

# 2,3,7,8-四氯苯并二英分子 结构与热力学性质的理论研究

刘够生\*, 宋兴福, 于建国, 钱旭红

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 用密度泛函理论(DFT)和从头算(*ab initio*)方法,在B3LYP/6-31G、B3LYP/6-31G\*、B3LYP/6-311G\*和MP2/6-31G\*水平上全优化计算了2,3,7,8-四氯苯并二英(2,3,7,8-TCDD)的几何构型、电子结构和振动频率,并用校正后的频率计算了2981500 K的标准热力学函数,同时用半经验的PM3 SCF-MO进行了同样的计算,计算结果与实验值及文献值较好地吻合。

关键词: 2,3,7,8-四氯苯并二英;密度泛函理论(DFT);热力学性质;PM3方法

中图分类号: O641.6 文献标识码: A

## 1 引言

多氯苯并二英(PCDDs)近年来成为人们关注的焦点,一方面是因为它具有剧毒性,对内分泌系统和体内荷尔蒙平衡造成紊乱,另一方面是它可能对机体新陈代谢、免疫力和生殖系统造成长久的损伤<sup>[1-4]</sup>。自从1977年Oile首次报道了城市垃圾及工业废弃物中的含氯化合物在焚烧过程中可能产生二英的报道以来,人们对此进行了较为广泛的研究<sup>[5-10]</sup>。倘若对PCDDs的结构、热力学性质及反应性能深入掌握,无疑将极大地有助于我们对其生成机理有一个充分的了解,从而采取相应措施以减少或避免其对环境所造成的危害。然而,目前通过实验的方法通常很难实现,这一方面是因为二英产生的量极少,另一方面是因为它的剧毒性。这种情况下,量子化学的计算方法,包括采用Hamiltonian算符的半经验的SCF-MO方法(AM1、PM3)高水平的从头计算(*ab initio*)和密度泛函理论(DFT)计算,作为一种理论近似,近年来研究较为活跃<sup>[11,12]</sup>。Shaub采用Benson基团贡献理论<sup>[13]</sup>计算了75种PCDD在298 K、常压下的标准热容 $C_p^\ominus$ 、熵 $S^\ominus$ 和热焓 $H^\ominus$ 。然而Shaub方法<sup>[14]</sup>计算的2,3,7,8-TCDD在298 K生成热为-345.14 kJ/mol,与现有实验值偏差较大;Domalski在Shaub的基础上有所改进<sup>[15]</sup>,上述同一物质Domalski计算的生成热为-168.2 kJ/mol,据称与实验值偏差仅为2025 kJ/mol,但Domalski的计算结果只局限在298 K下,这就限制了它在焚烧炉那样的高温条件下的应用;Saito采用半经验的PM3哈密顿算符法<sup>[16]</sup>,计算了PCDDs及PCDFs的热力学数据、热容等,计算温度值在2981500 K。

迄今为止,有关采用密度泛函理论(DFT)及从头算(*ab initio*)来研究2,3,7,8-四氯苯并二英已有较多的报道<sup>[17-21]</sup>,然而,文献研究有的只局限于298 K,更多的则是探索标题物的热分

\* 通讯联系人, Email: gs2000@jxnu.edu.cn

收稿日期: 2001-02-26; 修回日期: 2001-06-16。

解机理,而对该物质的结构及热力学性质则没有进行过研究,并且,PM3 计算结果与 DFT 及 *ab initio* 结果有何区别也不清楚。

本研究的目的,就在于揭示不同的计算方法对标题物计算结果的异同进行比较,并且在 2981500 K 内,详细地计算了标题物的热力学参数,为进一步的理论研究和实验研究提供基础数据。

## 2 计算方法

首先用 MOPAC7.0 中的半经验分子轨道 PM3 方法,采用 RHF( Restricted Hartree - Fock )加参数 PRECISE 进行全优化计算,再用密度泛函理论( DFT )的 B3LYP 结合 6-31G\*、6-31G 和 6-311G\* 基组,用 Beryy 法优化所有的键长和键角,在此基础上,对全优化结构进行了振动频率分析,运用校正因子对计算频率进行了校正,进而用于计算标准热力学函数,此外还进行了 MP2 水平的 6-31G\* 基组从头计算以作比较。计算过程中所有收敛精度均取程序内定值。DFT 和 *ab initio* 计算使用 Gaussian98W Revision - A7 程序<sup>[22]</sup>,在 PⅢ - 800( 256 M 内存 )微机上完成。计算过程中所有初始几何构型的建立以及计算后的分子结构的分析都是用 HyperChem5.02 程序完成。

