

• 研究论文 •

## 多溴代二苯硫醚系列化合物的热力学性质和稳定性的理论研究

刘红玲<sup>a</sup> 陈建挺<sup>b</sup> 王甫洋<sup>b</sup> 王遵尧<sup>\*,a</sup> 王连生<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京 210093)

(<sup>b</sup> 江苏工业学院环境与安全工程学院 常州 213164)

**摘要** 在 B3LYP/6-31G\* 水平上对 209 个多溴代二苯硫醚(PBDS)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,  $1.013 \times 10^5$  Pa 标准状态下的热力学参数. 研究了热力学参数  $S^\ominus$  与溴原子的取代位置及取代数目( $N_{\text{PBS}}$ )之间的关系, 结果表明:  $S^\ominus$  与  $N_{\text{PBS}}$  之间有很强的相关性( $R^2=0.993$ ). 设计等键反应, 计算了 PBDS 系列化合物的标准生成热( $\Delta_f H^\ominus$ )和标准生成自由能( $\Delta_f G^\ominus$ ). 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 PBDS 化合物在 200 至 1000 K 的摩尔恒压热容( $C_{p,m}$ ), 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( $R^2=1.000$ ).

**关键词** 多溴代二苯硫醚; 密度泛函理论(DFT); 溴原子取代位置方法; 热力学性质; 相对稳定性

## Theoretical Study on the Thermodynamic Properties and Stability of Polybrominated Diphenyl Sulfide Catena

Liu, Hongling<sup>a</sup> Chen, Jianting<sup>b</sup> Wang, Fuyang<sup>b</sup> Wang, Zunyao<sup>\*,a</sup> Wang, Liansheng<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Department of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>b</sup> School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213164)

**Abstract** Fully optimized calculation and frequency analysis of 209 polybrominated diphenyl sulfide (PBDS) were carried out by using a DFT method at the B3LYP/6-31G\* level and their thermodynamic parameters were obtained. The isodemic reactions were designed to calculate standard enthalpy of formation ( $\Delta_f H^\ominus$ ) and standard free energy of formation ( $\Delta_f G^\ominus$ ) of PBDS congeners. The relationships of these thermodynamic parameters with the number and the position of Br atom substitution ( $N_{\text{PBS}}$ ) was established, finding that there exists high correlation between entropy ( $S^\ominus$ ), standard enthalpy of formation ( $\Delta_f H^\ominus$ ) and standard free energy of formation ( $\Delta_f G^\ominus$ ) with  $N_{\text{PBS}}$  ( $R^2 \geq 0.993$ ). The stability of PBDS congeners was theoretically proposed based on the relative magnitude of their  $\Delta_f G^\ominus$ . The values of  $C_{p,m}$  were calculated by using statistical thermodynamics calculation program at the temperatures from 200 to 1000 K based on Gaussian 03 output files, and a relative equation between  $C_{p,m}$  and temperature was obtained by the least square method, finding that  $C_{p,m}$  has a very good relationship with  $T$ ,  $T^{-1}$  and  $T^{-2}$  ( $R^2=1.000$ ).

**Keywords** polybrominated diphenyl sulfide; density functional theory (DFT); method of position of Br atom substitution; thermodynamic property; relative stability

二苯硫醚(diphenyl sulfide, DPS)作为重要的化工原料及合成中间体, 已广泛地应用于化工产品的合成.

\* E-mail: wangzun315cn@163.com

Received July 19, 2009; revised October 12, 2009; accepted November 10, 2009.

中国自然科学基金会基金资助项目(Nos. 20977046, 20737001).

Wang 等<sup>[1]</sup>发现以二氯甲烷作为溶剂时, DPS 可以与氯发生自由基取代的电化学反应, 生成氯代二苯硫醚. Zhu 等<sup>[2]</sup>采用密度泛函理论(DFT)方法研究了多氯代二苯硫醚(PCDS)的结构参数和热力学参数与氯取代数目及取代位置( $N_{PCS}$ )的关系.

多溴代二苯硫醚(polybrominated diphenyl sulfides, PBDS), 和 PCDS 一样, 共有 209 种异构体, 是一类环境污染. 但是, 对于 PBDS 系列化合物的结构参数和热力学参数, 以及各异构体的相对稳定性, 还没有完整的系列的报道. 了解 PBDS 的结构参数和热力学参数, 对于研究其生成、降解以及在环境和生物体中的行为具有重要意义.

热力学参数的获得需要进行实验的精确测定, 但为了更加便捷地获得化合物的热力学参数, 可通过量子化学计算得到: 已有采用密度泛函理论(DFT)方法计算了多氯代二苯并二噁英(PCDD)、多氯代二苯并呋喃(PCDF)、多氯代联苯(PCB)和多氯代萘(PCN)等系列化合物的热力学数据<sup>[3~6]</sup>, 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. 采用同样的方法计算了多溴代二苯并呋喃(PBDF)和多溴代萘(PBN)等系列化合物的热力学数据<sup>[7,8]</sup>, 从理论上得到了异构体的相对稳定性. DFT 方法无论计算氯代还是溴代系列的化合物, 都取得了较好的结果<sup>[9~11]</sup>.

本文使用 Gaussian 03 程序<sup>[12]</sup>, 在 B3LYP/6-31G\*水平上, 计算了 209 个 PBDS 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溴原子的取代个数及取代位置( $N_{PBS}$ )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恒压热容( $C_{p,m}$ )与温度之间的相关方程.

## 1 计算方法

二苯硫醚(DPS)中各碳原子的编号见图 1.

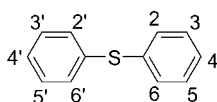


图 1 二苯硫醚上碳原子的编号

Figure 1 The numbering system for C atoms in diphenyl sulfide

所有计算均使用 Gaussian 03 程序在 B3LYP/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. 一至十的溴取代二苯硫醚依次表示为: MBDS, DBDS, Tri-BDS, TBDS, Penta-BDS, Hexa-BDS, Hepta-BDS, OBDS, Nano-BDS, Deca-BDS.

参照文献[5]定义卤素原子取代位置的方法, 把溴原子取代位置的参数定义为: 位于 2, 6, 2', 6' 位的溴原子总数为  $N_{2(6)}$ , 位于 3, 5, 3', 5' 位的溴原子总数为  $N_{3(5)}$ , 位于 4, 4' 位的溴原子总数为  $N_4$ , 同一个苯环上相互处于邻位、间位和对位的溴原子的“成对”数目分别定义为  $N_o$ ,  $N_m$  和  $N_p$ , 这些参数统称为溴原子取代位置参数(position of Br atom substitution,  $N_{PBS}$ ). 具体数值与多氯代联苯相同, 参见文献[5].

