substitution. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2005, **724**: 115-124
- [12] Yu Jing (余菁), Zhang Xingchuan (张幸川), Wang Zunyao (王遵尧), Zeng Xiaolan (曾小兰). Study on the thermodynamic properties and stability of series of polybrominated dibenzo-furans by density functional theory. *Acta Chim. Sinica (化学学报)*, 2006, **64**: 1961-1968
- [13] Yuan L X, Yu J, Wang Z Y, Liu H X, Ju X H. Thermodynamic property and relative stability of 76 polybrominated naphthalene by density functional theory. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**: 2032-2037
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Raghavachari, Revision A1. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003
- [15] Yao Yunbin (姚允斌), Xie Tao (解涛), Gao Yingmin (高英敏). Handbook of Physics and Chemistry (物理化学手册). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 912-1015
- [16] Chen S D, Liu H X, Wang Z Y. Study of structural and thermodynamic properties for polychlorinated dibenzothiophenes by density functional theory. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**: 1195-1202
- [17] Wang Z Y, Han X Y, Wang L S, Zhai Z C. Relationship between toxicity and molecular volume of dioxins, organic phosphorous compounds and *n*-alkanols. *Chinese Science Bulletin*, 2004, **49**: 1437-1441