

构象结构对于顺式-1,3-双甲基环己烷 二级加氧反应影响的理论研究

沈宇豪, 田泽民, 李 伟, 纪亦轩, 颜应文

(南京航空航天大学能源与动力学院, 南京 210016)

摘要 采用DLPNO-CCSD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(d,p)量子化学方法计算了顺式-1,3-双甲基环己烷自由基低温二级加氧反应的反应物、生成物和过渡态的分子结构、振动频率和单点能, 构建了详细的反应势能面. 基于过渡态理论, 获得了主要基元反应的高压极限速率常数. 结果表明, 支链结构有利于过氧化氢过氧自由基(OOQOOH)的氢转移反应, 其中, 1,5-氢转移反应最占优势, 与其直接裂解生成酮基化合物(KHP)+OH路径形成竞争关系. 双过氧化氢自由基P(OOH)₂由OOQOOH经氢转移反应生成, 主要裂解路径为环醚反应, 其能垒因支链有增加趋势. 基于RRKM/主方程方法获得的依压力变化的速率常数结果表明, 压力对上述反应的速率常数影响较小.

关键词 顺式-1,3-双甲基环己烷; 构象分析; 二级加氧; 氢转移反应; 环醚反应; 速率常数

中图分类号 O643.1

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240458

Theoretical Study of the Effect of Conformational Structures on the Secondary Oxidation Reactions of *cis*-1,3-Dimethylcyclohexane

SHEN Yuhao, TIAN Zemin*, LI Wei, JI Yixuan, YAN Yingwen

(College of Energy and Power, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,

Nanjing 210016, China)

Abstract In this study, quantum chemistry method of DLPNO-CCSD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(d,p) was applied for low-temperature secondary oxidation reactions of *cis*-1,3-dimethylcyclohexane, to optimize molecular geometries, compute vibrational frequencies, and refine single point energies of all related reactants, transition states, and products. In this way, the detailed potential energy surfaces for titled reactions were constructed. High pressure limit rate constants of main reaction channels were calculated based on transition state theory. It was shown that side-chain tended to benefit H-transfer channels of hydroperoxy alkylperoxy radicals (OOQOOH), among which 1,5-H transfer reactions proved of great significance, competing with decomposition channel forming keto-hydroperoxides (KHP) and OH radical. Dihydrogen peroxide radicals [P(OOH)₂] resulted from H-transfer of OOQOOH radical mainly underwent cyclic ether reactions. The energy barriers of these reactions tended to increase due to side chain. Based on Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus/master equation (RRKM/ME) method, the pressure-dependent rate constants were obtained, revealing that the effect of pressure on the rate constants of all above reactions was weak.

Keywords *cis*-1,3-Dimethylcyclohexane; Conformational analysis; Secondary oxidation; Hydrogen transfer reaction; Cyclic ether reaction; Rate constant

收稿日期: 2024-10-09. 网络首发日期: 2024-11-19.

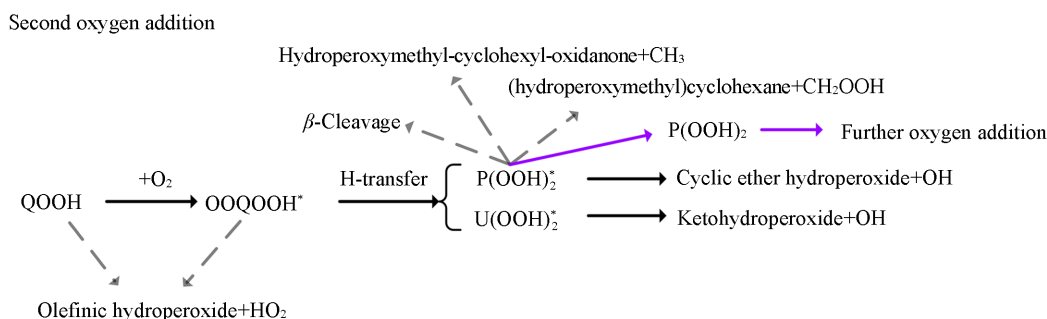
联系人简介: 田泽民, 男, 博士, 副教授, 主要从事燃烧反应动力学方面的研究. E-mail: tzm@nuaa.edu.cn

基金项目: 江苏省自然科学基金(批准号: BK20200451)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China(No.BK20200451).

点燃式内燃机发生爆震的主要原因是缸内可燃混合气提前发生自燃. 具有两阶段着火特性的碳氢燃料在内燃机高压环境下, 由低温着火化学控制的一级着火是诱发自燃并最终导致爆震的重要原因^[1,2]. 近年来, 为了实现化石燃料的高效清洁燃烧, 提出了反应压燃着火(Reaction compression control ignition, RCCI)^[3]和均质压燃着火(Homogeneous charge compression ignition, HCCI)^[4]等新型燃烧技术. 缸内燃料的充分高效燃烧不仅依赖燃料/空气的湍流扩散混合, 也受到预混可燃混合气低温着火滞燃期的影响. 这些新技术的实施离不开对燃料低温着火的精准调控. 废气再循环(EGR)是内燃机中常用的一种降低缸内火焰温度和污染物排放的方法. 它会降低火焰的温度, 强化可燃混合气的低温反应动力学的影响^[5,6]. 研究表明, 燃油的低温燃烧化学会影响贫油预混燃烧的吹熄极限, 限制了该技术在高效低排放燃气轮机中的应用^[7]. 因此, 燃料低温着火氧化动力学的研究对先进燃烧技术的发展具有重要意义^[8].

