

文章编号:1674-2869(2019)03-0226-06

氮/氧与氮/硫双原子混杂六并苯的合成及光电性能

于 聪, 沈裕强, 万佳琪, 樊明轩, 黎俊波*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

摘 要:为拓展具有高稳定性及能带可调性的氮杂多并苯材料的结构,将O/S原子镶嵌在氮杂六并苯材料骨架中,制备O/N、S/N双原子混杂的六并苯材料。研究表明,S/N混杂六并苯(DATH)吸收峰及发射峰相对于O/N混杂六并苯(DAOH)分别红移16 nm及68 nm。同时,S原子的引入大大淬灭了体系荧光,DAOH的二氯甲烷溶液中荧光强度($\Phi_f=0.378$)为DATH二氯甲烷溶液($\Phi_f=0.094$)的4倍。电化学研究表明,相对于DAOH,DATH更易被氧化。两类材料的研究为未来氮/氧与氮/硫双原子混杂并苯材料有机电子领域应用打下基础。

关键词:有机电子;氮杂多并苯;双原子混杂多并苯;光物理;电化学

中图分类号:TQ203.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.03.004

Synthesis and Optical-Electrical Properties of N/O and N/S Heteroatom-Containing Hexacene

YU Cong, SHEN Yuqiang, WAN Jiaqi, FAN Mingxuan, LI Junbo*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To develop the highly stable and band gap adjustable azaacene structures, oxygen/sulfur (O/S) atoms have been successfully inserted into the skeleton of azahexacene to prepare oxygen/nitrogen (O/N) and sulfur/nitrogen (S/N) heteroatom-containing hexacenes. The results showed that the absorption peak and emission peak of S/N heteroatom-containing hexacene (DATH) was red-shifted by 16 nm and 68 nm, respectively, compared to those of O/N heteroatom-containing hexacene (DAOH). Meanwhile, the fluorescence of azahexacene was greatly quenched when the S atom was introduced into the skeleton of azahexacene. The fluorescence intensity of the compound DAOH in CH_2Cl_2 was 4 times higher than that of the compound DATH. Moreover, the cyclic voltammogram shows that DATH is more easily oxidized than DAOH. The study lays a foundation for the application of N/O and N/S heteroatom-containing acenes in the field of organic electronics.

Keywords: organic electronics; azaacenes; heteroatom-containing acene; optical properties; electrical properties

并苯材料因其具有高的电荷传输特性,已被广泛应用于有机电子领域^[1],特别是五并及以上的并苯材料已被广泛研究,是一类重要的有机光电活性材料^[2]。但并苯类材料,特别是五并以上并苯材料极易被氧化,材料稳定性差,严重制约了其在有机电子领域的应用^[3]。如何提高并苯材料稳定

性成为并苯材料研究领域一个重要研究方向。其中一类好的方法是在并苯材料中嵌入杂原子,杂原子的嵌入不但可能改变材料电荷传输性能,也能大大增强并苯材料稳定性。如在并苯材料中嵌入氮原子,就有望使材料由空穴传输转变为电子传输,同时,氮原子的强的电负性能进一步降低材

收稿日期:2019-01-27

作者简介:于 聪,硕士研究生。E-mail:1105024484@qq.com

*通讯作者:黎俊波,博士,教授。E-mail:jbliwit@163.com

引文格式:于聪,沈裕强,万佳琪,等.氮/氧与氮/硫双原子混杂六并苯的合成及光电性能研究[J].武汉工程大学学报,2019,41(3):226-231.

料最低未占有分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级,大大增强其稳定性^[4]。基于此,目前大量的不同长度的氮杂并苯材料被报道^[5],而为了进一步扩展材料结构及应用范围,双杂原子嵌入为一类良好的途径,但目前文献报道较少^[6]。

如何有效构建氮杂多并苯材料,二胺与二羰基缩合反应为一类主要的氮杂并苯材料构建方法^[7],而其中二氨基化合物因结构稳定性高、可修饰性强受到了更大的关注^[8]。目前各种长度的二胺或四胺类合成子已经被成功构建,以它们为合成子与不同二羰基或四羰基化合物反应构建了不同长度的氮杂并苯材料^[9]。我们考虑在二胺类合成子,如蒽二胺中嵌入非氮杂原子,与二羰基化合物反应构建双杂原子混杂的并苯材料^[10]。