为检测计算结果的准确性,所有计算结果与现有的实验值进行了比较。

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何结构与电子结构

2,3,7,8-TCDD 的分子结构和原子编号见图 1。

表 1 列出了 PM3 半经验法、DFT 和 *ab initio* 全优化计算所得的几何和电子结构参数等,由于分子的对称性,相同数据表中未列出。

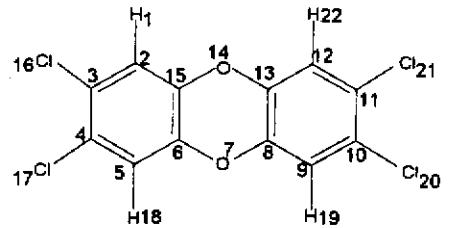


图 1 分子结构与原子编号

Fig.1 Molecule structure and atomic numbering

表 1 不同计算方法所得的 2,3,7,8-TCDD 分子构型与电子结构<sup>a</sup>

Table 1 The calculated geometry and electronic structure of 2,3,7,8-TCDD by means of different methods<sup>a</sup>

	PM3	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311G*	MP2/6-31G*	Exp. cited
$R(2-1)$	0.10968	0.10817	0.10838	0.10825	0.10859	0.1010
$R(3-2)$	0.13943	0.13973	0.13974	0.13939	0.13973	0.1384
$R(4-3)$	0.13958	0.13955	0.14002	0.13968	0.14004	0.1385
$R(6-5)$	0.13945	0.13888	0.13872	0.13847	0.13879	0.1377
$R(7-6)$	0.13876	0.14052	0.13784	0.13774	0.13820	0.1379
$R(15-6)$	0.14071	0.13996	0.13989	0.13960	0.13996	0.1387
$R(16-3)$	0.16799	0.18079	0.17447	0.17449	0.17286	0.1728
$\angle 3-2-1$	120.48	121.09	120.54	120.57	120.64	119.0
$\angle 4-3-2$	120.91	120.23	119.76	119.73	119.79	120.1
$\angle 6-5-4$	118.51	119.43	120.22	120.30	120.18	121.1
$\angle 7-6-5$	116.43	117.96	118.02	118.09	117.47	117.6

续表 1。

	PM3	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311G*	MP2/6-31G*	Exp. cited
$\angle 8-7-6$	114.05	116.60	116.10	116.11	115.01	115.7
$\angle 16-3-4$	119.75	121.74	121.74	121.75	121.70	121.1
$\angle 17-4-3$	119.74	121.74	121.74	121.75	121.70	
$\angle 4-3-2-1-179.92$	180.00	180.00	180.00	180.00	-180.00	
$\angle 5-4-3-2$	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	
$\angle 6-5-4-3$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
$\angle 7-6-5-4-179.97$	-180.00	-179.99	-179.99	-179.99	-179.99	
$\angle 8-7-6-5-179.93$	-180.00	-179.94	-179.94	-179.99	-179.94	
$\angle 16-3-4-5-179.97$	180.00	179.99	179.99	-180.00	-180.00	
$\angle 17-4-3-2-179.98$	-180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	
<i>A</i>		0.8253	0.8473	0.8497	0.8513	
<i>B</i>		0.1079	0.1107	0.1109	0.1113	
<i>C</i>		0.0954	0.0979	0.0981	0.0985	
<i>E</i>	-3336.085	13.5326	6.6465	0	115.0981	
$E_{\text{HOMO}}$	-8.8007	-6.3868	-6.0311	-6.2787	-8.5827	
$E_{\text{LUMO}}$	-0.7840	-1.5097	-1.2857	-1.5494	2.4262	
$\triangle E$	8.0167	4.8771	4.7454	4.7293	11.0089	
qH(1)	0.1377	0.1932	0.1828	0.2498	0.2672	
qC(2)	-0.0901	-0.1128	-0.2045	-0.1689	-0.2195	
qC(3)	-0.1353	-0.2384	-0.0802	-0.1079	-0.1329	
qC(6)	0.0294	0.3088	0.3588	0.2209	0.3885	
qC(7)	-0.0923	-0.5872	-0.5669	-0.3429	-0.7185	
qC(16)	0.1044	0.1429	0.0266	-0.0225	0.0561	
$\mu$	0.004	0.0001	0.0006	0.0006	0.0002	