研究表明, 碳氢燃料的低温氧化路径与高温反应截然不同^[9,10]. 在高温下, 自由基主要通过高能垒的 β 裂解反应消耗, 但在低温(<1000 K)下, 自由基与氧气结合生成过氧自由基(ROO), 继而通过氢转移生成过氧氢自由基(QOOH). QOOH通过裂解反应生成环醚和OH, 开启燃料的低温氧化路径, 即一级加氧反应路径. 它的反应势能面和重要反应速率常数的研究十分广泛, 覆盖了常见的碳氢燃料^[11-16]. 二级加氧反应是QOOH再次与氧结合生成过氧氢过氧自由基(OOQOOH), 其裂解生成酮基过氧化物(KHP)和OH, 对500~750 K范围内的燃料着火滞燃期影响显著^[17], 详细的烷烃类二级加氧反应路径如Scheme 1所示. Xing等^[18]和Yao等^[19]的研究表明, 二级加氧的速率常数与一级加氧反应存在显著的差异, 直接类比一级加氧路径构建二级加氧速率常数可能导致误差, 因此, 需要进行针对性的理论研究.



Scheme 1 Secondary oxidation reaction channel for cycloalkanes

环烷烃是柴油、航空煤油等燃料的重要组分, 其体积分数在Jet-A中可达20%, 在一些页岩油及生物燃料中甚至超过50%^[20-25]. 此外, 环烷烃也是柴油、航空煤油的替代燃料燃烧氧化特性研究的常用组分之一^[26]. 如Yang等^[27]通过发动机实验和量子化学计算, 指出侧链取代基有利于环烷烃的低温加氧. Tian等^[28]研究了环己烷的一级加氧反应, 获得了重要基元反应的速率常数. Xing等^[29]和Yao等^[30]分别研究了甲基环己烷和C₆~C₁₀环烷烃的氢转移反应, 结果表明, 环烷烃的加氧反应路径与链烷烃存在显著差异. Zou等^[31]的研究表明, 环己烷的OOQOOH构象复杂, 空间异构显著影响反应路径, 尤其在二级加氧反应中更为突出. Bian等^[32-34]的研究也表明, 双支链取代的二甲基环己烷初级裂解反应路径受空间构象的影响显著, 即使针对二甲基环己烷的初级裂解反应路径, 空间构象的影响已不容忽视.

本文以二甲基环己烷衍生的过氧化氢过氧自由基(OOQOOH)为研究对象, 在分析空间构象特征的基础上, 基于量子化学方法开展了理论计算研究, 构建典型分子结构的二级加氧反应势能面. 进一步基于过渡态理论和Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus/master equation (RRKM/ME)理论获得重要基元反应的高压极限和压力依赖的速率常数. 研究结果有助于进一步理解空间构象对支链环烷烃二级加氧反应路径的影响机制. 研究获得的重要二级加氧反应的速率常数为发展详细的二甲基环己烷低温氧化动力学机理起到支撑作用.

1 计算方法

1.1 势能面计算

一级、二级加氧反应势能面计算主要采用密度泛函理论方法优化分子结构和振动频率, 并使用耦合簇方法计算高精度单点能. Xing等^[18]通过比较20~40种密度泛函理论方法的结果, 筛选出了最接近耦合簇单点能的方法以用于后续反应体系的计算. Yao等^[30]和Zou等^[31]则采用CBS-QB3算法进行分子优化和能量计算. Ye等^[35]在异戊烷的势能面计算中使用了B3LYP/6-311++G(*d,p*)优化结构, 结合QCISD(T)/CBS方法计算能量. 本文使用B3LYP/6-311++G(*d,p*)优化分子结构, 获得分子振动频率. 通过观察振动频率判断计算结果的合理性, 反应物和生成物的振动频率都是正数, 过渡态的振动频率中仅有一个负值, 且负频率对应的振动模式能够明确指明反应方向, 然后采用了DLPNO-CCSD(T)耦合簇方法计算优化结构的单点能. 在能量计算中, 先分别采用二阶和三阶Dunning基组cc-pVDZ和cc-pVTZ计算各分子的单点能, 然后利用下式将结果外推到完备基组(CBS)下的能量数值:

$$E(\text{CBS}) = \frac{E(T)^* \exp(\alpha^* \sqrt{3}) - E(D)^* (\alpha^* \sqrt{2})}{\exp(\alpha^* \sqrt{3}) - \exp(\alpha^* \sqrt{2})} \quad (1)$$

式中: $E(T)^*$ 和 $E(D)^*$ (kJ/mol)分别表示cc-pVTZ和cc-pVDZ基组计算的单点能; $E(\text{CBS})$ (kJ/mol)是外推到完整基组的能量; α^* 为常数(取值4.42). 严格讲, DLPNO-CCSD(T)方法仅适用于单参考态体系, 具体可通过T1诊断数值来判断, 当T1诊断值小于0.044, 通常认可该方法的有效性^[36]. 表S1(见本文支持信息)给出了所有结构的T1诊断值, 可见, T1值均小于0.025, 表明基于单参考态体系的能量计算可靠.