本文拟构建两类氧/氮及硫/氮混杂的氮杂多并苯材料,首先成功构建了含氧原子及硫原子的蒽二胺,其与茈二羰基化合物缩合得到两类新的O/N及S/N混杂的六并苯。本文系统研究了两类新的双原子混杂六并苯材料光物理、电化学性质,为其有机半导体领域应用提供了基础数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:核磁共振仪(美国瓦里安公司,VX 400);Biflex III型质谱仪(Bruker公司);紫外分光光度计(日本岛津公司,UV-2450);荧光光谱仪(日本日立公司F-7000);电化学工作站(上海辰华CHI760)。

试剂:茈(分析纯,湖北巨胜有限公司),氯代叔丁烷(分析纯,武汉格奥化学),三氯化钨水合物(分析纯,天津富宇化工),冰醋酸(分析纯,天津富宇化工),乙酸乙酯(分析纯,天津富宇化工),二氯甲烷(分析纯,天津富宇化工),石油醚(分析纯,天津富宇化工)。

1.2 实验方法

化合物4的合成^[11]:将茈(5 g, 24.8 mmol),高碘酸钠(25 g, 93.6 mmol)和三氯化钨的水合物(0.25 g, 1.2 mmol)加入其中到二氯甲烷(50 mL),乙腈(50 mL)和水(60 mL)的混合溶剂中。避光,室温下搅拌24 h。将反应体系倒入250 mL水中淬灭,用二氯甲烷(2×100 mL)萃取,有机相旋干得到深橙色固体。通过硅胶色谱柱[洗脱剂: $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=1:2$]纯化固体,得明亮的橙色晶体(1.4 g,产率30%)。

化合物2a的合成:在冰浴下,将1a(0.40 g, 0.66 mmol)溶于四氢呋喃(15 mL)中,分批加入四氢铝锂,加完后撤去冰浴,在室温下搅拌12 h。用饱和 NH_4Cl 溶液淬灭反应,用二氯甲烷50 mL重复3次萃取,无水硫酸钠干燥,旋干。通过硅胶色谱柱[洗脱剂: $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=6:1$]纯化混合物,得到绿色粉末(0.16 g,产率42%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.0~6.7 (m, 4H), 3.6 (s, 4H), 1.5~0.7 (m, 42H)。

化合物2b的合成:在冰浴下,将1b(0.40 g, 0.63 mmol)溶于四氢呋喃(THF, 15 mL)中,分批加入四氢铝锂,加完后撤去冰浴,在室温下搅拌12 h。用饱和 NH_4Cl 溶液淬灭反应,用二氯甲烷50 mL 3次萃取,无水硫酸钠干燥,旋干。通过硅胶色谱柱[洗脱剂: $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=10:1$]纯化混合物,得到棕色粉末(0.23 g,产率61%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.4 (dd, $J=5.9, 3.4$ Hz, 2H), 7.2 (s, 2H), 3.3 (s, 4H), 1.2 (s, 42H)。

化合物DAOH的合成:2a(0.10 g, 0.17 mmol),化合物4(0.04 g, 0.17 mmol)加入到10 mL冰醋酸中,室温下搅拌1 h。过滤,滤饼用乙醚洗涤得橙色固体。橙色固体通过硅胶柱色谱法[洗脱剂: $V(\text{石油醚}):V(\text{氯仿})=10:1$]纯化,得黄色粉末(0.05 g,产率55%)。由于化合物DAOH在常用氘代试剂中溶解性极差,未能测得 ^1H NMR与 ^{13}C NMR。IR (KBr, cm^{-1}): ν 3 442, 2 940, 2 862, 1 620, 1 415, 1 355, 1 302, 1 065, 883. HR-MS (MALDI) m/z Calc. for $[\text{M}+\text{H}]+\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$: 771.379 7, found: 771.379 4。