a. Bond lengths (*R*) are in nm and bond angles are in degree; rotational constants (*A*, *B*, *C*) are in GHz; *E* is the energy relative to B3LYP/6-311G\* total energy (-2450.994577 Hartree) in eV (except for PM3, *E* in PM3 column is the total energy in eV);  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  and the difference between them  $\triangle E$  are in eV; atomic charges (*q*) are in e and dipole moments ( $\mu$ ) are in Debye.

由表 1 可见, B3LYP/6-31G、B3LYP/6-31G\* 和 B3LYP/6-311G\* 计算的几何构型几乎完全相同, 这表明 B3LYP 优化构型时, 当基组达到较高水平后无需进一步的扩展。不同基组的 B3LYP 方法和 MP2/6-31G\* 计算的结果相比, 它们最大键长的偏差为 7.9 pm, 键角最大偏差为 0.55°。四种方法计算的旋转常数偏差小于 0.03 GHz。从二面角的计算结果可以看出, 2,3,7,8-TCDD 所有的原子处于同一个平面, 不同于有些研究者的研究结论推测其为一非平面结构<sup>[17,18]</sup>, 之所以在一平面内的一个合理的解释, 可能是处于同一个平面上有利于氧原子及氯原子上的孤对电子与苯环上的  $\pi$  电子形成共轭, 从而使体系趋于稳定的缘故。从分子的电势能图(图 2)上, 我们也可以看到, 所在原子处于同一个平面可以获得最好的共轭效应。表 1 中所有计算的构型参数仅与实验值相差 1.1% (C-H 键除外, 其原因有待进一步研究)。

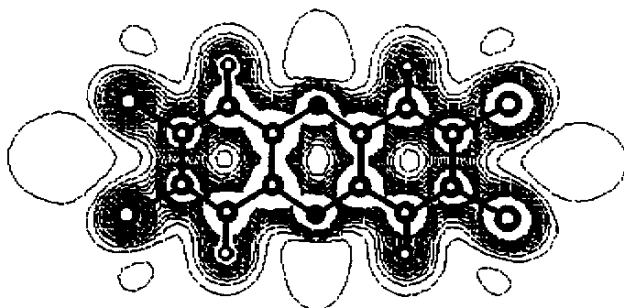


图2 PM3方法所得静电势二维图

Fig.2 Electrostatic potential 2D contour drawn from PM3

虽然 PM3 计算方法的键长与 DFT 及 *ab initio* 相差较小(小于 0.01 nm),但键角相差较大,如  $\angle 8-7-6$  在 PM3 和 B3LYP/6-31G 方法中分别是  $114.05^\circ$  和  $116.60^\circ$ 。不过,PM3 计算方法同样表明,该分子具有较好的对称性和平面构型。

最大的差别是采用不同的基组所得能量的差异。B3LYP/6-311G\* 能量最低,分别比 B3LYP/6-31G\* 和 B3LYP/6-31G 低 6.64 和 13.53 eV; MP2/6-31G\* 能量最高,比 B3LYP/6-311G\* 高 115.10 eV。不同基组 B3LYP 方法的最高占有轨道能量  $E_{\text{HOMO}}$  和最低空轨道能量  $E_{\text{LUMO}}$  相差不大,能量差  $\Delta E$  为 4.74.8 eV,它们的第一电离能为 6.06.3 eV; MP2/6-31G\* 及 PM3 方法计算的最高占有轨道能量较低,两者第一电离能较接近,为 8.68.8 eV,但能差相差较大,前者能差  $\Delta E$  为 8.0167 eV,后者为 11.0089 eV。

