

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016042605

薛秀玲, 吴志渊, 李吉安, 等. 不同溴取代对多溴联苯醚分子平面结构的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 133-140.

XUE Xiuling, WU Zhiyuan, LI Ji'an, et al. Effects of different bromine substitution on the planarity of the two benzene rings in PBDEs [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 133-140.

不同溴取代对多溴联苯醚分子平面结构的影响*

薛秀玲** 吴志渊 李吉安 马蕊

(华侨大学化工学院, 厦门, 361021)

摘 要 多溴联苯醚(PBDEs)同系物有 209 种, 溴取代数和位置不同, 对其空间结构稳定性有影响, PBDEs 分子平面可能会发生扭转, 继而影响它们的物理化学性质, 因此研究最稳定的存在构型及溴取代对 PBDEs 平面结构的影响尤为重要. 本文以多溴联苯醚为研究对象, 通过 Gaussian03 软件在 B3LYP/6-31G* 水平下运用量子化学方法分别对 PBDEs 进行强制平面结构优化和非平面结构优化, 并对数据进行分析得出 Br 取代对 PBDEs 分子结构的影响. 结果表明, 所考察的 PBDEs 均为非平面结构更稳定, 即 Br 取代会引起 PBDEs 平面结构扭转. 从分子的量子化学参数分析, 非平面结构优化的 PBDEs 的醚键键角 (θ_{C-O-C}) 变小, 1, 1' 位键长 (R_{Cl-O} 、 $R_{O-Cl'}$) 和 6, 6' 位键长 (R_{C6-*} 、 $R_{C6'-*}$) 增大, 偶极距 μ 值增大, 但二面角 (D) 大小与 R_{C6-*} 、 $R_{C6'-*}$ 无明显变化规律.

关键词 多溴联苯醚(PBDEs), Br 取代, 非平面结构优化, 强制平面结构优化, 量子化学参数.

Effects of different bromine substitution on the planarity of the two benzene rings in PBDEs

XUE Xiuling** WU Zhiyuan LI Ji'an MA Rui

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen, 361021, China)

Abstract: There are 209 homologs of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). The number and location of bromine substitution have great effects on their structures. The substitution of bromine may caused the torsion of the plane of PBDEs, which will affect their physical and chemical properties. Therefore, it is important to find out the most stable configuration of PBDEs and the influence of bromine substitution on the planar structure of PBDEs. Quantum chemistry calculations at B3LYP/6-31G* levels using Gaussian 03 software were performed to optimize the structure of the PBDEs, and the effects of different bromine substitution on the planarity of the two benzene rings in PBDEs molecules were analyzed. The results showed that non-planar structure were relatively stable when PBDEs are substituted by bromine atoms. The substitution of bromine apparently caused the torsion of the plane of PBDEs. According to the calculation of structural theoretical chemistry, θ_{C-O-C} values of non-planar structure optimized PBDEs were lower, while R_{Cl-O} , R_{O-Cl} , R_{C6-*} , $R_{C6'-*}$ and μ were higher as compared with the planar structure optimized PBDEs. The substitution of bromine altered D , but no correlations were observed between R_{C6-*} , $R_{C6'-*}$ and D .

Keywords: PBDEs, bromine substitution, non-planar optimize structure, compulsive plane optimize

2016 年 4 月 26 日收稿 (Received: April 26, 2016).

* 国家自然科学基金 (21207043) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21207043)

** 通讯联系人, E-mail: xiulingxue@163.com

Corresponding author, E-mail: xiulingxue@163.com

structure, quantum-chemical descriptors.

多溴联苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 属于溴系阻燃剂的一种, 其化学通式为 $C_{12}H_nBr_{(10-n)}O$. 依 Br 原子数量不同分为 10 个同系物组, 共有 209 种同系物, 常见的如四溴联苯醚 (tetra-BDEs)、五溴联苯醚 (penta-BDEs)、六溴联苯醚 (hexa-BDEs)、八溴联苯醚 (octa-BDEs) 和十溴联苯醚 (deca-BDEs) 等, 分别含有 4、5、6、8、10 个 Br 原子^[1-3].

目前对 PBDEs 的研究大多集中在实验研究, 如 PBDEs 在不同环境介质和生物体内的暴露浓度的检测、迁移转化及其脱溴降解机制等^[4-6]. 随着计算机的发展, 国内外学者开展了对 PBDEs 的理论计算研究, 即对 PBDEs 进行定量构效关系 (QSAR) 研究^[7-8]. 主要包括: PBDEs 分子间的构效关系和分子内的构效关系研究. 分子间的构效关系即研究不同 PBDEs 的环境活性参数的定量预测模型, 这方面的研究相对较多^[9], Zhou 等^[10] 采用高斯 09 软件, 密度泛函 (DFT) 方法, 分别在 6-311+G(d, p) 和 M062X/6-311+G(d, p) 水平下计算频率和过渡态, 并以 BDE-15 为例, 研究多溴联苯醚的光降解机理和动力学. Li 等^[11] 运用 PM3 半经验算法及密度泛函理论 B3LYP/6-311+G(d, p) 水平下对 HO-PBDEs 优化, 获得分子体积, 偶极矩和轨道能量等量子化学参数, 构建了 HO-PBDEs 和甲状腺激素受体的构效关系模型. WANG 等^[12] 建立 3-D-QSAR 模型, 运用比较分子力场分析 (CoMFA) 和比较相似性指数分析 (CoMSIA) 确定了影响 PBDE 的芳香烃受体相对亲和力 (RBA) 的影响因素. 本课题组也研究了 PBDEs 的气相色谱保留时间定量构效关系^[13] 及 PBDEs 的生物富集系数的定量构效关系^[14], 而对于分子内构效关系即还原脱 Br 的反应途径与中间产物的研究报道相对较少, 目前仅发现有文献报道二噁英的脱氯降解规律^[15-17], 对于 PBDEs 分子内构效关系的研究尚未见报道.