1.2 速率常数计算

以反应势能面的计算结果为基础, 首先, 基于过渡态理论(CTST)获得了主要反应的高压极限速率常数(k , mol·cm⁻³·s⁻¹):

$$k = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{\sigma^\ddagger}{\sigma} \frac{m}{m^\ddagger} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (2)$$

式中: k_B (1.380649×10⁻²³ J/K)为玻尔兹曼常数; h (6.62607015×10⁻³⁴ J·s)为普朗克常数; σ 为分子结构对称轴数目; m 为分子旋光异构体数目; Q 为分子包括平动、振动、转动和电子能的配分函数; 上标 \ddagger 为过渡态的参数, 无上标则指反应物的参数; T (K)温度; E_0 (kJ/mol)为能垒. 最后, 考虑到低温下基元反应的量子隧道效应不可忽略, 为了采用Eckart模型计算该效应对速率常数的影响因子, 用 $\kappa(T)$ 来表示. Eckart模型核心是计算粒子在给定能量 E 下通过势垒的透射系数 $T(E)$. 透射系数的解析表达式为

$$T(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{2\pi(V_0 - E)}{\hbar\omega_b}\right)} \quad (3)$$

式中: V_0 (kJ/mol)为势垒高度; E (J)为粒子能量; \hbar (1.05457266×10⁻³⁴ J·s)为约化普朗克常数; ω_b (s⁻¹)为过渡态的虚频.

隧穿校正因子 $\kappa(T)$ 的定义如下:

$$\kappa(T) = \int_0^\infty T(E) f(E, T) dE \quad (4)$$

式中: $T(E)$ 为透射系数; $f(E, T)$ 是粒子能量的玻尔兹曼分布:

$$f(E, T) = \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T} \quad (5)$$

在计算分子振动配分函数时, 利用简谐振动模型处理分子振动. 但对于甲基、OO和QOOH等支链的低频内转动, 采用上述方法会带来较大的误差, 将其处理成一维阻尼转子. 采用结构优化相同的量

子化学方法[B3LYP/6-311++G(*d,p*)]按照 10° 的步长对内转动转子进行 360° 的柔性扫描, 获得阻尼势函数.

单分子反应速率常数也受到压力的影响. 采用 RRKM/ME 方法计算重要反应的压力依赖速率常数. 采用氩气作为稀释气, 用 Lennard-Jones (*L-J*) 模型估计分子与稀释气的碰撞频率. 氩气的 *L-J* 参数为 $\sigma = 0.347 \text{ nm}$, $\varepsilon/k_B = 114.0 \text{ K}$ [$\varepsilon(\text{J})$ 为粒子之间相互作用势能的深度]. 反应物的 *L-J* 参数由下列经验方程式求得:

$$\sigma = 2.44(T_c/P_c)^{1/3} \quad (6)$$

$$\varepsilon/k_B = 0.77T_c \quad (7)$$

式(6)和式(7)中的临界温度 T_c 和临界压力 P_c 采用 Constantinou 和 Gani^[37] 的方法估算. 速率常数的结果是通过求解主方程的本征值方法得到, 使用由 Georgievskii, Miller 和 Klippenstein 等^[38] 发展的 MESS 软件完成.

2 结果与讨论

2.1 势能面

在 800 K 以下, 约 95% 的环己烷为椅形构象, 椅形构象与能量第二低的扭形构象之间的能量差距为 19.6~25.9 kJ/mol^[39], 椅形构象具有更加稳定的结构. 本文选取了 5 种一级氢转移反应的优势椅形构象进行二级加氧反应路径的计算, 其初始结构见图 1. 结构的命名规则: 如 eeR1aQ3j_ROO, 首先对于双甲基环己烷的碳原子进行标号, 标号顺序如图 2 所示. ee 表示甲基均处于平伏位置, R1 表示一级加氧的位置, Q3j 表示一级氢转移从 3 号位提取氢原子, 二级加氧反应在 3 号位进行. 所有计算的二维结构列于表 S2 (见本文支持信息), 优化后的结构坐标和振动频率也列于表 S2.

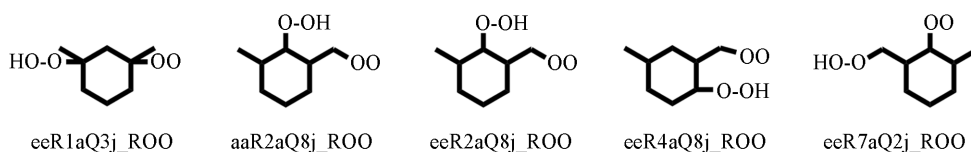


Fig. 1 Initial structure of the secondary oxidation

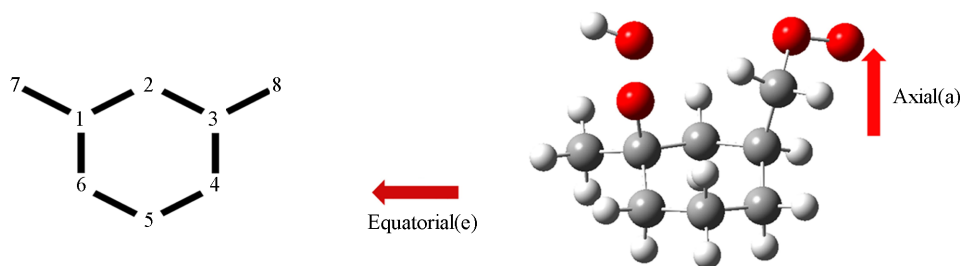


Fig. 2 Carbon atom numbering and space structure

aaR2eQ8j_ROO 和 eeR2aQ8j_ROO 两个结构可以通过环翻转进行相互转化(图 3), 而 aeR2eQ8j_ROO 因其甲基的位置不能与前两者发生结构之间的互相转化, 前两者的后续反应(如氢转移和 KHP 反应)也可以进行环翻转相互进行转化, 而环醚反应因其氧原子的固定性无法进行转化.