所有计算方法均表明, $\alpha(3)$ 和  $\alpha(7)$ 带负电荷, $\text{Cl}(16)$ 带正电荷(MP2/6-31G\* 除外),但值相差较大,如 MP2/6-31G\* 中  $\alpha(7)$  电荷值为  $-0.7185e$ ,而 PM3 法其电荷值为  $-0.0923e$ ,这表明采用不同的计算方法对原子的电荷值影响较大。从原子总电荷密度图中(图3),我们可以看到, $\alpha(7)$ 具有明显较大的电荷密度,这进一步说明  $\alpha(7)$ 带部分负电荷。

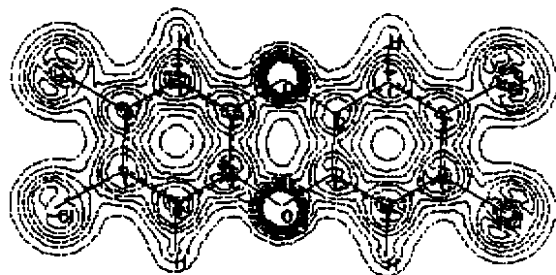


图3 B3LYP/6-31G 计算所得总电荷势能二维图

Fig.3 Total charge density 2D contour drawn from B3LYP/6-31G

几种计算方法都表明,分子的偶极矩几乎为零,这也进一步说明分子具有较好的几何对称性,以及分子具有一个平面构型的特性。

### 3.2 红外振动频率

计算发现,该分子共有 60 个振动模式,其中 10 个振动强度较大,采用 B3LYP/6-31G\* 和

B3LYP/6-311G\* 计算所得的其中的 10 个具较大振动频率及振动强度列于表 2 中,同时还列出了一些实验值。经振动分析所得的该振动频率所对应的振动模式也列于表 2 中。

表 2 振动频率与振动强度(I)\*

Table 2 Vibrational frequencies and intensities of vibration bands(I)\*

B3LYP/6-31G*		B3LYP/6-311G*		Exp. $\nu/\text{cm}^{-1}$	Description
$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\nu'/\text{cm}^{-1}(I)$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\nu'/\text{cm}^{-1}(I)$		
884.8	851.9(79.5)	880.4	855.0(85.2)	895	COC(system stretching)
900.2	866.7(200.7)	894.6	868.7(220.1)	916	COC(system stretching)
937.1	902.2(34.1)	929.7	902.8(34.9)	932	COC(system stretching)
1135.6	1093.4(220.1)	1127.9	1095.3(234.0)	1103	Ring breathing
1194.5	1150.1(71.4)	1185.8	1151.5(79.9)	1173	CCC(ring bending)
1320.2	1271.1(40.7)	1299.9	1262.3(47.6)	1248	CH <sub>2</sub> (in plane deformation)
1350.9	1300.6(438.1)	1335.0	1296.4(510.8)	1306	COC(asym stretching)
1429.0	1375.8(31.9)	1419.7	1378.7(36.8)	1321	COC(asym stretching)
1521.6	1464.9(1259.9)	1508.6	1465.0(1267.4)	1465	Skeletal vibrations
1613.7	1553.7(100.0)	1601.4	1555.1(86.6)	1566	Skeletal vibrations

\*  $\nu$  is the computed frequency and  $\nu'$  is the computed frequency scaled by 0.9628 (for B3LYP/6-31G\*) and 0.9711 (for B3LYP/6-311G\*), I is the intensity in  $\text{km}/\text{mol}$  (in parentheses).

由于采用非 Hartree-Fock 方法计算的频率值与实验值通常有一个系统误差,通常的做法是乘以一个校正因子进行校正,针对不同的方法及基组,校正因子略有不同。为了使得在最大的振动强度处的振动频率与实验值( $\nu = 1465 \text{ cm}^{-1}$ )一致,本文用 0.9628 (B3LYP/6-31G\*) 和 0.9711 (B3LYP/6-311G\*) 对所得的频率进行校正。经过校正后的振动频率与实验值较好地吻合。