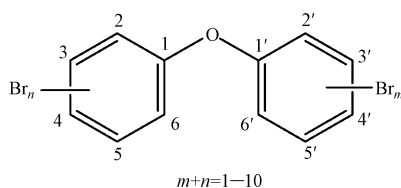
为了便于研究, 在其构型的应用中, 均将其默认为平面构型^[18]. 但有研究者发现^[19-20], PBDEs 的辛醇/水分配系数、色谱保留时间、焓等物理化学性质因溴取代位的不同而有所差异, 即溴取代基的影响使得 PBDEs 分子平面可能会发生扭转, 继而影响它们的物理化学性质. 溴在 PBDEs 醚键的邻位取代 (即取代位置为 2-, 2'-, 6- 或 6'-), 引起 2 个苯环之间的扭转, 减弱它们的共平面性, 引起不同 PBDE 分子的体积差异, 称作“邻位效应”, 会影响它们的物理化学性质, 即不同构型的 PBDEs 异构体, 其立体结构、理化性质不同, 分子的稳定度也不同, 对 PBDEs 的毒性效应有较大的影响^[21], 例如 BDE-209 的毒性低且非持久性, 但由于其分子结构的不稳定, 易转化为溴化程度较低的同族元素, 更有毒性和生物蓄积性, 进而会使得 PBDEs 的 QASR 的研究中存在一定偏差, 因此找出 PBDEs 最稳定存在的构型及溴取代对多溴联苯醚平面结构的影响规律尤为重要.

本文通过 Gaussian 03W 软件对 PBDEs 进行强制平面结构优化和非平面结构优化, 比较两种优化模式下的 E_T . E_T 越低, 其分子越稳定, 由此判断 PBDEs 分子稳定存在的构型; 另外, 探索相关量子化学参数对 PBDEs 分子不同构型的影响规律.

1 研究方法 (Methods)

通过 Chem3D 构成 PBDEs 分子结构骨架, 建立其 2D、3D 分子模型, 采用密度泛函理论算法中的 B3LYP 方法, 运用 Gaussian 03W, 在 B3LYP/6-31G * 水平下分别进行强制平面结构优化和非平面结构优化, 并提取出相关量子化学参数如分子总能量 E_T 和二面角 D .

对 PBDEs 的每一个 C 原子进行编号, 后续分析均以该编号为准. PBDEs 结构式如下:



判断 PBDEs 的结构是平面还是非平面, 主要是研究两个苯环平面之间二面角 D 的大小, 当 D 为 0° 时, PBDEs 为平面结构; 当 D 大于或小于 0° 时, PBDEs 为非平面结构. 经分析发现 PBDEs 中不同 Br 在

6,6'位的取代对 PBDEs 平面扭转影响较大,因为 6,6'位的两个 Br 取代原子位于两个苯环平面的中间,该位置是否被溴原子取代可能对整个平面有较大的影响.当 6,6'位无 Br 取代、单个 Br 取代或者两个 Br 取代时,可能会出现不同的构型,因此将 Br 在 6,6'位的取代分为两类:

(1) 极端取代,共 3 种:无 Br 取代即二苯醚(DE),PBDEs 单侧苯环全 Br 取代即 BDE-116(2,3,4,5,6-PeBDE) 和 PBDEs 两侧苯环全 Br 取代即 BDE-209(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeBDE).

(2) 普通取代:6,6'位均无 Br 取代,6,6'位有单个 Br 取代,6,6'位两个 Br 取代.

由于 PBDEs 包括从 1—10 个 Br 取代的 209 种同系物,本文根据分子的结构特征,随机选取不同的溴取代基的分子进行研究,如表 1 所示.