环翻转已被 Bian 等^[40] 进行了详细的讨论, 此反应有较低的能垒, 能垒最高的反应也仅为 41.8 kJ/mol, 这使构象之间能快速转化, 但其不是链反应的决速步骤, 起决定性作用的是氢转移反应.

对于 5 个初始结构的后续反应的势能面进行了计算(图 4). 由图 4(A)可见, aaR2eQ8j_ROO 和 eeR2aQ8j_ROO 两种结构可进行环翻转相互转化, 两者初始结构的能量有 6.98 kJ/mol 的差距, 原因是, 支链处于平伏位置比轴向位置具有更低的能量, 其结构更稳定. 同样, 对三级碳和二级碳进行氢转移, aaR2 结构的反应势垒比 eeR2 低 2.67 和 2.54 kJ/mol, 即甲基的空间位置对于支链上进行氢转移反应能垒的影响不大. aaR2 比 eeR2 氢转移反应稍有优势的原因在于甲基轴向分布空间位阻小, 更易与

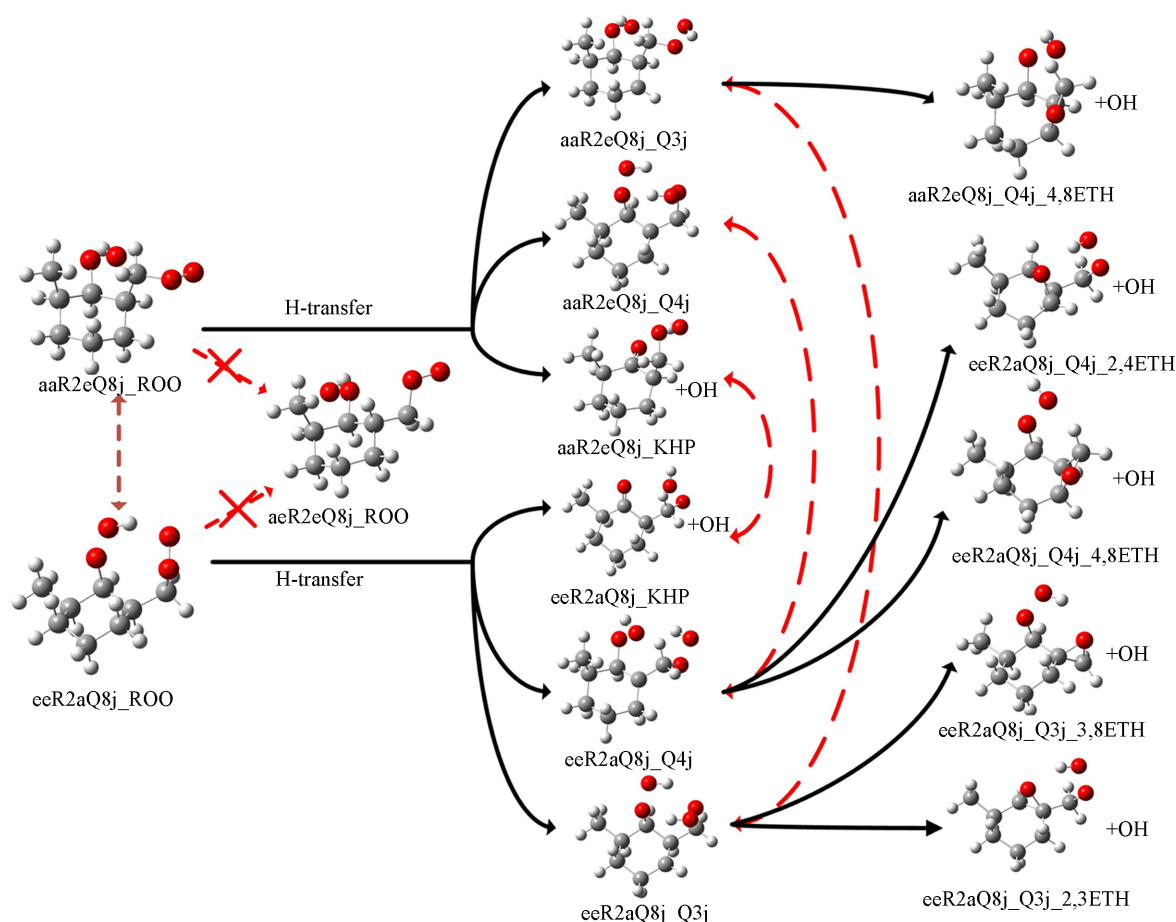


Fig. 3 aaR2eQ8j_ROO and eeR2aQ8j_ROO subsequent reaction channels, including hydrogen transfer, KHP and cyclic ether reactions

六元环发生反应. 对于氢转移反应的反应特性, 与1,4和1,6-氢转移相比, 1,5-氢转移有更低的能垒, 在同类反应中更具优势, 其原因在于, 1,5-氢转移会形成六元过渡态, 而六元环的几何构型接近理想的张力最小的构型, 因此1,5-氢转移的过渡态稳定性较好, 相比1,4(五元环过渡态)和1,6(七元环过渡态), 反应更容易发生.