### 3.3 热力学性质

用 B3LYP/6-31G\* 和 B3LYP/6-311G\* 计算了 2981500 K 的标准热力学性质。计算结果列于表 3 中,同时列入 PM3 的计算结果。从表 3 中发现,所有的热力学参数都随着温度的升高而增大,且 B3LYP/6-31G\* 和 B3LYP/6-311G\* 计算结果几乎一致,这是因为经过校正后的两者的频率基本一致,而热力学参数是基于校正后的振动频率,采用统计力学的方法计算出来的。采用 PM3 方法计算出的热容  $C_p^\ominus$ 、熵  $S^\ominus$  和热焓  $H^\ominus$  与前两者的 DFT 计算及 Saito<sup>[16]</sup> 的计算结果非常接近,如文献<sup>[16]</sup>计算的 1100℃ 时的  $C_p^\ominus$  为  $434.3 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ , 而本方法分别为 458.2、459.0、463.7  $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。

表 3 计算所得标准热力学性质<sup>a</sup>Table 3 The standard thermodynamic properties<sup>a</sup>

T/K	B3LYP/6-31G*			B3LYP/6-311G*			PM3			$\Delta H$
	$C_p^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus$	$C_p^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus$	$C_p^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus$	
298	241.2	523.3	41.2	242.2	524.4	41.3	247.1	519.5	41.9	-135.8
400	296.4	602.2	68.7	297.6	603.6	68.9	299.0	620.6	68.5	-109.2
500	339.3	673.2	100.5	340.6	678.4	100.9	341.1	665.1	99.8	-78.0

600	372.5	738.1	136.2	373.8	740.0	136.7	374.4	728.9	134.8	-43.0
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

续表 3。

T/K	B3LYP/6-31G*			B3LYP/6-311G*			PM3			$\Delta H$
	$C_p^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus$	$C_p^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus$	$C_p^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus$	
700	398.3	797.5	174.8	399.4	799.6	175.4	400.8	787.4	172.8	-5.0
800	418.5	852.1	215.7	419.5	854.3	216.4	421.8	841.2	213.1	35.3
900	434.5	902.3	258.3	435.5	904.7	259.2	438.7	890.9	255.3	77.6
1000	447.5	948.8	302.5	448.8	951.3	303.4	452.4	937.0	299.1	121.3
1100	458.2	992.0	347.8	459.0	994.5	348.8	463.7	979.9	344.1	166.3
1200	467.1	1032.2	394.1	467.8	1034.8	395.1	473.1	1019.9	390.1	212.3
1300	474.5	1069.9	441.1	475.1	1072.6	442.3	483.5	1057.4	437.0	259.2
1400	480.8	1105.3	488.9	481.4	1108.0	490.1	487.5	1092.7	485.6	306.8
1500	486.1	1138.7	537.3	486.6	1137.2	538.5	493.1	1125.9	532.8	355.0

a. Heat capacity ( $C_p^\ominus$ ) and entropy ( $S^\ominus$ ) are in J/(K·mol), enthalpy ( $H^\ominus$ ) and heats of formation ( $\Delta H$ ) are in kJ/mol.

采用 PM3 方法计算的生成热为 -135.8 kJ/mol (298 K), 这与文献<sup>[14]</sup>的 -137.2 kJ/mol 基本一致, 而与 Domalski 的 -168.2 kJ/mol 值<sup>[15]</sup>相差 32.4 kJ/mol。

本文得到的结论对相关研究有一定的理论和实验参考价值。

## 参 考 文 献

- [1] Spink D C, Lincoln D W II, Dickeman H W, Gierthy J F. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1990, **87**:6917
- [2] Vogg H, Stieglitz L. *Chemosphere.* 1986, **15**:1373
- [3] Karasek F K, Dickson L C. *Science.* 1987, **237**:754
- [4] Becke A D. *J. Chem. Phys.* 1993, **98**:1372
- [5] Oile K, Vermeulen P L, Hutzinger O. *Chemosphere.* 1977, **6**:455
- [6] Hzezke D, Rotard W. *Organohalogen. Compd.* 1999, **41**:171
- [7] Heindle A, Hutzinger O. *Chemosphere.* 1986, **15**:2001
- [8] Collina E, Lasagni M, Pitea D. *Environ. Sci. Technol.* 1995 **29**:577
- [9] Takasuka G, Itaya M, Kojima S. *Organohalogen. Compd.* 1994, **19**:491
- [10] Schetter G, Horch K, Stuetzle R, Brunner H, Hagenmaier H. *Organohalogen. Compd.* 1990, **3**:165
- [11] Gong Xuedong (贡雪东), Xiao Heming (肖鹤鸣), Dong Haishan (董海山). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**:55
- [12] Gong Xuedong (贡雪东), Xiao Heming (肖鹤鸣). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1999, **15**:688
- [13] Benson S W. *Thermochemical Kinetics.* Second ed., Wiley, New York, 1976
- [14] Shaub W M. *Thermochem. Acta.*, 1982, **55**:59
- [15] Domalski E S, Hearing E D. *J. Phys. Chem.*, 1993 **22**:805
- [16] Saito N, Fuwa A. *Chemosphere.* 2000, **40**:131
- [17] Schaefer T, Sebastian R. *THEOCHEM*, 1990, **204**:41
- [18] Fujii T, Tanaka K, Tokiwq H, Soma Y. *J. Phys. Chem.*, 1996 **100**:4810
- [19] Stramann R E, Scuseria G E, Frish M J. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**:8218