设计等键反应计算 PBDS 的  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$ : 气相中二苯硫醚( $C_{12}H_{10}S$ , DPS)和溴苯( $C_6H_5Br$ , BB)反应生成多溴代二苯硫醚( $C_{12}H_{10-n}SBr_n$ , PBDS)和苯( $C_6H_6$ , PhH)的等键反应为:



首先在 B3LYP/6-31G\*水平上计算得到各物质的  $H^\ominus$ , 再按下式计算得到反应(1)的反应热( $\Delta_r H^\ominus$ ):

$$\Delta_r H^\ominus = [H^\ominus(PBDS) + nH^\ominus(PhH)] - [nH^\ominus(BB) + H^\ominus(DPS)] \quad (2)$$

同时, 反应(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:

$$\Delta_r H^\ominus = [\Delta_f H^\ominus(PBDS) + n\Delta_f H^\ominus(PhH)] - [n\Delta_f H^\ominus(BB) + \Delta_f H^\ominus(DPS)] \quad (3)$$

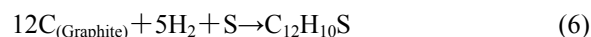
根据 Eqs. 2, 3, 求得 PBDS 标准生成热  $\Delta_f H^\ominus(PBDS)$  的计算公式为:

$$\Delta_f H^\ominus(PBDS) = H^\ominus(PBDS) + nH^\ominus(PhH) - nH^\ominus(BB) - H^\ominus(DPS) - n\Delta_f H^\ominus(PhH) + n\Delta_f H^\ominus(BB) + \Delta_f H^\ominus(DPS) \quad (4)$$

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

$$\Delta_f G^\ominus(PBDS) = G^\ominus(PBDS) + nG^\ominus(PhH) - nG^\ominus(BB) - G^\ominus(DPS) - n\Delta_f G^\ominus(PhH) + n\Delta_f G^\ominus(BB) + \Delta_f G^\ominus(DPS) \quad (5)$$

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



则得到:

$$\Delta_r S^\ominus = S^\ominus(DPS) - 12S^\ominus(C) - 5S^\ominus(H_2) - S^\ominus(S) \quad (7)$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(DPS) - 12H^\ominus(C) - 5H^\ominus(H_2) - H^\ominus(S) = \Delta_f H^\ominus(DPS) \quad (8)$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(DPS) - 12G^\ominus(C) - 5G^\ominus(H_2) - G^\ominus(S) = \Delta_f G^\ominus(DPS) \quad (9)$$

$$\Delta_f G^\ominus(DPS) = \Delta_f G^\ominus(DPS) = \Delta_f H^\ominus(DPS) - T\Delta_r S^\ominus(DPS) = \Delta_f H^\ominus(DPS) - T\Delta_r S^\ominus(DPS) \quad (10)$$

Eqs. 4, 5, 7~10 中, 有关苯、溴苯和二苯硫醚的  $\Delta_f H^\ominus$ ,  $\Delta_f G^\ominus$ ,  $H^\ominus$  和  $G^\ominus$ , 石墨、正交硫和氢的  $S^\ominus$  的实验数据列于表 1.

表 1 用于计算 PBDS 的  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  的有关化合物的热力学数据  
Table 1 Thermodynamic data used for calculating  $\Delta_f H^\ominus$  and  $\Delta_f G^\ominus$  of PBDS

Number	Name	$\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$H^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
1	Benzene(PhH)	82.9 <sup>a</sup>	129.7 <sup>a</sup>	-609490.3	-609570.3	—
2	Bromobenzene(BB)	105.0 <sup>a</sup>	138.5 <sup>a</sup>	-7359949.2	-7360045.9	—
3	Diphenyl sulfide(DPS)	163.4 <sup>a</sup>	255.5 <sup>b</sup>	-2261318.9	-2261451.5	444.56
4	Graphite(C)	0 <sup>a</sup>	—	—	—	5.74 <sup>a</sup>
5	Sulfur(S)	0 <sup>a</sup>	—	—	—	31.80 <sup>a</sup>
6	Hydrogen(H <sub>2</sub> )	0 <sup>a</sup>	—	—	—	130.57 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Data from ref.[13], <sup>b</sup> predicted from Eqs. 6~10, and others data from B3LYP/6-31G\* calculation.

## 2 计算方法验证

文献[14]在 B3LYP/6-31G\*水平上全优化计算了苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、联苯、2,2'-二氯联苯、4,4'-二氯联苯和苯硫酚 8 个化合物的分子结构,并设计等键反应,计算得到了  $S^\ominus$ ,  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  的数值.与实验值比较,  $\Delta_f H^\ominus$  误差最大的是 2,2'-二氯联苯 (17.0 kJ·mol<sup>-1</sup>),  $S^\ominus$  误差最大的是苯硫酚 (-3.1 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),  $\Delta_f G^\ominus$  误差最大的是 1,2-二氯苯 (10.7 kJ·mol<sup>-1</sup>).

以 Gaussian 03 程序的输出文件为基础,采用统计热力学程序<sup>[15]</sup>,文献[14]又计算得到了 1,2-二氟苯, 1,2-二氯苯, 1,3-二氟苯, 1,3-二氯苯, 1,4-二氟苯, 1,4-二氯苯, 苯胺, 苯酚, 苯硫酚, 对甲酚, 间甲酚, 邻甲酚, 甲苯, 联苯, 六氟苯, 六氯苯, 氯苯和乙苯 18 个芳烃化合物在 400, 600, 800 和 1000 K 的摩尔恒压热容( $C_{p,m}$ ),并与实验值作了比较.其中误差最大的是 1000 K 时乙苯的  $C_{p,m}$  (8.13 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

通常,随着计算基组的提高计算结果的精确度也随之提高,同时也意味着消耗更多的计算资源和时间.本次研究选择了全部 DBDS 中的 12 个异构体进行不同基组的比较计算,由此来确定本研究最后的计算基组.选择了在 B3LYP/6-31G\* 和 B3LYP/6-311G\*\* 水平上对 DBDS 异构体进行计算,12 个异构体在不同水平上的  $S^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  计算值列于表 2.

由表 2 可见,由 B3LYP/6-31G\* 和 B3LYP/6-311G\*\* 两个不同水平上计算得到的  $S^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  相接近,其中,  $S^\ominus$  值相差最大的是 2,6-DBDS, 差值绝对值为 10.92 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,  $\Delta_f G^\ominus$  值相差最大的是 4,4'-DBDS, 差值绝对值为 11.13 kJ·mol<sup>-1</sup>, 其他异构体差值都较小.同时, DBDS 异构体在两个水平下的稳定性顺序基本一致.考虑到 B3LYP/6-311G\*\* 水平需要更多的计算资源和计算时间,因此,本次选择 B3LYP/6-31G\* 水平计算 209 个 PBDS 系列化合物是可以接受的.