化合物DATH的合成:将2b(0.11 g, 0.18 mmol)和化合物4(0.042 g, 0.18 mmol)加入冰醋酸(10 mL)中在室温下搅拌1 h。过滤后,滤饼用乙醚洗涤得到橙色固体。橙色固体通过硅胶柱色谱法[洗脱剂: $V(\text{石油醚}):V(\text{氯仿})=20:1$]纯化,得到橙色粉末(0.11 g,产率76%)。化合物DATH由于其差的溶解性,未能测得 ^{13}C NMR。IR (KBr, cm^{-1}): ν 3 436, 2 923, 2 860, 1 627, 1 458, 1 081, 989, 879, 688. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.58 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 8.24 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 8.06~7.82 (m, 4H), 7.54 (dd, $J=5.8, 3.3$ Hz, 2H), 7.32 (dd, $J=6.0, 3.2$ Hz, 2H), 1.51~1.29 (m, 42H)。HR-MS (MALDI) m/z Calc. for $[\text{M}]+\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$: 803.286 0, found: 803.334 0(见图1)。

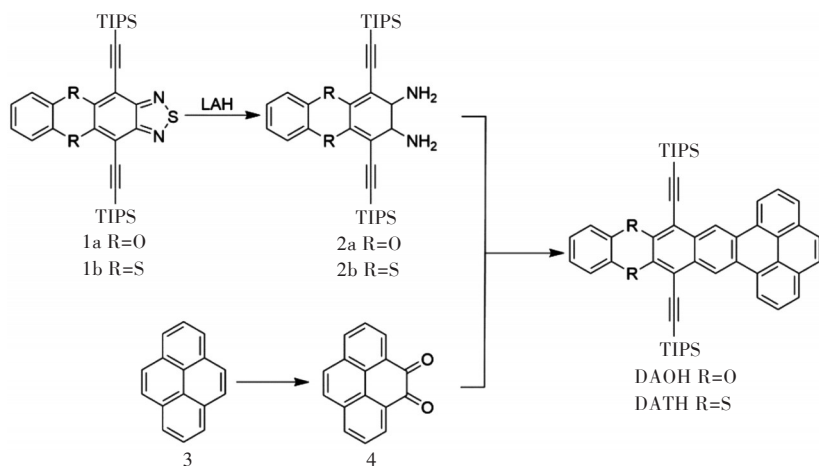


图1 化合物 DAOH 和 DATH 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of DAOH and DATH

2 结果与讨论

2.1 设计与合成

氮杂多并苯材料已被广泛作为有机光电子器件活性材料,对氮杂多并苯材料结构扩展,一方面能拓展此类材料可能应用,另一方面也进一步能从分子结构层面探讨结构-性能关系^[12]。在氮杂并苯中嵌入氧或硫原子,相对于全碳体系,其共轭效应减弱,体系稳定性增强,同时,构建了一个分子内强的给受体系,而有机给受体系有机半导体分子在非线性光学,记忆存储器件等领域有潜在的应用^[13-14]。

氮杂多并苯材料氮杂环以吡嗪环为主,可以通过二胺与二羰基缩合得到,而相对来说二胺更易得到,而且具有更大的结构修饰度^[15-16]。本论文成功构建了含氧及硫原子的萘二胺单体,并以这两类二胺结构单元构建了两类新的 O/N 及 S/N 混杂的六并苯,其分子结构如图2所示。

2.2 晶体结构

化合物 DAOH 和 DATH 在常见溶剂(CH_2Cl_2 , THF, EA 等)中的溶解性非常差,但在 CHCl_3 中有一定的溶解性。通过将化合物溶解到 CHCl_3 中缓慢挥发溶剂来得到两种化合物的单晶。但由于

得到的化合物 DATH 晶体过于纤细,未能测出其晶体结构数据。图3所示是化合物 DAOH 单晶的分子结构[图3(a)和分子堆积方式图3(b)]。从图3(a)中可以看出化合物 DAOH 显示出平面结构。单位晶格的数据为: $a=0.787\ 78(8)\ \text{nm}$, $b=1.596\ 59(17)\ \text{nm}$, $c=1.740\ 86(18)\ \text{nm}$, $\alpha=80.166(3)^\circ$, $\beta=88.414(3)^\circ$, $\gamma=86.430(3)^\circ$,为三斜晶系。分子堆积方式如图3(b)所示,化合物 DAOH 分子采用具有不等重叠区域的二维(2D)面对面堆积,两晶面间距离分别为 $0.354\ \text{nm}$ 和 $0.355\ \text{nm}$,表明存在较强 π - π 堆积作用。