表 1 PBDEs 的部分量子化学参数

Table 1 Estimated quantum chemical parameters of PBDEs

溴取代 Bromine substitution	结构 Optimize structure	分子总能量 The molecular total energy (E_T)	键角 The bond angel (θ_{C-O-C})	分子偶极距 The dipole moment (μ)	二面角 Dihedral angle (D)	键长 The bond length (R_{Cl-O})	键长 The bond length ($R_{O-Cl'}$)	
极端取代	DE	平面	-538.5028	132.62	0.6201	0	1.3751	1.3751
	BDE-116 2,3,4,5,6,-PeBDE	非平面	-538.5128	120.89	0.9688	41.62	1.3823	1.3819
		平面	-13393.9900	146.71	3.6058	0	1.3747	1.3541
	BDE-209 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeBDE	非平面	-13394.0098	120.17	1.3739	86.46	1.3930	1.3643
平面		-26249.3819	163.82	0.2820	0	1.4106	1.4106	
BDE-2 3-MoBDE	非平面	-26249.4980	130.16	0.6595	94.11	1.3690	1.3673	
	平面	-3109.6071	132.58	2.0710	0	1.3773	1.3709	
BDE-3 4-MoBDE	非平面	-3109.6172	120.84	2.7241	49.42	1.3858	1.3764	
	平面	-3109.6071	132.58	2.0710	0	1.3773	1.3709	
BDE-4 2,2'-DiBDE	非平面	-3109.6171	120.90	2.0645	45.39	1.3849	1.3776	
	平面	-5680.7054	133.41	3.4555	0	1.3677	1.3677	
BDE-6 2,3'-DiBDE	非平面	-5680.7164	119.77	3.3384	86.46	1.3795	1.3748	
	平面	-5680.7083	133.38	3.5887	0	1.3729	1.3642	
BDE-14 3,5-DiBDE	非平面	-5680.7189	120.38	3.4806	24.85	1.3791	1.3772	
	平面	-5680.7105	132.65	2.2403	0	1.3812	1.3653	
BDE-20 2,3,3'-TrBDE	非平面	-5680.7204	120.54	2.5156	61.90	1.3903	1.3715	
	平面	-8251.8086	133.60	3.8734	0	1.3748	1.3615	
BDE-31 2,4',5-TrBDE	非平面	-8251.8193	120.54	3.1394	41.41	1.3821	1.3730	
	平面	-8251.8118	133.41	1.0558	0	1.3772	1.3590	
BDE-38 3,4,5-TrBDE	非平面				不存在			
	平面	-8251.8077	132.49	3.0672	0	1.3822	1.3637	
6,6'位无 Br 取代	BDE-55 2,3,3',4-TeBDE	非平面	-8251.8176	120.50	3.3027	61.83	1.3912	1.3699
		平面	-10822.9078	133.51	3.3576	0	1.3765	1.3593
BDE-61 2,3,4,5-TeBDE	非平面	-10822.9186	120.46	2.6466	47.49	1.3842	1.3704	
	平面	-10822.9036	133.53	3.0151	0	1.3837	1.3532	
BDE-80 3,3',5,5'-TeBDE	非平面	-10822.9144	119.99	3.5457	85.69	1.3946	1.3631	
	平面	-10822.9168	132.57	0.1610	0	1.3719	1.3719	
BDE-86 2,2',3,4,5-PeBDE	非平面	-10822.9263	121.01	0.2474	40.19	1.3790	1.3790	
	平面	-13394.0041	133.35	3.3609	0	1.3741	1.3601	
BDE-90 2,2',2,4',5-PeBDE	非平面	-13394.0161	120.28	4.0355	101.65	1.3839	1.3681	
	平面	-13394.0107	133.47	1.7376	0	1.3699	1.3631	
BDE-126 3,3',4,4',5-PeBDE	非平面	-13394.0224	120.35	1.8294	99.59	1.3807	1.3712	
	平面	-13394.0116	132.28	0.5762	0	1.3747	1.3684	
BDE-129 2,2',3,3',4,5-HxBDE	非平面	-13394.0211	120.61	0.9832	52.58	1.3831	1.3751	
	平面	-15965.1036	133.42	2.8894	0	1.3628	1.372	
BDE-133 2,2',3,3',5,5'-HxBDE	非平面	-15965.1161	102.18	3.4622	101.35	1.3695	1.382	
	平面	-15965.1101	133.37	1.3060	0	1.3675	1.3675	
		非平面	-15965.1216	120.48	1.5233	98.93	1.3782	1.3730