表 2 DBDS 异构体在不同水平上的  $S^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  值

Table 2 The values of  $S^\ominus$  and  $\Delta_f G^\ominus$  from diffuse functions and the differences for DBDS

DBDS	$S^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$			$\Delta_f G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	6-31G*	6-311G**	Diff.	6-31G*	6-311G**	Diff.
2,2'	512.75	520.80	8.05	298.26	298.93	0.67
2,3'	524.85	525.07	0.22	289.53	286.40	-3.13
2,4'	525.38	528.10	2.72	288.56	284.74	-3.82
3,3'	528.35	532.08	3.73	286.07	276.65	-9.42
3,4'	527.10	535.16	8.06	286.17	275.29	-10.88
4,4'	527.70	536.86	9.16	285.80	274.67	-11.13
2,3	515.69	516.92	1.23	299.18	302.60	3.42
2,4	520.25	521.18	0.93	291.07	288.02	-3.05
2,5	520.30	521.36	1.06	289.95	286.65	-3.30
2,6	512.35	523.27	10.92	307.16	308.95	1.79
3,4	528.81	534.96	6.15	293.54	289.43	-4.11
3,5	529.28	530.52	1.24	286.89	278.33	-8.56

## 3 结果与讨论

在 B3LYP/6-31G\* 水平上计算得到的 PBDS 的  $S^\ominus$  数据列于表 3. 由等键反应(1)计算得到的  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  值也列于表 3. 同时也列出了各异构体 C-S-C 键角( $\alpha$ ).

### 3.1 $S^\ominus$ 与 $N_{\text{PBS}}$ 的关系

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

$$S^\ominus = 445.945 + 33.727N_{2(6)} + 41.208N_{3(5)} + 42.055N_4 - 2.940N_6 \quad (11)$$

$$R^2 = 0.993, SE = 5.174$$

$R^2$  和  $SE$  分别为方程的相关系数和标准误差. 由 Eqs. 11 可见,  $S^\ominus$  与  $N_{\text{PBS}}$  之间有很好的相关性 ( $R^2 = 0.993$ ), 这说明溴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. 随着溴原子取代个数的增加,  $S^\ominus$  值将增加, 并且各个位置每取代一个溴原子使得  $S^\ominus$  的增加值不

表3 B3LYP/6-31G\*水平计算得到 PBDS 的参数和 C-S-C 键角  
Table 3 The parameters and C-S-C angle ( $\alpha$ ) of PBDS calculated at B3LYP/6-31G\* level

Molecule	$\alpha/(^{\circ})$	$S^{\ominus}/$ (J•mol <sup>-1</sup> •K <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^{\ominus}/$ (kJ•mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^{\ominus}/$ (kJ•mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G_R^{\ominus}/$ (kJ•mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}=C+a_1 10^{-3}T+a_2 10^5 T^{-1}+a_3 10^7 T^{-2}/$ (J•mol <sup>-1</sup> •K <sup>-1</sup> )			
						C	$a_1$	$a_2$	$a_3$
DPS	103.65	444.56	163.40	255.52	0.00	515.86	51.10	-1.46	1.34
MBDS									
2	103.24	483.82	188.59	272.48	2.17	527.79	44.07	-1.42	1.28
3	103.41	485.37	187.06	270.49	0.18	527.54	44.17	-1.42	1.28
4	103.43	485.46	186.92	270.31	0.00	527.07	44.49	-1.42	1.28
DBDS									
2,2'	103.87	512.75	219.46	298.26	12.46	539.44	37.25	-1.38	1.23
2,3'	103.12	524.85	214.34	289.53	3.73	539.28	37.30	-1.38	1.23
2,4'	103.21	525.38	213.53	288.56	2.76	539.14	37.38	-1.38	1.23
3,3'	103.46	528.35	211.93	286.07	0.27	539.05	37.36	-1.38	1.23
3,4'	103.27	527.10	211.65	286.17	0.37	538.79	37.55	-1.37	1.23
4,4'	103.37	527.70	211.46	285.80	0.00	538.38	37.83	-1.37	1.22
2,3	103.12	515.69	221.26	299.18	13.38	539.83	37.16	-1.38	1.23
2,4	103.09	520.25	214.51	291.07	5.27	539.14	37.49	-1.38	1.23
2,5	103.22	520.30	213.40	289.95	4.15	539.43	37.27	-1.38	1.23
2,6	101.66	512.35	228.24	307.16	21.36	540.13	36.97	-1.38	1.23
3,4	103.37	528.81	219.53	293.54	7.74	538.96	37.70	-1.38	1.23
3,5	103.75	529.28	213.03	286.89	1.09	539.36	37.23	-1.38	1.23
Tri-BDS									
2,2',3	103.82	550.43	252.22	323.32	20.46	551.48	30.34	-1.34	1.17
2,3,3'	103.08	559.53	247.42	315.80	12.94	551.45	30.32	-1.34	1.18
2,3,4'	103.18	562.14	246.49	314.09	11.23	551.29	30.40	-1.34	1.18
2,2',4	103.79	555.17	245.62	315.30	12.44	550.87	30.57	-1.34	1.17
2,3',4	103.03	562.93	240.91	308.28	5.42	550.77	30.62	-1.34	1.18
2,4,4'	103.14	561.96	240.00	307.66	4.80	550.59	30.73	-1.33	1.17
2,4',6	101.57	552.95	251.90	322.24	19.39	551.53	30.22	-1.34	1.18
2,2',5	103.76	555.36	244.89	314.52	11.66	551.00	30.51	-1.34	1.17
2,3',5	104.34	561.32	244.28	312.13	9.28	551.12	30.36	-1.34	1.17
2,4',5	103.25	564.70	239.07	305.91	3.05	550.87	30.53	-1.34	1.17
2,2',6	104.94	540.48	259.94	334.01	31.15	552.14	29.86	-1.34	1.17
2,3',6	101.46	553.14	252.40	322.69	19.83	551.73	30.13	-1.34	1.18
2,3',4'	104.22	560.76	250.76	318.78	15.92	550.64	30.87	-1.34	1.17
3,3',4	103.28	567.57	245.18	311.17	8.31	550.60	30.83	-1.34	1.18
3,4,4'	103.12	565.62	244.86	311.43	8.57	550.32	31.02	-1.34	1.17
2,3',5'	104.34	561.38	244.28	312.11	9.25	551.12	30.36	-1.34	1.17
3,3',5	103.52	568.54	239.62	305.31	2.46	551.02	30.37	-1.34	1.18
3,4',5	103.57	574.06	238.81	302.86	0.00	550.84	30.48	-1.33	1.17
2,3,4	103.13	564.13	256.64	323.65	20.80	551.95	30.27	-1.34	1.19
2,3,5	103.21	559.38	248.26	316.69	13.84	551.77	30.24	-1.34	1.18
2,3,6	101.73	549.41	265.21	336.61	33.75	552.48	29.92	-1.35	1.18