2.3 紫外光谱及荧光光谱研究

图4为化合物 DAOH 和 DATH 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱(浓度: $5\sim 10\ \text{mol/L}$, 溶剂: 二氯甲烷)。在紫外吸收光谱中 $400\ \text{nm}$ 到 $500\ \text{nm}$ 之间,化合物 DAOH 有3个吸收峰分别位于: $410, 435, 464\ \text{nm}$, 化合物 DATH 有两个吸收峰分别位于 $449, 480\ \text{nm}$, DATH 最大吸收波长相对 DAOH 红移 $16\ \text{nm}$,可能是硫原子具有更强的给电子效应, S/N 体系分子内电荷转移更强。化合物 DAOH 起始吸收波长(λ_{onset})为 $490\ \text{nm}$, 计算光学能带隙为 $2.53\ \text{eV}$, 化合物 DATH 起始吸收波长(λ_{onset})为 $520\ \text{nm}$, 计算出光学能带隙为 $2.38\ \text{eV}$ 。在

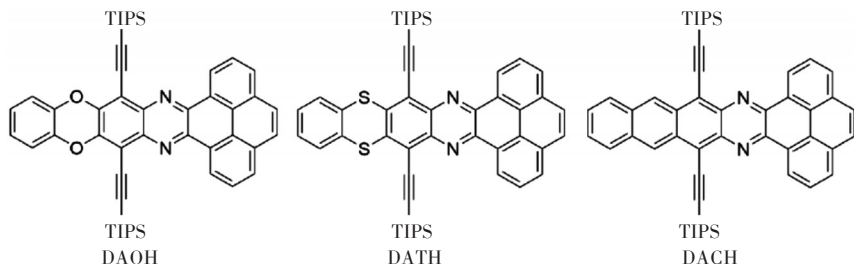


图2 化合物 DAOH、DATH 和 DACH 结构图

Fig. 2 Structures of DAOH, DATH and DACH

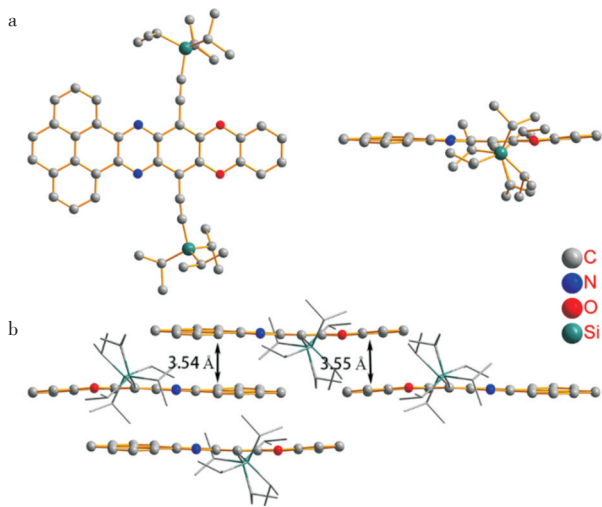


图3 (a)化合物 DAOH 的单晶结构(左:顶视图,右:侧视图), (b)化合物 DAOH 分子堆叠图

Fig. 3 (a)Single-crystal structures of DAOH (left: top view; right: side view), (b) Molecular stacking patterns of DAOH