续表1

溴取代 Bromine substitution	结构 Optimize structure		分子总能量 The molecular total energy (E_T)	键角 The bond angel (θ_{C-O-C})	分子偶极距 The dipole moment (μ)	二面角 Dihedral angle (D)	键长 The bond length (R_{Cl-O})	键长 The bond length ($R_{O-Cl'}$)
6,6'位无 Br 取代	BDE-159 2,3,3',4,5,5'-HxBDE	平面	-15965.1094	133.34	0.7584	0	1.3739	1.3595
		非平面	-15965.1194	121.14	0.8047	43.85	1.3813	1.3701
	BDE-170 2,2',3,3',4,4',5-HpBDE	平面	-18536.2025	133.20	1.8687	0	1.3700	1.3644
		非平面				不存在		
	BDE-189 2,3,3',4,4',5,5'-HpBDE	平面	-18536.2063	133.42	0.2662	0	1.3722	1.3600
		非平面	-18536.2162	120.98	0.3935	43.23	1.3796	1.3712
BDE-194 2,2',3,3',4,4',5,5'-OcBDE	平面	-21107.3014	133.20	0.7820	0	1.3669	1.3669	
	非平面				不存在			
6,6'位单 Br 取代	BDE-10 2,6-DiBDE	平面	-5680.7054	133.41	3.4555	0	1.3677	1.3677
		非平面	-5680.7161	120.22	1.9218	-3.69	1.3890	1.3685
	BDE-19 2,2',6-TrBDE	平面	-8251.7840	142.96	2.2605	0	1.3693	1.3813
		非平面	-8251.8182	119.30	3.1865	37.42	1.3833	1.3717
	BDE-46 2,2',3,6'-TeBDE	平面	-10822.8822	143.07	2.8264	0	1.3845	1.3675
		非平面	-10822.9190	119.26	4.1528	80.77	1.3729	1.3812
	BDE-62 2,3,4,6-TeBDE	平面	-10822.9147	120.12	1.2657	0	1.3922	1.3650
		非平面	-10822.9148	120.14	1.2642	-1.071	1.3922	1.3650
	BDE-84 2,2',3,3',6-PeBDE	平面	-13393.9810	142.39	3.5540	0	1.3721	1.3833
		非平面	-13394.0188	119.32	3.2446	37.188	1.3826	1.3714
	BDE-116 2,3,4,5,6-PeBDE	平面	-13393.9900	146.71	3.6058	0	1.3747	1.3541
		非平面	-13394.0098	120.17	1.3739	-0.10	1.3930	1.3643
	BDE-144 2,2',3,4,5',6-HxBDE	平面	-15965.0778	144.70	2.7860	0	1.3757	1.3822
		非平面	-15965.1197	119.59	0.6295	-35.275	1.3816	1.3709
	BDE-154 2,2',4,4',5,6'-HxBDE	平面	-15965.0808	145.72	1.0314	0	1.3703	1.3839
		非平面	-15965.1229	119.25	1.4359	36.97	1.3791	1.3732
	BDE-160 2,3,3',4,5,6-HxBDE	平面	-15965.0927	147.94	2.4997	0	1.3683	1.3561
		非平面	-15965.1136	120.10	1.6259	-0.077	1.3878	1.3670
	BDE-171 2,2',3,3',4,4',6-HpBDE	平面	-18536.1786	142.01	2.5164	0	1.3729	1.3826
		非平面	-18536.2157	120.19	2.6279	-5.0545	1.3773	1.3699
BDE-190 2,3,3',4,4',5,6-HpBDE	平面	-18536.1923	146.98	1.2521	0	1.3668	1.3575	
	非平面	-18536.2139	120.12	1.8380	0.0058	1.3851	1.3682	
BDE-54 2,2',6,6'-TeBDE	平面				不存在			
	非平面	-10822.9163	123.96	2.0546	55.78	1.3749	1.3749	
BDE-96 2,2',3,6,6'-PeBDE	平面				不存在			
	非平面	-13394.0164	124.06	2.6015	130.50	1.3759	1.3727	
BDE-104 2,2',4,6,6'-PeBDE	平面				不存在			
	非平面	-13394.0142	127.48	2.6575	93.54	1.3734	1.3665	
6,6'位两个 Br 取代	BDE-136 2,2',3,3',6,6'-HeBDE	平面			不存在			
		非平面	-15965.1162	123.99	2.3711	-55.27	1.3742	1.3742
BDE-150 2,2',3,4',6,6'-HeBDE	平面				不存在			
	非平面	-15965.1181	123.99	1.7905	-55.08	1.3736	1.3745	
BDE-184 2,2',3',4,4',6,6'-HpBDE	平面				不存在			
	非平面	-18536.2168	123.94	1.2067	56.01	1.3728	1.3747	
BDE-197 2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE	平面				不存在			
	非平面	-21107.3139	123.94	0.8264	-55.27	1.3734	1.3734	
BDE-202 2,2',3,3',5,5',6,6'-OcBDE	平面	-21107.2008	162.92	0.3026	0	1.4052	1.4052	
	非平面	-21107.3139	125.33	0.8264	54.60	1.3734	1.3734	
BDE-207 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	平面				不存在			
	非平面	-23678.4080	124.86	0.8943	58.30	1.3727	1.3736	

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 极端取代

在极端取代中研究无 Br 取代 DE、PBDEs 单侧苯环全 Br 取代 BDE-116 和两侧苯环全 Br 取代 BDE-209 的 3 个特殊取代的 PBDE 分子,如表 1 所示.在表 1 中,DE、BDE-116 和 BDE-209 分子平面结构和非平面结构的 E_T 分别为 -538.5028、-13393.9900、-26249.3819 和 -538.5128、-13394.0098、-26249.4980,非平面结构优化的 PBDEs 较强制平面结构优化的 PBDEs 的 E_T 更低,即分子更稳定.此外,3 种 PBDEs 分子的二面角大小不同($D=41.62\text{—}94.11^\circ$),说明 Br 取代对苯环平面的扭转有不同程度的影响.图 1 为优化后各 PBDEs 分子的三维立体结构图.