续表

Molecule	$\alpha/(^{\circ})$	$S^{\ominus}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G_R^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}=C+a_1 10^{-3}T+a_2 10^5 T^{-1}+a_3 10^7 T^{-2}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )			
						C	$a_1$	$a_2$	$a_3$
2,4,5	103.16	565.56	247.86	314.45	11.59	551.09	30.74	-1.34	1.18
2,4,6	101.62	554.06	257.40	327.42	24.56	552.21	29.94	-1.34	1.18
3,4,5	103.37	536.59	254.56	329.79	26.94	554.43	29.81	-1.36	1.20
Tetra-BDS									
2,2',3,3'	103.86	588.37	287.76	351.08	27.43	563.56	23.39	-1.30	1.12
2,2',3,4'	103.72	592.12	279.86	342.06	18.41	563.29	23.43	-1.30	1.12
2,2',3,5'	103.86	591.23	280.56	343.03	19.38	563.16	23.52	-1.30	1.12
2,2',3,6'	103.23	595.78	290.42	351.53	27.87	563.78	23.14	-1.30	1.12
2,3,3',4'	103.04	600.91	281.21	340.79	17.13	563.13	23.68	-1.30	1.13
2,3,3',5'	104.27	597.59	280.21	340.78	17.12	563.29	23.39	-1.30	1.12
2,2',4,4'	103.75	594.72	273.45	334.88	11.22	562.62	23.74	-1.30	1.12
2,2',4,5'	103.79	595.27	272.79	334.06	10.40	562.77	23.64	-1.30	1.12
2,2',4,6'	103.17	597.52	283.77	344.36	20.70	563.13	23.45	-1.30	1.12
2,3',4,4'	103.88	603.41	278.67	337.50	13.85	562.48	23.98	-1.30	1.12
2,3',4,5'	102.91	606.96	270.36	328.14	4.48	562.63	23.68	-1.29	1.12
2,2',5,5'	103.77	596.87	273.44	334.23	10.57	562.60	23.75	-1.29	1.12
2,2',5,6'	103.33	594.40	282.91	344.43	20.78	563.36	23.30	-1.30	1.12
2,3',4',5	103.12	603.40	274.11	332.95	9.29	562.62	23.85	-1.30	1.12
2,3',5,5'	102.99	607.77	269.71	327.25	3.59	562.84	23.57	-1.30	1.12
2,2',6,6'	104.75	575.18	292.74	360.00	36.34	564.30	22.79	-1.30	1.12
2,3',4',6	101.40	592.69	285.03	347.06	23.41	563.40	23.48	-1.30	1.13
2,3',5',6	101.37	592.78	279.51	341.51	17.86	563.69	23.18	-1.30	1.13
3,3',4,4'	103.28	604.68	278.75	337.20	13.54	562.32	24.17	-1.30	1.12
3,3',4,5'	103.41	609.42	273.60	330.65	6.99	562.73	23.72	-1.30	1.12
3,3',5,5'	103.14	615.58	268.45	323.66	0.00	562.84	23.46	-1.29	1.12
2,2',3,4	103.74	590.55	287.82	350.49	26.83	563.57	23.46	-1.30	1.13
2,3,3',4	103.01	599.37	283.39	343.43	19.77	563.47	23.48	-1.30	1.13
2,3,4,4'	103.03	595.88	282.41	343.49	19.83	563.35	23.55	-1.30	1.13
2,2',3,5	103.71	592.84	279.93	341.92	18.27	563.41	23.43	-1.30	1.13
2,3,3',5	103.07	600.33	275.41	335.17	11.51	563.37	23.41	-1.30	1.13
2,3,4',5	103.20	601.00	274.28	333.84	10.18	563.32	23.43	-1.30	1.13
2,2',3,6	104.91	579.56	296.69	362.64	38.99	564.39	22.87	-1.30	1.12
2,3,3',6	101.45	590.13	289.77	352.57	28.91	564.07	23.11	-1.30	1.13
2,3,4',6	101.59	590.82	289.40	352.00	28.34	563.96	23.16	-1.30	1.13
2,2',4,5	103.70	592.48	279.17	341.27	17.61	562.71	23.92	-1.30	1.13
2,3',4,5	103.03	604.68	274.89	333.34	9.69	562.71	23.89	-1.30	1.13
2,4,4',5	103.19	601.29	273.75	333.22	9.57	562.45	24.05	-1.30	1.13
2,2',4,6	103.20	596.88	286.82	347.60	23.95	563.74	23.11	-1.30	1.12
2,3',4,6	101.49	594.37	281.98	343.51	19.85	563.77	23.16	-1.30	1.13
2,4,4',6	101.50	594.75	281.51	342.93	19.27	563.61	23.21	-1.30	1.13
2',3,4,5	104.35	598.09	286.16	346.58	22.93	563.03	23.77	-1.30	1.13