在自然过程中, KHP(羰基氢过氧化物)作为关键中间体, 通过从与过氧化氢基团相连的碳原子上提取氢原子生成. 该过程降低了O—O键的稳定性, 易分解成OH和KHP. 虽然KHP生成反应与典型氢转移反应不同, 但其过渡态结构与某些氢转移反应存在相似之处. 与多种氢转移途径相比, 生成KHP的反应具有一定的优势. 如eeR2aQ8j_ROO结构生成KHP的能垒接近于1,5-氢转移反应的最低能垒结构eeR2aQ8j_Q4j, 表明生成KHP的过程具有相对较低的能垒, 从而更有利于自然过程中的自由基链反应.

环醚反应是低温反应路径中的重要步骤, 通过脱去羟基, 将原六元单环结构转变为双环结构, 是典型的放热反应. 在二级加氧反应中, 氢转移反应后结构中通常会形成两个过氧化氢基团, 这导致部分环醚化反应能生成两种产物, 如eeR2aQ8j_Q3j_3,8ETH和eeR2aQ8j_Q3j_2,3ETH[图4(A)]. 这两种生成物尽管结构上有差异, 但均为三元环醚, 并且其反应能垒相近, 在其它环醚反应中也观察到了类似现象[图4(B)~(D)].

此外, 图4中的部分分子在发生氢转移后未进行环醚化反应, 主要是由于空间位阻的限制导致过氧化氢基团无法进一步解离生成环醚结构. 表明环醚反应的可行性在一定程度上受分子结构和空间效应的影响, 特别是当存在过氧化氢基团的位置受限时, 环醚反应难以发生. 这些反应特性为理解双支链环烷烃的二级加氧反应机制提供了重要的帮助.

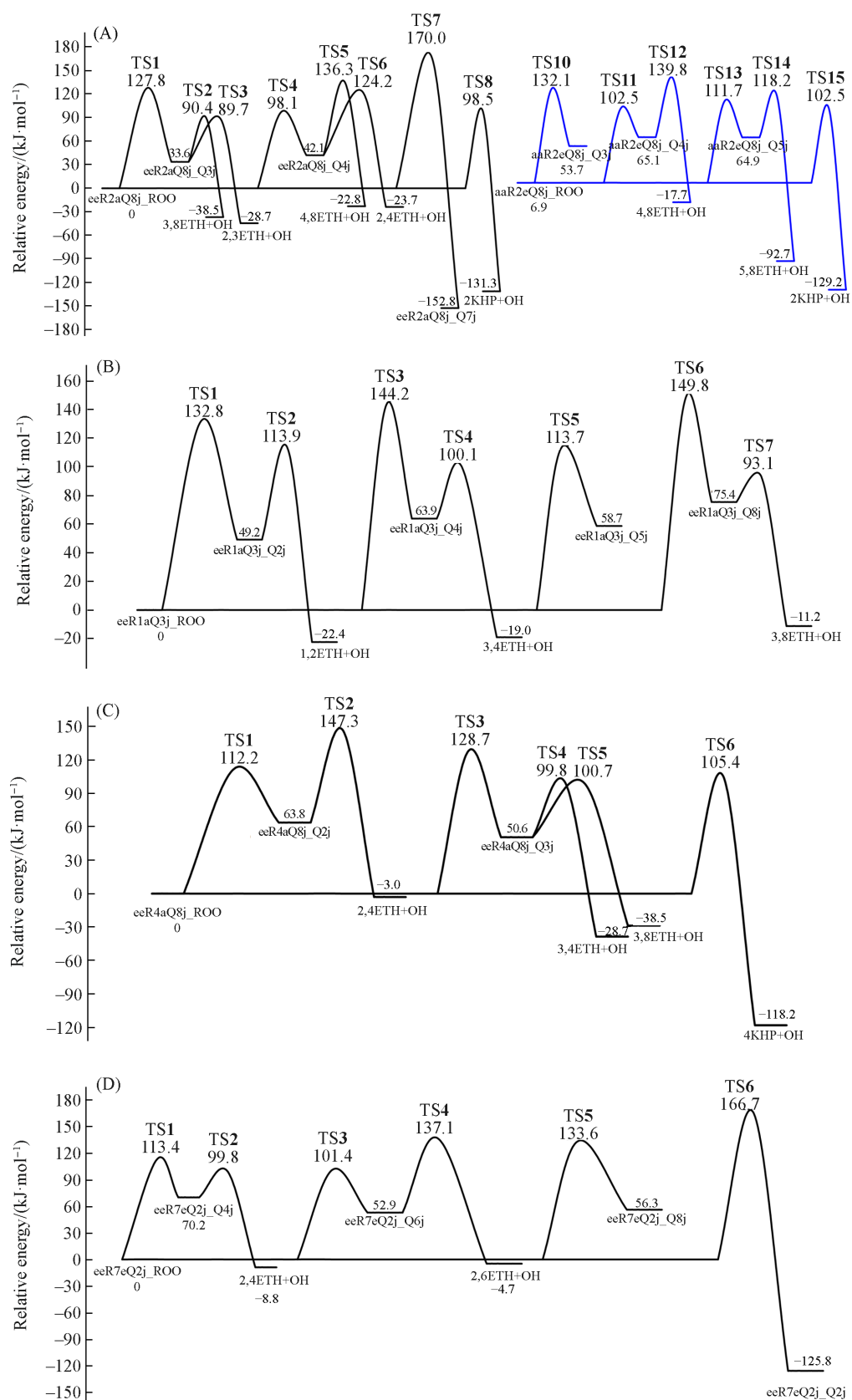


Fig. 4 Five conformational structures reaction channel complete potential energy surface[DLNPO-CCSD (T) level energy]