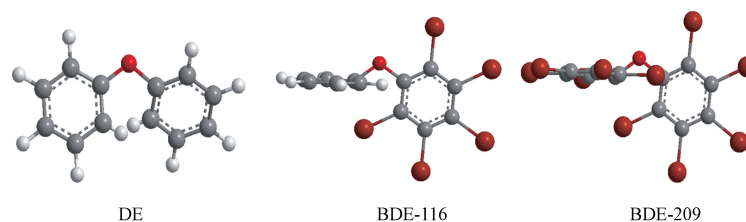


图 1 极端取代的 PBDEs 的三维立体结构图

Fig.1 Three-dimensional structures of Br substituted PBDEs under the extreme condition

2.2 普通取代

2.2.1 PBDEs 分子 6,6' 位无 Br 取代

为使获得的数据具有一定的代表性和广泛性,随机选择在 6,6' 位无 Br 取代,溴原子取代个数分别为 1—8 个的 PBDEs,即 BDE-2、BDE-3、BDE-4、BDE-6、BDE-14、BDE-20、BDE-31、BDE-38、BDE-55、BDE-61、BDE-80、BDE-86、BDE-90、BDE-126、BDE-129、BDE-133、BDE-159、BDE-170、BDE-189、BDE-194 共 20 个 PBDEs 进行研究.结果见表 1.在表 1 中,BDE-2、BDE-3、BDE-4、BDE-6、BDE-14、BDE-20、BDE-31、BDE-38、BDE-55、BDE-61、BDE-80、BDE-86、BDE-90、BDE-126、BDE-129、BDE-133、BDE-159、BDE-170、BDE-189、BDE-194,17 种 6,6' 位无 Br 取代的 PBDEs 分子结构参数表明,非平面结构优化的 PBDEs 与强制平面结构优化的 PBDEs 相比,其 E_T 更低,分子更稳定.但 BDE-31、BDE-170、BDE-194 分子无法进行非平面结构优化,因此认为其非平面分子结构不存在;即对于 6,6' 位无 Br 取代的 PBDEs 分子,强制平面结构优化的 PBDEs 和非平面结构优化的 PBDEs 可能同时存在时,非平面结构优化的 PBDEs 更稳定.

不同 PBDEs 分子空间构型不同,在 Br 取代影响下其二面角的大小也不同($D=24.85^\circ\text{—}101.64^\circ$),优化后部分 PBDEs 分子的三维立体结构图如图 2 所示.

2.2.2 PBDEs 分子 6,6' 位单个 Br 取代

在 6,6' 位单个 Br 取代的 PBDEs 分子中,选择 2 个 Br 取代(BDE-10)、3 个 Br 取代(BDE-19)、4 个 Br 取代(BDE-46、BDE-62)、5 个 Br 取代(BDE-84、BDE-116)、6 个 Br 取代(BDE-114、BDE-154、BDE-160)、7 个 Br 取代(BDE-171、BDE-190)共 10 个 PBDEs 分子进行分析,结果见表 1.表 1 中,4 种 6,6' 位单个 Br 取代的 PBDEs 分子结构参数表明,非平面结构优化的 PBDEs 均较强制平面结构优化的 PBDEs 的 E_T 更低,分子更稳定.因此对于 6,6' 位有单个 Br 取代的分子,其分子会发生一定的扭转($D=0.0058^\circ\text{—}80.77^\circ$),且非平面结构优化的 PBDEs 更稳定.图 3 为优化后部分 PBDEs 分子的三维立体结构图.

2.2.3 PBDEs 分子 6,6' 位两个 Br 取代

选择 Br 取代数为 4—9 个,且 6,6' 位两个 Br 取代的 9 个 PBDEs 分子:BDE-54、BDE-96、BDE-104、BDE-136、BDE-150、BDE-184、BDE-197、BDE-202、BDE-207 进行分析,如表 1 所示.表 1 中,9 种 6,6' 位两个 Br 取代的 PBDEs 分子均显示出非平面结构更稳定.其中,BDE-54、BDE-96、BDE-104、BDE-136、BDE-150、BDE-197、BDE-184、BDE-207,8 种 PBDEs 分子无法进行强制平面结构优化,因此认为其平面分子结构不存在,而 BDE-202 分子非平面结构优化的 PBDEs 较强制平面结构优化的 PBDEs 的 E_T 更低,分子更稳定.