续表

Molecule	$\alpha/(^{\circ})$	$S^{\ominus}/$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\Delta_f H^{\ominus}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f G^{\ominus}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f G_R^{\ominus}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$C_{p,m}=C+a_1 10^{-3}T+a_2 10^5 T^{-1}+a_3 10^7 T^{-2}/$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )			
						$C$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
3,3',4,5	103.39	608.87	281.75	338.95	15.30	563.08	23.70	-1.30	1.13
3,4,4',5	103.47	608.37	280.84	338.20	14.54	562.89	23.80	-1.30	1.13
2,3,4,5	103.12	601.16	293.06	352.57	28.91	564.60	23.08	-1.31	1.14
2,3,4,6	101.80	590.20	303.29	366.07	42.41	565.25	22.64	-1.31	1.14
2,3,5,6	101.54	587.67	303.57	367.10	43.44	565.13	22.77	-1.31	1.14
Penta-BDS									
2,2',3,3',4	103.74	628.02	323.76	378.79	22.62	575.72	16.47	-1.26	1.08
2,2',3,4,4'	103.64	630.29	315.92	370.27	14.10	575.38	16.55	-1.26	1.07
2,2',3,4,5'	103.87	631.16	317.67	371.77	15.60	575.64	16.38	-1.26	1.07
2,2',3,4,6'	103.15	634.17	326.04	379.24	23.06	575.89	16.26	-1.26	1.07
2,3,3',4,4'	103.00	637.83	317.49	369.60	13.43	575.32	16.73	-1.26	1.08
2,3,3',4,5'	102.85	639.08	312.97	364.71	8.54	575.37	16.53	-1.26	1.08
2,2',3,3',5	103.70	630.08	316.00	370.42	14.25	575.52	16.46	-1.26	1.08
2,2',3,4',5	103.70	633.20	308.12	361.61	5.44	575.18	16.55	-1.26	1.07
2,2',3,5,5'	103.77	632.79	309.08	362.69	6.52	575.05	16.67	-1.26	1.07
2,2',3,5,6'	103.30	634.81	318.19	371.20	15.02	575.75	16.23	-1.26	1.07
2,3,3',5,5'	102.96	641.88	305.27	356.17	0.00	575.36	16.41	-1.26	1.08
2,2',3,4',6	103.33	634.90	321.39	374.36	18.19	575.36	16.49	-1.26	1.07
2,2',3,5',6	104.64	621.47	323.90	380.88	24.71	575.98	16.11	-1.26	1.07
2,3,3',4',6	101.21	629.99	322.38	376.83	20.66	575.72	16.47	-1.26	1.08
2,2',4,4',5	103.62	634.75	307.52	360.55	4.38	574.55	17.01	-1.26	1.07
2,2',4,5,5'	103.79	635.79	308.40	361.12	4.95	574.35	17.16	-1.26	1.07
2,3,3',4',5	103.07	639.83	309.63	361.13	4.96	575.14	16.71	-1.26	1.08
2,3',4,4',5	103.06	641.12	308.97	360.10	3.93	574.54	17.15	-1.26	1.08
2,3',4,5,5'	102.97	642.73	311.97	362.62	6.45	574.69	16.92	-1.26	1.08
2,2',3',4,6	103.17	636.53	320.14	372.64	16.46	575.87	16.15	-1.26	1.07
2,2',4,4',6	103.18	638.55	313.77	365.66	9.49	575.21	16.46	-1.26	1.07
2,2',4,5',6	102.94	649.71	313.26	361.83	5.66	575.44	16.31	-1.26	1.07
2,2',4,6,6'	104.59	615.94	321.74	380.38	24.20	576.27	15.85	-1.26	1.07
2,3',4,4',6	101.41	632.08	314.75	368.57	12.40	575.44	16.54	-1.26	1.08
2,3',4,5',6	101.43	635.49	309.58	362.38	6.21	575.76	16.19	-1.26	1.08
2,3,3',4',5'	102.98	640.57	318.77	370.06	13.88	575.65	16.49	-1.26	1.08
2',3,4,4',5	102.94	640.23	312.59	363.98	7.81	575.01	16.80	-1.26	1.08
2,2',4,5,6'	102.34	620.09	318.79	376.19	20.01	578.77	14.94	-1.27	1.08
3,3',4,4',5	103.34	641.59	315.65	366.63	10.46	574.89	16.99	-1.26	1.08
2',3,3',4,6	101.28	631.42	315.48	369.50	13.32	574.93	16.91	-1.26	1.07
2,2',3,4,5	103.58	627.03	324.63	379.96	23.79	576.17	16.32	-1.27	1.08
2,3,3',4,5	103.07	636.61	320.28	372.75	16.58	576.23	16.24	-1.27	1.09
2,3,4,4',5	103.16	634.88	319.36	372.34	16.17	576.01	16.38	-1.27	1.08
2,2',3,4,6	103.38	633.06	332.56	386.10	29.92	576.84	15.78	-1.27	1.08
2,3,3',4,6	103.79	629.34	327.72	382.36	26.18	576.81	15.87	-1.27	1.09

续表

Molecule	$\alpha/(^{\circ})$	$S^{\ominus}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G_R^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}=C+a_1 10^{-3}T+a_2 10^5 T^{-1}+a_3 10^7 T^{-2}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )			
						$C$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
2,3,4,4',6	101.45	629.65	327.39	381.94	25.77	576.55	16.00	-1.27	1.08
2,2',3,5,6	105.14	617.76	335.28	393.37	37.20	577.00	15.72	-1.27	1.08
2,3,3',5,6	101.33	627.47	328.52	383.71	27.54	576.74	15.94	-1.27	1.09
2,3,4',5,6	101.43	629.83	328.05	382.54	26.37	576.48	16.08	-1.27	1.08
2,3,4,5,6	101.49	624.36	353.40	409.52	53.34	579.17	14.81	-1.28	1.10
2,3',4',5',6	101.34	631.62	321.20	375.16	18.99	575.86	16.40	-1.27	1.08
2,2',3,3',6	105.12	617.32	331.91	390.14	33.96	576.56	15.86	-1.26	1.07
2,2',3,6,6'	104.58	613.35	329.40	388.81	32.63	576.59	15.75	-1.26	1.07
2,3,3',5',6	101.45	632.16	317.46	371.25	15.08	575.88	16.22	-1.26	1.08
2',3,4,5,5'	103.05	642.73	311.97	362.62	6.45	575.21	16.65	-1.26	1.08
3,3',4,5,5'	103.36	649.92	310.73	359.23	3.06	575.17	16.62	-1.26	1.08
Hexa-BDS									
2,2',3,3',4,4'	103.67	665.39	360.76	408.19	19.43	588.21	9.33	-1.23	1.03
2,2',3,3',4,5'	103.80	669.42	353.16	399.39	10.63	588.09	9.26	-1.23	1.03
2,2',3,3',4,6'	103.20	671.46	363.90	409.51	20.75	588.15	9.29	-1.23	1.03
2,2',3,4,4',6'	103.05	674.44	356.30	401.03	12.27	588.05	9.23	-1.22	1.03
2,3,3',4,4',5'	102.87	675.12	355.27	399.79	11.03	587.87	9.54	-1.23	1.03
2,2',3,3',5,5'	103.71	670.68	347.01	392.86	4.10	587.51	9.57	-1.22	1.03
2,2',3,3',5,6'	103.44	670.10	356.16	402.18	13.43	588.00	9.27	-1.22	1.03
2,3,3',4',5,6	101.33	668.20	361.81	408.40	19.64	588.39	9.30	-1.23	1.03
2,2',3,4',5,6'	102.66	663.35	350.05	398.09	9.33	591.07	7.38	-1.23	1.03
2,3,3',4',5,5'	103.01	678.35	347.63	391.19	2.44	587.75	9.49	-1.23	1.03
2,3,3',4,4',6	101.29	666.53	360.95	408.03	19.28	588.53	9.21	-1.23	1.03
2,2',3,3',6,6'	104.49	651.87	366.35	417.81	29.05	588.76	8.83	-1.22	1.02
2,3,3',4',5',6	101.50	669.12	359.18	405.49	16.73	588.23	9.34	-1.23	1.03
2,2',3,4,4',5'	103.90	669.02	352.54	398.88	10.13	587.48	9.71	-1.23	1.03
2,2',3',4,5,5'	103.59	672.58	344.53	389.82	1.06	587.21	9.77	-1.22	1.03
2,2',3,4',5',6	103.37	675.58	355.76	400.15	11.39	587.33	9.76	-1.22	1.02
2,2',4,4',5,5'	103.58	673.98	343.90	388.76	0.00	586.64	10.20	-1.22	1.03
2,2',4,4',5,6'	103.11	675.92	348.02	392.31	3.55	587.17	9.74	-1.22	1.02
2,3',4,4',5,5'	103.01	681.20	347.10	389.81	1.05	586.95	10.06	-1.22	1.03
2,2',3,4',6,6'	104.44	653.92	358.67	409.52	20.76	588.56	8.84	-1.22	1.02
2,2',4,4',6,6'	104.53	657.77	351.22	400.92	12.16	588.13	8.98	-1.22	1.02
2,3',4,4',5',6	101.35	670.64	351.34	397.20	8.44	587.95	9.40	-1.23	1.03
3,3',4,4',5,5'	103.22	681.15	353.17	395.90	7.14	587.31	9.90	-1.23	1.03
2,2',3,3',4,5	103.77	667.30	360.92	407.78	19.02	588.38	9.29	-1.23	1.03
2,2',3,4,4',5	103.65	668.73	353.08	399.51	10.75	588.05	9.39	-1.23	1.03
2,2',3,4,5,5'	103.56	667.90	353.89	400.56	11.80	587.85	9.54	-1.23	1.03
2,2',3,4,5,6'	103.16	673.28	363.11	408.19	19.43	588.56	9.08	-1.23	1.03
2,3,3',4,4',5	103.13	676.84	354.78	398.79	10.03	588.06	9.51	-1.23	1.03
2,3,3',4,5,5'	102.99	678.26	350.43	394.02	5.26	588.05	9.35	-1.23	1.03