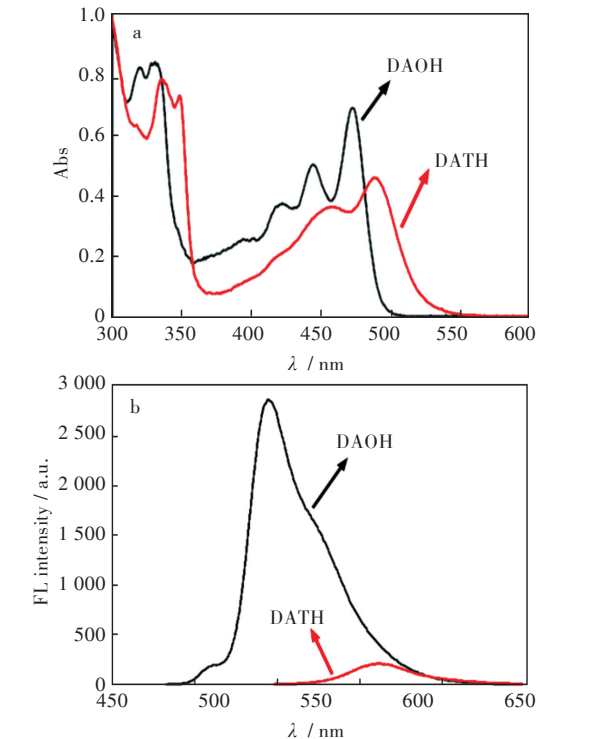


图4 化合物 DAOH 和 DATH: (a)紫外吸收光谱, (b)荧光发射光谱

Fig. 4 Compounds DAOH and DATH: (a)UV-vis spectra, (b)fluorescence spectra

荧光光谱中化合物 DAOH 和 DATH 的发射峰分别位于 494 nm 和 562 nm, DATH 发射峰相对于 DAOH 红移了 68 nm。同时,DAOH 二氯溶液中的荧光量子效率为 0.378,而 DATH 二氯溶液荧光量子效率仅为 0.094,DAOH 荧光强度为 DATH 的 4 倍,S 原子的引入大大猝灭了体系荧光。依据文献^[17]报道,没有引入 O/S 杂原子的氮杂六并苯 DACH 的两个紫外吸收峰在 500~600 nm(最大吸收峰为 652 nm),荧光发射峰位于 657 nm 处。O/S 嵌入到并苯中导致化合物的吸收及荧光均发生了蓝移,这可能归咎于较大体积的 O/S 杂原子引入到苯环骨架中引起了扭曲,破坏了共轭体系和分子平面性。

2.4 电化学研究

为了研究电化学性质,我们对化合物 DAOH 和 DATH 进行了电化学测试(以二氯甲烷为溶剂配置成 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵 (Bu₄NPF₆) 的电解质溶液进行测试,二茂铁为标定物)。如图 5 为化合物 DAOH 和 DATH 的循环伏安曲线,从图 5 中可以看出化合物 DAOH 和 DATH 都具有可逆的氧化还原峰,并且起始还原电位分别是 -1.54、-1.43 eV,起始氧化电位为 1.09、0.94 eV,计算得到化合物 DAOH 和 DATH 的 HOMO-LUMO 能带隙: 2.63、2.37 eV。根据公式: $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}})$, $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{gap}}$,可以得到 4 种化合物的能级,计算数据和实验数据汇总于表 1 中。

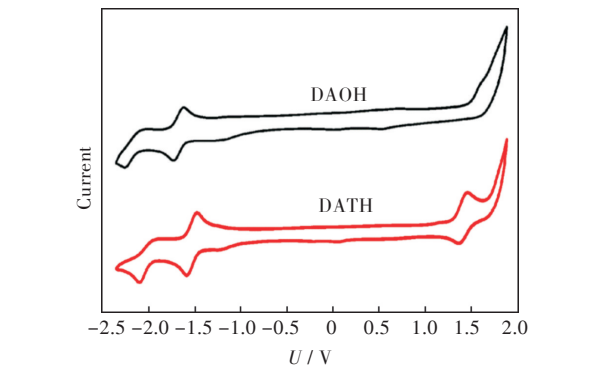


图5 DAOH 和 DATH 的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of compounds DAOH and DATH

表1 化合物 DAOH 和 DATH 的光学、电化学和能级数据总结											
Tab. 1 Summary of photophysical and electrochemical data and energy levels (eV) of compounds DAOH and DATH											
化合物	$E_{\text{onset}}^{\text{red}} / \text{V}^{\text{a}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}} / \text{V}^{\text{a}}$	$E_{\text{gap}} / \text{eV}^{\text{b}}$	LUMO / eV^{c}	HOMO / eV^{d}	$E_{\text{gap}} / \lambda_{\text{onset}} / \text{eV}^{\text{e}} / \text{nm}$	LUMO / eV^{f}	HOMO / eV^{f}	$E_{\text{gap}} / \text{eV}^{\text{f}}$	Φ_{f}	$\varepsilon_{\text{max}} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
DAOH	-1.54	1.09	2.63	-3.26	-5.89	2.53/490	-2.39	-5.47	3.08	0.378	4.8×10^4
DATH	-1.43	0.94	2.37	-3.37	-5.74	2.38/520	-2.55	-5.58	3.03	0.094	7.1×10^4

注: (a) 在 CH₂Cl₂ 溶液中进行的循环伏安测试; (b) $E_{\text{gap}} = E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$; (c) $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{gap}}$; (d) $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}})$; (e) 光学带隙 $E_{\text{gap}} = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$; (f) 理论计算