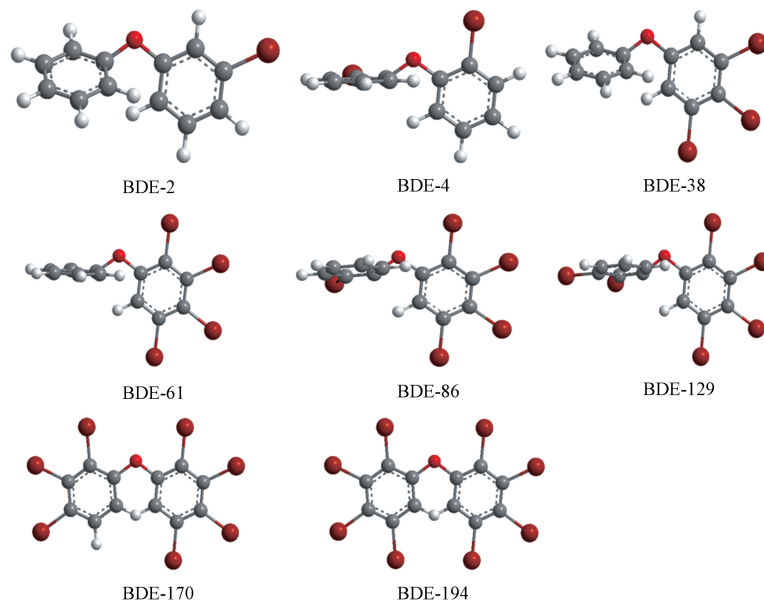


图 2 6,6'位无 Br 取代的 PBDEs 的三维立体结构图

Fig.2 Three-dimensional structures of PBDEs without Br substitution at 6,6' positions

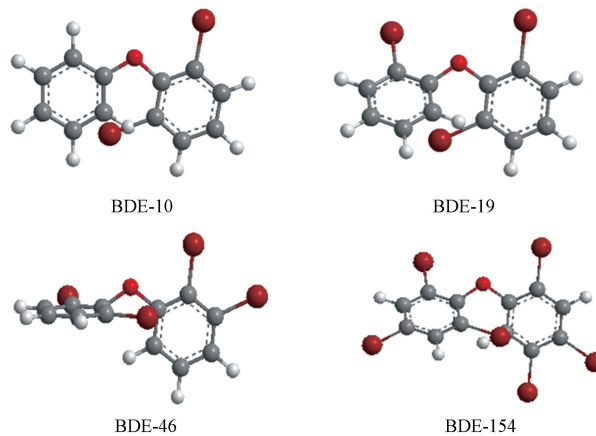


图 3 6,6'位单个 Br 取代的 PBDEs 的三维立体结构图

Fig.3 Three-dimensional structures of PBDEs with one Br substitution at either 6 or 6' position

综上所述,在 PBDEs 分子中,6,6'位两个 Br 取代时,由于空间位阻效应大,致使 2 个苯环平面发生扭转,均为非平面结构优化的 PBDEs 更稳定.优化后各 PBDEs 分子的三维立体结构图如图 4 所示.

2.3 分子结构参数对分子平面的影响

由于溴取代的影响使得 PBDEs 分子平面可能会发生扭转,量子化学参数可以反映分子的结构特征,因此有必要了解量子化学参数对 PBDEs 平面扭转的规律.本文选取 E_T 、 D 、 μ 、 θ_{C-O-C} 、 R_{Cl-O} 、 $R_{O-Cl'}$ 共 6 个与分子结构稳定性有关的量子参数,来研究 Br 取代对 PBDEs 分子平面结构的影响规律,如表 1 所示.由表 1 可知,对所计算 PBDEs 分子的量子化学参数的分析发现,同一分子在不同结构优化下的量子化学参数之间有一定差值.

量子化学键参数(R 、 θ)可以粗略地确定分子的形状和解释分子的热稳定性等性质.如, R 表示分子中两原子核间的平衡距离, R 越长表示核间距越大,两原子相互结合能力越弱,键越易断裂; θ 是分子中键与键之间的夹角, θ 的大小与分子所受的张力有关,当知道一个分子的 R 和 θ ,即可确定分子的几何构型;在 PBDEs 分子中醚键(C—O—C)起连接两苯环平面的作用,当 PBDEs 分子发生扭转时,与醚键相关的量子化学参数也会随之改变,如 θ_{C-O-C} 、 R_{Cl-O} 、 $R_{O-Cl'}$ 等.

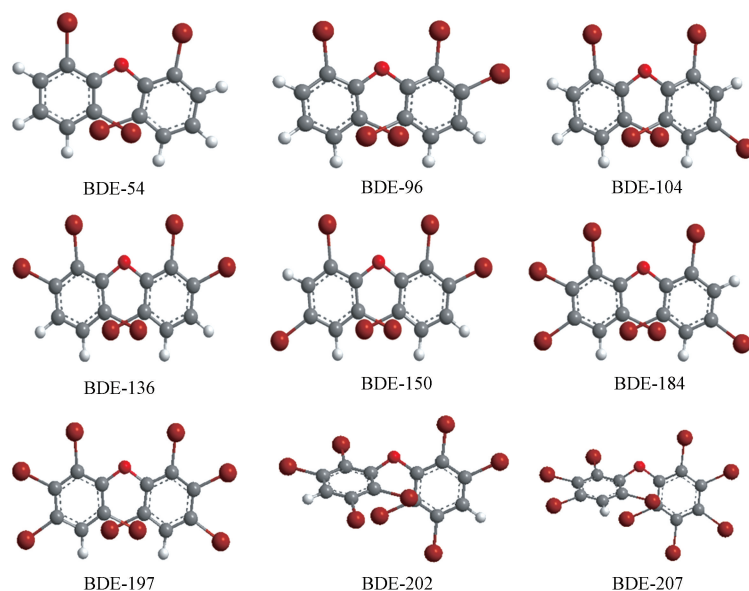


图 4 6,6'位两个 Br 取代的 PBDEs 的三维立体结构图

Fig.4 Three-dimensional structures of of PBDEs with Br substitution at 6,6' positions