(A) eeR2aQ8j_ROO and aaR2eQ8j_ROO; (B) eeR1aQ3j_ROO; (C) eeR4aQ8j_ROO; (D) eeR7eQ2j_ROO.

氢转移反应以及KHP反应的左并垒能垒见图5, 不论是甲基支链还是六元环上进行氢转移反应, 1,4和1,5-氢转移两类反应数量占优势, 其原因是两类氢转移反应位点的键长较短, 受空间位阻的影响较小. 1,5-氢转移反应的能垒普遍较其它位置更低, 此反应通道更具有优势. 并且支链发生氢原子转移比环上反应更具优势, 支链反应1,4和1,5-氢转移的平均能垒比环上反应分别低17.17和7.06 kJ/mol, 这说明支链对于氢转移反应有强化的作用, 支链因其更加灵活, 具有较高的自由度, 这使得反应活性加强. 六元环上转移氢原子时, 会使环上氢原子之间的相互作用力减少, 使六元环的结构更加松散, 这可能是导致环上氢转移反应势垒较高的原因. KHP反应势能在89.45~105.25 kJ/mol之间, 此反应与氢转移反应中最具优势的1,5-氢转移能垒近似, 这也是加氧后续反应中较为优势的反应通道.

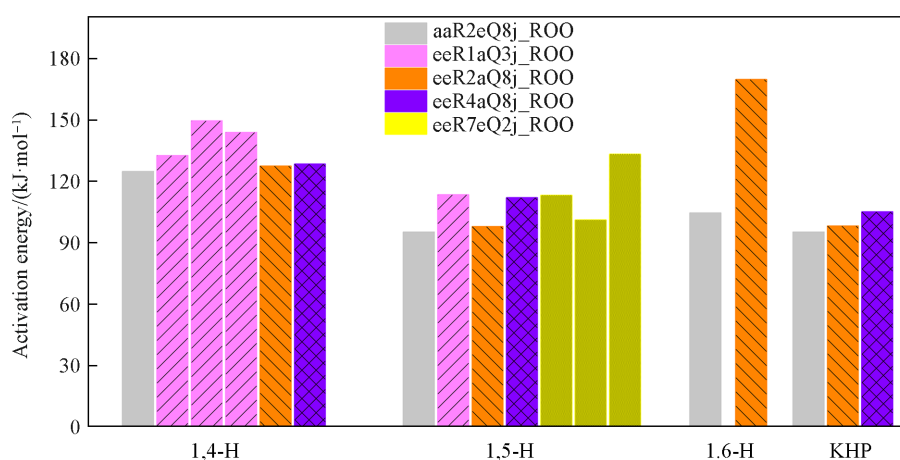


Fig. 5 Comparison of hydrogen transfer and KHP reaction energy barriers

在氢转移后续反应中(包括裂解 CH_3 、裂解 CH_2OOH 以及 β 裂解), 反应的能垒普遍在125.4 kJ/mol左右, 而环醚能垒区间为36.07~105.46 kJ/mol, 这些裂解反应的能垒远高于环醚反应的. 目前, 环醚反应在氢转移后续反应占据主导地位, 且本文研究的环醚反应与Zou等^[41]研究的环己烷环醚反应有相似的能垒区间. 前文指出甲基的存在能强化氢转移反应, 但在环醚反应中甲基的存在并未使反应产生优势, 反而与支链构成环醚结构具有更高的能垒, 其原因在于环醚会限制甲基支链的自由度, 使反应活性降低.

由图6可见, 四元环醚能垒普遍高于三元环醚, 其原因在于, 三元环醚由于形成了较小的三元环, 具有更高的环张力. 这种张力使得环氧化合物更易发生开环反应, 导致其反应活性较高. 相比之下, 四元环醚的环张力相对较小, 反应活性较低.