2.5 理论计算

通过 Gaussian09 (以 DFT/B3LYP/6-31G 为基组)^[18-19]对化合物 DATH 和 DAOH 分子进行了理论计算。如图 6 为化合物 DAOH 和 DATH 的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和 LUMO 能级电子云分布图,化合物 DAOH 与 DATH 的 HOMO 电子云均匀分布于整个分子骨架,而 LUMO 能级电子云主要分布在吡嗪氮杂环附近,分子内存在强的电荷转移。分子的最低能态的几何优化表明,DAOH 的末端苯基团沿着两个氧原子的平面与茈萘耦合的主骨架平面基本处于同一平面,这与 DAOH 单晶结构信息一致。而硫原子取代的化合物 DATH,其末端苯单元与茈萘耦合的主骨架中弯出来,其二面角接近 54° ,分子为非平面结构。通过分子平面结构推测,DAOH 因其分子平面性,分子之间 π - π 作用必然较强,而 DATH 分子因其分子非平面性,分子之间 π - π 作用相对较弱,这也解释了 DAOH 在有机溶剂中溶解性比 DATH 要差。

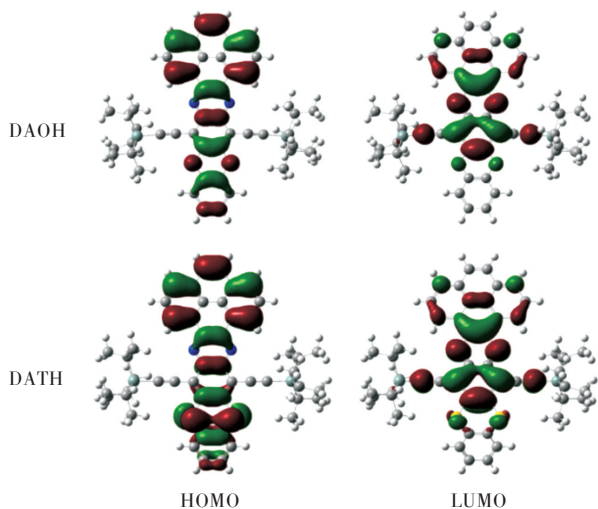


图6 DAOH和DATH的HOMO和LUMO能级电子云分布
Fig. 6 HOMO and LUMO level electronic cloud distributions of DAOH and DATH

2.6 热稳定性分析

采用热失重分析研究了化合物 DAOH 和 DATH 的热稳定性。图 7 为 2 种化合物在氮气保护下, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率测得的热重图。如图 7 所示,化合物 DAOH 和 DATH 都有较好的热稳定性,热降解温度都在 400°C 以上。良好的热稳定性有利于化合物后期实际器件的应用和制备。

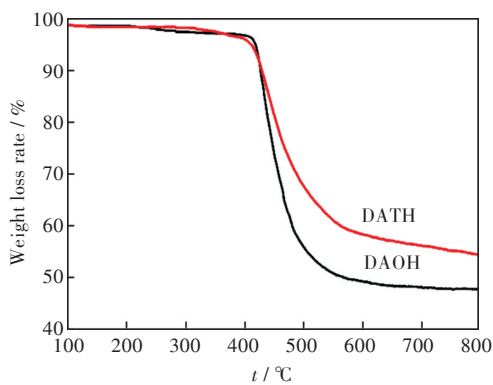


图7 DAOH和DATH的热失重曲线图
Fig. 7 TGA curves of DAOH and DATH

3 结 语

本研究设计、合成了 O/N 及 S/N 混杂的六并苯材料,并对两类材料光物理、电化学性能进行了深入探讨。O、S 原子引入进一步提高材料稳定性,同时构建分子内强的给受体系,为材料应用扩展打下基础。后续工作中将利用含 O/S 的蒽二胺结构单元构建系列不同长度、不同杂原子类型氮杂并苯材料,系统了解此类材料结构-性能关系。