秋珊珊^[22]等运用 Gaussian03 软件中的 DFT/B3LYP 方法对 BDE-15 和 BDE-47 的基态分子结构进行优化研究,并在对其振动归属比较后发现,两个苯环平面二面角主要由于 Br 原子的空间位阻使得苯环围绕 C—O—C 键轴发生扭转而形成,且随着 O 间位连接的位置上每增加一个 Br 原子,该二面角增加约 50°。由于 Br 原子的取代位置和数目引起空间效应和诱导效应因素在影响振动模式时相互产生竞争,导致环张力、非平面构型的扭曲程度以及苯环上电子云的重新分布、p- π 共轭作用变化,使得结构中的典型振动模式如苯环的面内弯曲、面外弯曲、C—O 键伸缩等发生蓝移。

在大多数情况下,由于 Br 取代的影响使得 PBDEs 分子发生扭转, $R_{\text{Cl-O}}$ 和 $R_{\text{O-Cl}'}$ 拉伸,即非平面结构优化的 PBDEs 分子的键长 $R_{\text{Cl-O}}$ 、 $R_{\text{O-Cl}'}$ 都较长于强制平面结构优化的 PBDEs 分子;连接 PBDEs 两苯环平面的 $\theta_{\text{C-O-C}}$ 的大小随分子结构的稳定性而变化,当分子构型越稳定时, $\theta_{\text{C-O-C}}$ 越小,且非平面结构优化分子的 $\theta_{\text{C-O-C}}$ 在 120°附近变化(102.18°—130.16°);PBDEs 分子 μ 是用来衡量分子极性大小的物理量,且与分子结构直接相关, μ 值由分子正负电中心的距离和带电量大小决定,当带电量不变时, μ 越大分子正负电中心距离越大,越不对称。在大多数情况下,非平面结构优化的 PBDEs 极性更大,其正负电荷中心间的距离大,更趋于非对称结构;Br 在 PBDEs 分子上的取代会影响两苯环平面间的二面角大小,但 Br 取代个数、取代位置及在 6,6'位上的不同取代情况均与 D 的变化无明显规律。

综上所述,从分子的量子化学参数分析,非平面结构优化的 PBDEs 的 $\theta_{\text{C-O-C}}$ 变小, $R_{\text{Cl-O}}$ 和 $R_{\text{O-Cl}'}$ 增大, μ 值增大;但 D 大小无明显变化规律。

3 结论 (Conclusions)

通过 Gaussian 03W 软件在 B3LYP/6-31G* 水平上,对 PBDEs 进行强制平面结构优化和非平面结构优化,得到了相关的量子化学参数,如分子总能量、键角、键长等。研究表明,按照 Br 在 PBDEs 的 6,6'位的取代分为极端取代和普通取代两类,比较两种优化模式下的 E_{T} ,得出不同 Br 取代对 PBDEs 苯环平面的影响规律:无论是极端取代还是普通取代,所考察的 PBDEs 均为非平面结构更稳定。其次,从分子的量子化学参数分析,非平面结构优化的 PBDEs 的 $\theta_{\text{C-O-C}}$ 变小, $R_{\text{Cl-O}}$ 、 $R_{\text{O-Cl}'}$ 、 $R_{\text{C}_6\text{-H}}$ 和 $R_{\text{C}_6'\text{-H}}$ 增大, μ 值增大;但 D 大小与 $R_{\text{C}_6\text{-H}}$ 、 $R_{\text{C}_6'\text{-H}}$ 无明显变化规律。通过寻找 PBDEs 最稳定存在的构型及溴取代对多溴联苯醚平面结构的影响规律,为今后研究 PBDEs 的物理化学性质提供理论参考依据。

参考文献 (References)

- [1] HITES R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations [J]. Environmental