- [ 20 ] Stach J , Pekarek V , Grabic R , Lojkasok M , Pacakova V. *Chemosphere* , 2000 , **41** : 1881
- [ 21 ] Schraa G J , Arends I W C E , Mulder P. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II.* , 1994 , **2** : 189
- [ 22 ] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , et al. GAUSSIAN 98 Revision – A.7 , Gaussian , Inc. , Pittsburgh PA , 1998

## Theoretical Studies on the Structure and Thermodynamic Properties of 2,3,7,8 – Tetrachlorinated Dibenzo – p – dioxin

Liu Gousheng\* , Song Xingfu , Yu Jianguo , Qian Xuhong

( School of Resource and Environmental Engineering , East

China University of Science and Technology , Shanghai 200237 )

**Abstract** Density functional theory ( DFT ) and *ab initio* methods were used to optimize the molecular geometry of 2,3,7,8 – TCDD at B3LYP/6 – 31G , B3LYP/6 – 31G\* , B3LYP/6 – 311G\* and MP2/6 – 31G\* levels , respectively. Harmonic vibrational spectrums have been performed at B3LYP/6 – 31G\* and B3LYP/6 – 311G\* levels. The standard thermodynamic parameters such as heats of formation , standard entropy , standard enthalpy , heat capacity at various temperatures have been evaluated using the scaled B3LYP/6 – 31G\* and B3LYP/6 – 311G\* frequencies. Semi – empirical molecular orbital method with the PM3 Hamiltonian at restricted Hartree-Fock level ( RHF ) was also performed to compare the geometrical optimization and thermodynamic properties with those methods mentioned above.

The results show that : ( 1 ) 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin ( TCDD ) is a planar molecule , optimal geometries obtained by B3LYP/6 – 31G , B3LYP/6 – 31G\* , B3LYP/6 – 311G\* and MP 2 / 6 – 3 1 G \* are almost the same , the largest difference in bond length between them is 7.9 pm , the largest difference in bond angle is 0.55° , and the largest difference in rotational constant is 0.03 GHz ; ( 2 ) There are 60 vibrational frequencies for this molecule , of which there are 10 strongest intensities of vibration bands . The computed frequency scaled by 0.9628 for B3LYP/6 – 31G\* and scaled by 0.9711 for B3LYP/6 – 311G\* have similar frequencies and intensities of vibration bands , both are in good accordance with experimental values . ( 3 ) The thermodynamic parameters such as standard entropy , standard enthalpy , heat capacity , heats of formation at temperatures from 2981500K have been calculated , All the thermodynamic parameters increase with the increment of temperature , and the difference between B3LYP/6 – 31G\* and B3LYP/6 – 311G\* is small , PM3 method also predicts good results , and in good accordance with other's works and experimental values . ( 4 ) The optimal geometry and thermodynamic parameters of 2,3,7,8 – tetrachlorinated dibenzo – p – dioxin ( TCDD ) obtained in this paper would be fundamental databases for further research on generation , decomposition and kinetics study of dioxins .

**Key words** 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin ( TCDD ) , Density functional theory ( DFT ) , Thermodynamic properties , PM3 Hamiltonian

\* To whom correspondence should be addressed , Email : gs2000@jxnu.edu.cn