续表

Molecule	$\alpha/(^{\circ})$	$S^{\ominus}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G_R^{\ominus}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}=C+a_1 10^{-3}T+a_2 10^5 T^{-1}+a_3 10^7 T^{-2}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )			
						$C$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
2,2',3,3',4,6	103.30	667.87	365.97	412.66	23.90	588.85	8.89	-1.23	1.03
2,2',3,4,4',6	103.32	673.75	360.03	404.96	16.20	588.22	9.20	-1.23	1.03
2,2',3,4,5',6	103.39	674.01	359.32	404.17	15.41	588.40	9.05	-1.23	1.03
2,2',3,4,6,6'	104.54	652.43	367.23	418.52	29.77	589.23	8.58	-1.23	1.03
2,3,3',4,5',6	101.48	670.78	356.00	401.82	13.07	588.72	8.95	-1.23	1.03
2,2',3,3',5,6	102.93	679.31	367.51	410.79	22.03	588.72	9.00	-1.23	1.03
2,2',3,4',5,6	103.17	672.75	360.95	406.18	17.42	588.10	9.30	-1.23	1.03
2,2',3,5,5',6	105.05	658.54	362.88	412.35	23.59	588.56	9.02	-1.23	1.03
2,2',3,5,6,6'	104.84	652.39	368.02	419.32	30.56	589.18	8.62	-1.23	1.03
2,3,3',5,5',6	101.36	668.35	356.50	403.04	14.28	588.59	9.09	-1.23	1.04
2,2',3,4,5,6	103.19	670.46	383.66	429.57	40.81	590.77	7.91	-1.24	1.04
2,3,3',4,5,6	101.45	664.25	378.45	426.22	37.46	590.75	8.03	-1.24	1.04
2,3,4,4',5,6	101.46	664.18	378.02	425.81	37.05	590.57	8.12	-1.24	1.04
Hepta-BDS									
2,2',3,3',4,4',5	103.62	704.61	399.94	439.21	11.19	600.89	2.14	-1.19	0.98
2,2',3,3',4,5,5'	103.78	705.80	392.04	430.95	2.93	600.42	2.35	-1.19	0.98
2,2',3,3',4,5,6'	103.25	707.52	401.18	439.58	11.56	600.82	2.12	-1.19	0.98
2,2',3,4,4',5,5'	103.57	707.54	389.63	428.02	0.00	600.02	2.65	-1.19	0.98
2,2',3,4,4',5,6'	103.12	712.50	393.52	430.43	2.41	600.67	2.07	-1.19	0.98
2,3,3',4,4',5,5'	103.01	714.14	392.94	429.36	1.34	600.62	2.32	-1.19	0.99
2,2',3,3',4,4',6	103.24	708.63	402.55	440.62	12.60	600.99	2.00	-1.19	0.98
2,2',3,3',4,5',6	103.40	709.79	394.83	432.55	4.53	600.96	1.89	-1.19	0.98
2,2',3,3',4,6,6'	104.41	690.99	404.36	447.69	19.66	601.58	1.55	-1.19	0.98
2,2',3,4,4',5',6	104.39	698.19	396.80	437.98	9.96	600.74	2.11	-1.19	0.98
2,2',3,4,4',6,6'	104.46	693.43	396.86	439.46	11.44	601.24	1.64	-1.19	0.98
2,3,3',4,4',5',6	101.46	706.14	397.87	436.68	8.66	600.96	2.14	-1.20	0.99
2,2',3,3',4,5',6'	103.11	707.88	403.59	441.88	13.86	600.91	2.07	-1.19	0.98
2,2',3,3',5,5',6	105.41	697.37	400.73	442.16	14.14	601.16	1.81	-1.19	0.98
2,2',3,3',5,6,6'	104.78	691.60	405.31	448.46	20.43	601.46	1.62	-1.19	0.98
2,2',3,4',5,5',6	103.22	710.03	395.61	433.26	5.24	600.07	2.58	-1.19	0.98
2,2',3,4',5,6,6'	104.74	693.58	397.77	440.33	12.31	601.20	1.68	-1.19	0.98
2,3,3',4',5,5',6	101.29	706.55	398.54	437.23	9.21	600.83	2.24	-1.20	0.99
2,2',3,3',4,5,6	103.12	711.15	417.27	454.59	26.57	602.81	1.01	-1.20	0.99
2,2',3,4,4',5,6	104.97	695.81	412.48	454.38	26.35	602.81	0.89	-1.20	0.99
2,2',3,4,5,5',6	103.31	710.29	410.47	448.04	20.02	602.51	1.08	-1.20	0.99
2,2',3,4,5,6,6'	104.86	688.83	417.82	461.79	33.77	603.24	0.65	-1.20	0.99
2,3,3',4,4',5,6	101.39	705.00	411.78	450.93	22.91	602.51	1.30	-1.20	0.99
2,3,3',4,5,5',6	101.32	707.26	406.54	445.02	17.00	602.72	1.04	-1.20	0.99
OBDS									
2,2',3,3',4,4',5,6	103.10	746.42	453.70	484.03	14.50	615.06	-5.94	-1.16	0.94
2,2',3,3',4,5,6,6'	104.66	727.15	455.20	491.28	21.75	615.53	-6.34	-1.16	0.94