- Science and Technology, 2004, 38(4): 945-956.
- [2] 刘艺凯,唐建辉,潘晓辉,等. 环境中多溴联苯醚分析方法的研究进展[J]. 环境化学,2012,31(12):1908-1915.
LIU Y K, TANG J H, PAN X H, et al. Advances on analysis of PBDEs in the environment [J]. Environment Chemistry, 2012, 31(12): 1908-1915(in Chinese).
- [3] RAHMAN F, LANGFORD K H, SCRIMSHAW M D, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants [J]. Science of Total Environment, 2001, 275(1-3): 1-17.
- [4] LUO X J, LIU J, LUO Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in free-range domestic fowl from an e-waste recycling site in South China: Levels, profile and human dietary exposure [J]. Environment International, 2009, 35 (2): 253-258.
- [5] GE JING, LIU M X, YUN X Y, et al. Occurrence, distribution and seasonal variations of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface waters of the East Lake [J]. Chemosphere, 2014, 103: 256-262.
- [6] KAJIWARA N, NOMAY, TAKIGAMU H. Photolysis studies of technical decabromodiphenylether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42 (12): 4404-4409.
- [7] SWATI P, JAMES S C, WILLIAN J W. Three-dimension quantitative structure-property relationship (3D-QSPR) models for prediction of thermodynamic properties of polychlorinated biphenyls (PCBs): Enthalpies of fusion and their application to estimates of enthalpies of sublimation and aqueous solubilities [J]. Journal Chemical Information Comput Science, 2003, 43 (1): 55-62.
- [8] 刘海红,肖湘,覃军,等. 多氯联苯(PCBs)结构表征及定量构效关系研究[J]. 重庆工学院学报,2005,19(5):67-70.
LIU H H, XIAO X, QIN J, et al. Study on structural characteristics and QSPR of polychlorinated biphenyls isomers (PCBs) [J]. Journal of Chongqing Institute of Technology, 2005, 19(5):67-70(in Chinese).
- [9] 许惠英,张建英,王艳花,等. 多溴联苯醚定量结构-性质关系的分子表面静电势应用研究[J]. 环境科学,2008,29(2):398-408.
XU H Y, ZHANG J Y, WANG Y H, et al. QSPR studies on the physicochemical properties of polybrominated diphenyl ethers using theoretical descriptors derived from electrostatic potentials on molecular surface [J]. Environmental Science, 2008, 29 (2): 398-408 (in Chinese).
- [10] ZHOU J, CHEN J, LIANG C, et al. Quantum chemical investigation on the mechanism and kinetics of PBDE photooxidation by $\cdot\text{OH}$: A case study for BDE-15[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (11): 4839-4845.
- [11] LI F, XIE Q G, LI X H, et al. Hormone activity of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers on human thyroid receptor β : *In vitro* and in silico investigations[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(5):602-606.
- [12] WANG Y, LIU H, ZHAO C, et al. Quantitative structure-activity relationship models for prediction of the toxicity of polybrominated diphenyl ether congeners[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(13): 4961-4966.
- [13] 吴志渊,薛秀玲. 多溴联苯醚气相色谱相对保留时间的定量结构-活性关系[J]. 华侨大学学报,2015,36(2):190-198.
WU Z Y, XUE X L, et al. Quantitative structure-activity relationships on gas chromatographic relative retention time of polybrominated diphenyl ethers[J]. Journal of Huaqiao University (Nature Science), 2015, 36(2): 190-198(in Chinese).
- [14] 李吉安,薛秀玲,卢桂宁,多溴联苯醚生物富集系数的定量结构-活性关系[J]. 华侨大学学报,2014,35(3):305-309.
LI J A, XUE X L, LU G N. Quantitative Structure-Activity Relationships on Bioconcentration Factor PBDEs [J]. Journal of Huaqiao University (Nature Science), 2014, 35(3): 305-309(in Chinese).
- [15] LU G N, DANG Z, DONNA E, et al. Rules of thumb for assessing reductive dechlorination pathways of PCDDs in specific systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177 (1-3): 1145-1149.
- [16] LU G N, TAO X Q, HUANG W L, et al. Dechlorination pathways of diverse chlorinated aromatic pollutants conducted by *Dehalococcoides* sp. strain CBDB1 [J]. Science of Total Environment, 2010, 408 (12): 2549-2554.
- [17] WANG S, HAO C, GAO Z X, et al. Theoretical investigations on direct photolysis mechanisms of polychlorinated diphenyl ethers [J]. Chemosphere, 2014, 111: 7-12.
- [18] ZHAO Y Y, TAO F M, ZENG E Y. Theoretical study on the chemical properties of polybrominated diphenyl ethers [J]. Chemosphere, 2008, 70(5): 901-907.
- [19] CHEN S D, ZENG X L, WANG Z Y, et al. QSPR modeling of *n*-octanol/water partition coefficients and water solubility of PCDEs by the method of Cl substitution position [J]. Sci Total Environ, 2007, 382(1): 59-69.
- [20] ZENG X, FREEMAN P K, VASILEV Y V, et al. Theoretical calculation of thermodynamic properties of polybrominated diphenyl ethers [J]. J Chem Eng Data, 2005, 50(5): 1548-1556
- [21] KIM E J, KIM J H, KIM J H, et al. Predicting reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zerovalent iron and its implications for environmental risk assessment [J]. Sci Total Environ, 2014, 470-471: 1553-1557.
- [22] 秋珊珊,张爱茜. 溴取代对 PBDEs 振动光谱的影响 [C]. 持久性有机污染物论坛 2010 暨第五届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集, 2010: 269-269.
QIU S S, ZHANG A Q. Effect of bromine substitution on PBDEs vibration spectrums [C]. China POPs Forum 2010 & the 5th National Symposium on Persistent Organic Pollutants (China POPs Forum 2010), 2010: 269-269(in Chinese).