参考文献

- [1] LI J B, SHEN Y Q, WAN J Q, et al. Recent progress in the usage of phenazinediamine and its analogues as building blocks to construct large N-heteroacenes [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2018, 26: 3375-3390.
- [2] ANTHONY J E. The larger acenes: versatile organic semiconductors [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(3): 452-483.
- [3] BUNZ U H F. The larger linear n-heteroacenes [J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48 (6): 1676-1686.
- [4] MIAO Q. Ten years of N-heteropentacenes as semiconductors for organic thin-film transistors [J]. Advanced Materials, 2014, 26(31): 5541-5549.
- [5] GU P Y, ZHOU F, GAO J, et al. Synthesis, characterization, and nonvolatile ternary memory behavior of a larger heteroacene with nine linearly fused rings and two different heteroatoms [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(38): 14086-14089.
- [6] DUAN J, GU P, XIAO J, et al. Synthesis, physical properties and memory device application of a

twelve-ring fused twistheteroacene [J]. Chemistry-Asian Journal, 2017, 12(6): 638–642.

[7] BUNZ U H F, ENGELHART J U, LINDNER B D, et al. Large N-heteroacenes: new tricks for very old dogs? [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(14): 3810–3821.

[8] BUNZ U H F, ENGELHART J U. The palladium way to N-heteroacenes [J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(14): 4680–4689.

[9] JI L, FRIEDRICH A, KRUMMENACHER I, et al. Preparation, properties, and structures of the radical anions and dianions of azapentacenes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(44): 15968–15976.

[10] GOTO K, YAMAGUCHI R, HIROTO S, et al. Intermolecular oxidative annulation of 2-aminoanthracenes to diazaacenes and aza [7] helicenes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(41): 10333–10336.

[11] XIAO J C, LIU Z Y, ZHANG X M, et al. Substituent effects in twisted dibenzotetracene derivatives: blue emitting materials for organic light-emitting diodes [J]. Dyes and Pigments, 2015, 112: 176–182.

[12] DUAN J D, GU P Y, XIAO J C, et al. Synthesis, physical properties and memory device application of a twelve-ring fused twistheteroacene [J]. Chemistry-Asian Journal, 2017, 12(6): 638–642.

[13] WOLAK M, DELCAMP J, LANDIS C, et al. High-performance organic light-emitting diodes based on dioxolane-substituted pentacene derivatives [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 16(15): 1943–1949.

[14] LUO Y, YUAN C Q, XU J, et al. Controlling the growth of molecular crystal aggregates with distinct linear and nonlinear optical properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(36): 30862–30871.

[15] LI J B, MIAO J W, LONG G K, et al. N-Heteroheptacenequinone and N-heterononacenequinone: synthesis, physical properties, crystal structures and photoelectrochemical behaviors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(38): 9877–9884.

[16] ANTONICELLI G, GOZALVEZ C, ATXABAL A, et al. K-conjugated dibenzoazahexacenes [J]. Organic Letters, 2016, 18(18): 4694–4697.

[17] ENDRES A H, SCHAFFROTH M, PAULUS F, et al. Coronene-containing N-heteroarenes: 13 rings in a row [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(6): 1792–1795.

[18] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian [CP]. USA: Inc., Wallingford CT., 2013.

[19] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing [J]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 104(3): 1040–1046.

本文编辑:张 瑞



(上接第 225 页)

[24] BAKOURI H E, OUASSINI A, AGUADO J M, et al. Endosulfan sulfate mobility in soil columns and pesticide pollution of groundwater in Northwest Morocco [J]. Water Environment Research, 2007, 79(13): 2578–2584.

[25] ZHANG J, QI S, XING X, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: A case study in Xinghua Bay [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(6): 1270–1275.

[26] 杨清书, 麦碧娴, 傅家谟, 等. 珠江干流河口水体有机氯农药的时空分布特征 [J]. 环境科学, 2004, 25(2): 150–156.

[27] 许妍, 周亚子, 陈曦, 等. 太湖梅梁湾沉积物和水生生物中有机氯农药分布特征及风险评估 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(2): 328–335.

[28] ZHANG Z, HUANG J, YU G, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2004, 130(2): 249–261.

[29] 王英辉, 薛瑞, 李杰, 等. 漓江桂林市市区段表层沉积物有机氯农药分布特征 [J]. 中国环境科学, 2011, 31(8): 1361–1365.

[30] 姜珊, 孙丙华, 徐彪, 等. 巢湖主要湖口水体和表层沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估 [J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1228–1236.

[31] QIAN S, ZHU H, XIONG B, et al. Adsorption and desorption characteristics of endosulfan in two typical agricultural soils in Southwest China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(12): 11493–11503.

本文编辑:张 瑞