续表

Molecule	$\alpha(^{\circ})$	$S^{\circ}/$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\Delta_f H^{\circ}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f G^{\circ}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f G_R^{\circ}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$C_{p,m}=C+a_1 10^{-3}T+a_2 10^5 T^{-1}+a_3 10^7 T^{-2}/$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )			
						$C$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
2,2',3,4,4',5,5',6	102.29	736.30	446.30	479.65	10.13	617.26	-7.24	-1.17	0.94
2,2',3,4,4',5,6,6'	104.74	730.75	447.70	482.71	13.19	615.18	-6.25	-1.16	0.94
2,3,3',4,4',5,5',6	101.33	742.80	448.64	480.06	10.53	613.68	-5.09	-1.16	0.94
2,3,3',4,5,5',6,6'	105.30	734.18	450.70	484.69	15.16	615.17	-6.13	-1.16	0.94
2,2',3,3',4,4',5,5'	103.77	741.27	437.66	469.53	0.00	613.74	-5.12	-1.16	0.94
2,2',3,3',4,4',5,6'	103.27	744.38	440.01	470.96	1.43	613.78	-5.25	-1.16	0.94
2,2',3,3',4,5,5',6'	103.14	748.70	441.27	470.92	1.40	613.52	-5.07	-1.16	0.94
2,2',3,3',4,4',6,6'	104.30	729.28	442.55	478.00	8.47	614.24	-5.63	-1.16	0.94
2,2',3,3',4,5',6,6'	104.63	729.56	443.59	478.96	9.43	614.27	-5.66	-1.16	0.94
2,2',3,3',5,5',6,6'	104.99	729.17	444.57	480.05	10.52	614.26	-5.63	-1.16	0.94
Nano-BDS									
2,2',3,3',4,4',5,5',6	103.13	782.90	491.43	514.42	0.00	627.73	-13.10	-1.13	0.90
2,2',3,3',4,4',5,6,6'	104.65	766.28	493.52	521.47	7.05	628.19	-13.52	-1.13	0.89
2,2',3,3',4,5,5',6,6'	104.97	765.76	494.60	522.70	8.28	628.27	-13.58	-1.13	0.89
Deca-BDS									
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	105.16	803.07	544.59	565.11		642.29	-21.55	-1.09	0.85

同, 其中 4 号位每取代一个溴原子使得  $S^{\circ}$  的增加值 ( $42.055 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 大于取代在 3(5)位 ( $41.208 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 和 2(6)位 ( $33.727 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 的增加值. 取代溴原子两两间的相互位置关系中, 邻位  $N_o$  每增加 1 时,  $S^{\circ}$  增加  $-2.940 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 而间位  $N_m$  和对位  $N_p$  没有进入相关方程, 由此可见, 相互位置关系中  $N_o$  对  $S^{\circ}$  的影响大于  $N_m$  和  $N_p$  对  $S^{\circ}$  的影响. 因此, 求出 PBDS 的  $N_{\text{PBS}}$  后, 就可以比较简单地估算出各异构体的  $S^{\circ}$ .

### 3.2 $\Delta_f H^{\circ}$ 和 $\Delta_f G^{\circ}$ 的计算结果和异构体的相对稳定性

在本研究中, 我们通过设计等键反应(1), 推导出 Eqs. 4, 5, 计算了 PBDS 的标准生成热  $\Delta_f H^{\circ}$  和标准生成自由能  $\Delta_f G^{\circ}$ , 结果见表 3.

在溴原子取代数目相同的同一组异构体中, 因为溴原子的取代位置不同, 相应的  $\Delta_f H^{\circ}$  和  $\Delta_f G^{\circ}$  也存在差异. 对同组异构体而言,  $\Delta_f G^{\circ}$  小的异构体比较稳定,  $\Delta_f G^{\circ}$  大的异构体不稳定. 在每一组 PBDS 异构体中, 以  $\Delta_f G^{\circ}$  最小的为基准(为  $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 计算得到其它异构体的相对自由能( $\Delta_f G_R^{\circ}$ )同样列于表 3. 例如, 在 Penta-BDS 异构体中,  $\Delta_f G^{\circ}$  最小的 2,3,3',5,5'-Penta-BDS 与最大的 2,3,4,5,6-Penta-BDS 相比, 相差  $53.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 在 Hexa-BDS 异构体中,  $\Delta_f G^{\circ}$  最小的 2,2',4,4',5,5'-Hexa-BDS 与最大的 2,2',3,4,5,6-Hexa-BDS 相比, 相差  $40.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 根据文献<sup>[4]</sup>的结论, 结合热力学的原理,  $\Delta_f G^{\circ}$  低的即  $\Delta_f G_R^{\circ}$  小的异构体容易生成, 在生成时的比例就高,

反之, 则不容易生成. 因此, 根据表 3 中 PBDS 的  $\Delta_f G_R^{\circ}$  数值大小, 可判别出自然界中存在的 PBDS 各异构体相对含量的高低. 表 4 列出了 9 组异构体中最稳定和最不稳定的异构体.

表 4 PBDS 各组异构体中最稳定和最不稳定的异构体

Table 4 The most stable and unstable isomers in different isomer groups for PBDS

Compound	The most stable isomer	The most unstable isomer
MBDS	3-, 4-	2-
DBDS	3,3'-; 3,4'-; 4,4'-	2,6-
Tri-BDS	3,4',5-	2,3,6-
TBDS	3,3',5,5'-	2,3,4,6-; 2,3,5,6-
Penta-BDS	2,3,3',5,5'-	2,3,4,5,6-
Hexa-BDS	2,2',4,4',5,5'-	2,2',3,4,5,6-
Hepta-BDS	2,2',3,4,4',5,5'-	2,2',3,4,5,6,6'-
OBDS	2,2',3,3',4,4',5,5'-	2,2',3,3',4,5,6,6'-
Nano-BDS	2,2',3,3',4,4',5,5',6-	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-

由表 4 可见, 在 MBDS, DBDS, Tri-BDS, TBDS, Penta-BDS, Hexa-BDS, Hepta-BDS, Octa-BDS 和 Nano-BDS 九组异构体中, 最不稳定异构体的溴原子都尽量取代在同一苯环上, 并且都取代在包括 2 位或同时取代在 2, 6 位及其相邻位置上. 最稳定的异构体与其它异构体相比, 溴原子都尽可能平均分配在两个苯环上, 溴原子

相互之间也较远离.