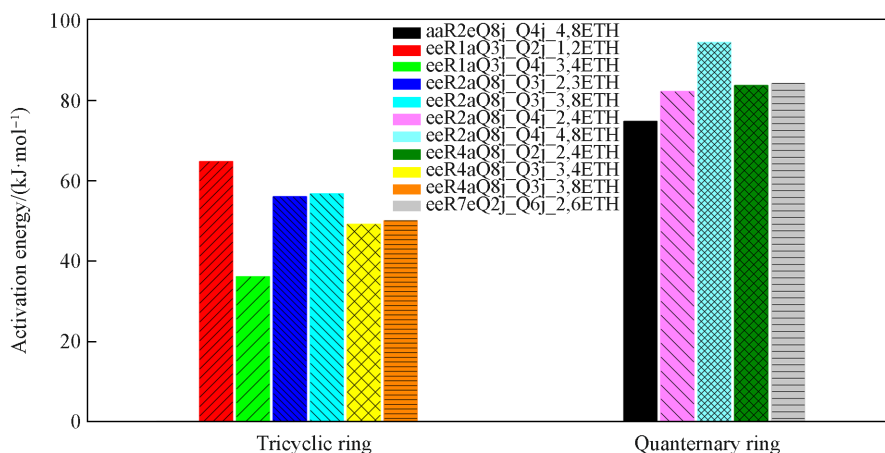


Fig. 6 Comparison of cyclic ether reaction energy barriers

2.2 反应速率常数

2.2.1 高压极限反应速率常数 将 aaR2eQ8j 作为初始反应物的氢转移反应速率常数与其它研究^[41-43]进行对比[图 7(A)~(C)], 可见, 环类烷烃的反应速率常数差距较小, 而对于 Miyoshi^[43]研究的非环烷烃 N-C₆H₁₃, 其氢转移反应速率常数远高于环类烷烃, 特别是在 500~1200 K 范围内, 其差异的原因是环类烷烃会形成具有较小的过渡态环, 有利于反应的发生, 使环类烷烃的能垒变低. 对于计算反应速率常数通常使用简谐振子模型 (RRHO), 因其未考虑分子小扰动带来的低频率影响, 从而对于反应速率常数计算存在误差, 故, 对低频率的内转动进行了计算, 减少计算误差. 添加内转动后, 速率常数为先前谐振子模型计算的 0.18~0.88 倍, 说明简谐振子模型高估了反应速率常数. 研究了隧穿效应对反应速率常数的影响(图 7), 可见, 未考虑隧穿效应的速率常数比考虑了隧穿效应的低. 由图 7(D)可见, 低温段隧穿效应的影响比高温段明显, 在低温段, 考虑隧穿效应的速率常数是未考虑的 5~10 倍. 可见, 对于氢转移反应这一类小分子反应, 隧穿效应不可忽视.

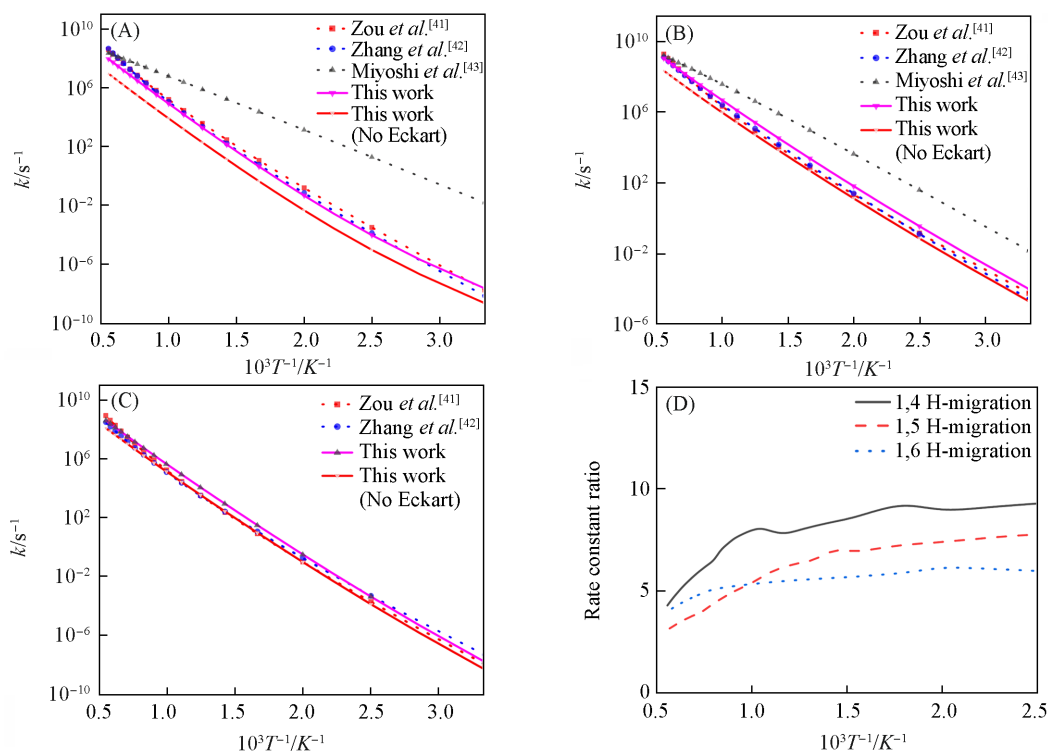


Fig. 7 Comparison of hydrogen migration reaction rate constants calculated for cyclohexyl, ethylcyclohexane and N-C₆H₁₃, respectively

(A) 1,4 H-migration; (B) 1,5 H-migration; (C) 1,6 H-migration; (D) comparison of the impact on tunnelling effects.