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

$$\Delta_f H^\ominus = 161.432 + 30.127N_{2(6)} + 23.995N_{3(5)} + 22.141N_4 + 9.534N_0 + 4.458N_m + 2.498N_p \quad (12)$$

$$R^2=0.998, SE=2.958$$

$$\Delta_f G^\ominus = 253.544 + 23.339N_{2(6)} + 15.082N_{3(5)} + 12.975N_4 + 10.386N_0 + 4.647N_m + 2.684N_p \quad (13)$$

$$R^2=0.996, SE=3.556$$

由 Eqs. 12, 13 可见,  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  与  $N_{\text{PBS}}$  的回归方程的相关系数  $R^2$  分别为 0.998 和 0.996,  $SE$  分别为 2.958 和 3.556, 可见  $\Delta_f G^\ominus$  和  $\Delta_f H^\ominus$  与  $N_{\text{PBS}}$  有很高的相关性.  $N_{\text{PBS}}$  对  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  的影响具有相似的规律: 随着 DPS 溴原子取代个数的增加,  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  值都增加, 每个溴原子取代在 2(6)位使得  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  的增加值都大于取代在其他二个位置的增加值 ( $N_{2(6)} > N_{3(5)} > N_4$ ), 说明溴原子取代在 2(6)位最不稳定. 溴原子两两间相互位置关系 ( $N_0, N_m, N_p$ ) 中, 当  $N_0$  增加 1 时,  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  分别增加  $9.534 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $10.386 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $N_m$  增加 1 时,  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  分别增加  $4.458 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $4.647 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $N_p$  增加 1 时,  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  分别增加  $2.498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $2.684 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 可知,  $N_0, N_m, N_p$  中  $N_0$  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, 说明溴原子两两处于邻位的个数越多越不稳定, 即溴原子相互越靠近越不稳定.

### 3.3 各异构体的键角 C-S-C 的变化

表 3 列出了 PBDS 的各异构体键角 C-S-C 的数值, 从表 3 可见, 母体二苯硫醚的键角 C-S-C 为  $103.65^\circ$ , 所有的溴取代的异构体中, 键角 C-S-C 的数值在  $101^\circ \sim 106^\circ$  之间, 其中: 二取代至五取代的异构体中, 最不稳定的异构体的 C-S-C 键角都较小, 它们的数值都小于  $102^\circ$ ; 但是, 从七取代至九取代异构体中, 最不稳定的异构体的 C-S-C 键角都较大, 它们的数值都大于  $104^\circ$ . 而对于最稳定的异构, 其键角 C-S-C 都在  $102.96^\circ \sim 103.77^\circ$  之间, 与母体二苯硫醚的键角 C-S-C 较接近. 由此可见, 溴取代异构体的键角 C-S-C 与母体的键角 C-S-C 相比, 键角过小或过大的异构体都不稳定.

### 3.4 $C_{p,m}$ 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<sup>[15]</sup>计算了 PBDS 化合物从 200 至 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, 相关方程如(14)所示:

$$C_{p,m} = C + a_1 10^{-3} T + a_2 10^5 T^{-1} + a_3 10^7 T^{-2} \quad (14)$$

Eq. 14 的各系数见表 3. 结果显示, PBDS 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溴原子取代的母体二苯硫醚, 为 1.02, 同时,  $SE$  随着溴原子的取代数目的增加而减小,  $SE$  最小的化合物是十溴取代二苯硫醚, 为 0.59. 因此, 本研究的相关方程可以用来预测 PBDS 各异构体在不同温度时的  $C_{p,m}$  (因文章篇幅所限, PBDS 从 200 至 1000 K 的  $C_{p,m}$  的详细数据省略).

## 4 结论

PBDS 的  $S^\ominus$  与  $N_{\text{PBS}}$  之间有很强的相关性 ( $R^2=0.993$ ). 设计等键反应, 计算了 PBDS 系列化合物的  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$ , 并与  $N_{\text{PBS}}$  进行了线性回归, 结果表明  $\Delta_f H^\ominus$  和  $\Delta_f G^\ominus$  与  $N_{\text{PBS}}$  同样具有很强的相关性, 方程相关系数  $R^2$  分别为 0.998 和 0.996. 根据同一组异构体中各化合物  $\Delta_f G^\ominus$  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溴原子都优先取代在同一苯环上, 并且都取代在包括 2 位或同时取代在 2, 6 位及其相邻位置上. 最稳定的异构体与其它异构体相比, 溴原子都尽量平均分配在两个苯环上, 其相互取代位置也较远离. 分析了各异构体键角 C-S-C 的变化对稳定性的影响. 同时, 计算得到 PBDS 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 ( $R^2=1.000$ ). 本研究的结果对于进一步研究 PBDS 系列化合物的生成比例、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

- Wang, Z. Q.; Zhou, W. J. *Chin. J. Org. Chem.* **1988**, 8, 462 (in Chinese).  
(王志勤, 周文娟, 有机化学, **1988**, 8, 462.)
- Zhu, H. W.; Jiang, J. L.; Wang, Z. Y.; Wang, L. S.; Yu, H. X. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 1139 (in Chinese).  
(朱红薇, 江建林, 王遵尧, 王连生, 于红霞, 化学学报, **2008**, 66, 1139.)
- Wang, Z. Y.; Wu, Y. C.; Kikuchi, O.; Watanabe, T. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 840 (in Chinese).  
(王遵尧, 吴迎春, 菊池修, 渡边寿雄, 化学学报, **2003**, 61, 840.)
- Zhai, Z. C.; Wang, Z. Y.; Wang, L. S. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, 724, 115.
- Wang, Z. Y.; Han, X. Y.; Zhai, Z. C.; Wang, L. S. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 964 (in Chinese).  
(王遵尧, 韩香云, 翟志才, 王连生, 化学学报, **2005**, 63, 964.)
- Zhai, Z. C.; Wang, Z. Y.; Chen, S. D. *Qsar & Comb. Sci.* **2006**, 25, 7.
- Yu, J.; Zhang, X. C.; Wang, Z. Y.; Zeng, X. L. *Acta Chim.*

- Sinica* **2006**, *64*, 1961 (in Chinese).  
(余菁, 张幸川, 王遵尧, 曾小兰, 化学学报, **2006**, *64*, 1961.)
- 8 Yuan, L. X.; Yu, J.; Wang, Z. Y.; Liu, H. X.; Ju, X. H. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2032.
- 9 Lee, J. E.; Choi, W.; Mhin, B. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2693.
- 10 Zeng, X.; Freeman, P. K.; Vasil'ev, Y. V.; Voinov, V. G.; Simonich, S. L.; Barofsky, D. F. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1548.
- 11 Chen, S. D.; Liu, H. X.; Wang, Z. Y. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1195.
- 12 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Brifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **2003**.
- 13 Eds.: Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill, New York, **1991**.
- 14 Qiu, J.; Liu, H.; Wang, Z. Y.; Wang, L. S.; Yu, H. X. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2659 (in Chinese).  
(仇静, 刘辉, 王遵尧, 王连生, 于红霞, 化学学报, **2008**, *66*, 2659.)
- 15 Raff, L. M. *Principles of Physical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, **2001**.

(A0907191 Cheng, F.)