值得关注的是, 可以进行环翻转的两个结构(即 aaR2eQ8j 和 eeR2aQ8j), 氢转移反应速率常数如图 8 所示. 虽然生成 aaR2eQ8j_Q3j 和 eeR2aQ8j_Q3j 能垒差仅为 0.5 kJ/mol, 能垒分别为 128.15 和 127.65 kJ/mol, 但后者的氢转移反应速率常数在 600 K 以上时是前者的 10 倍. 究其原因, 是两者配分函数中振动函数的差距(表 1), 可知, 前者振动函数 ($Q_{\text{vibration}}$) 的值为 6.20×10^{17} , 后者为 2.01×10^{18} , 两者转动 ($Q_{\text{rotational}}$)、平动 ($Q_{\text{translational}}$) 和电子

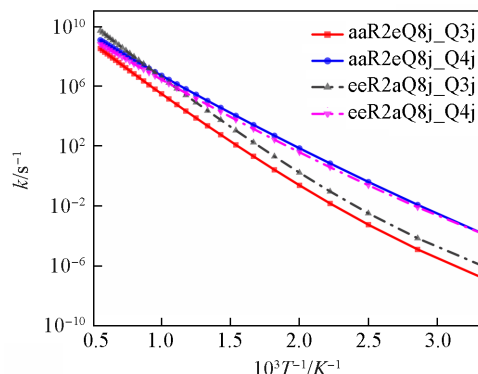


Fig. 8 Comparison of structural hydrogen transfer reaction rate constants for isomerisable reactions

Table 1 Isomerisable structural partition functions

| Species | $Q_{\text{vibration}}$ | $Q_{\text{electronic}}$ | $Q_{\text{translational}}$ | $Q_{\text{rotational}}$ |
|-----------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| TS_aaR2eQ8j_Q3j | 0.620×10^{18} | 0.200×10^1 | 0.910×10^8 | 0.121×10^7 |
| TS_eeR2aQ8j_Q3j | 0.201×10^{19} | 0.200×10^1 | 0.910×10^8 | 0.120×10^7 |
| TS_aaR2eQ8j_Q4j | 0.426×10^{18} | 0.200×10^1 | 0.910×10^8 | 0.119×10^7 |
| TS_eeR2aQ8j_Q4j | 0.127×10^{18} | 0.200×10^1 | 0.910×10^8 | 0.106×10^7 |

($Q_{\text{electronic}}$)函数相似,可见振动函数对于速率常数的贡献很大,相似结构反应得到的反应常数差距大多源自于此函数. 反观生成aaR2eQ8j_Q4j和eeR2aQ8j_Q4j的能垒差为2.54 kJ/mol,且其配分函数具有相近的数值,这导致两者速率常数相近,速率常数差异最大处也仅为1.86倍.

图9(A)~(D)给出了多种结构的氢转移反应速率常数,可见,反应速率常数与温度呈正相关,1,5-氢转移的反应速率常数最高,1,5-氢转移中的氢原子与反应中心之间的空间距离适中,减少了空间位阻,这使得它的能垒较低. 反应速率常数的大小顺序为1,4<1,6<1,5,与之前讨论的能垒结果一致.

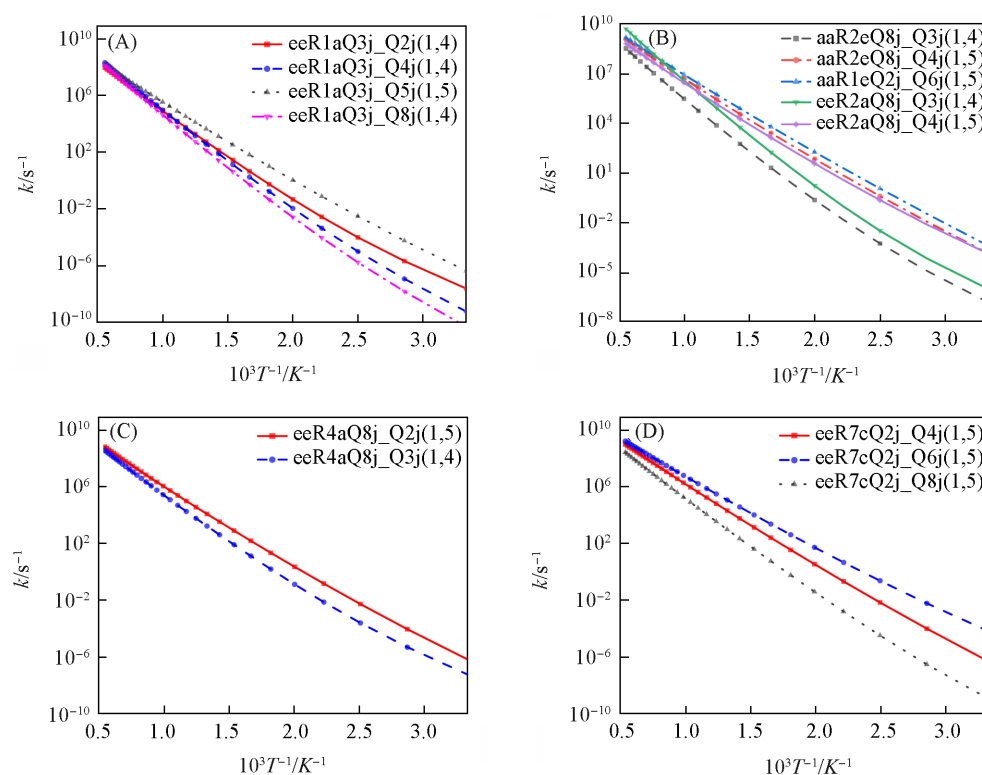


Fig. 9 Comparison of rate constants for hydrogen transfer reactions in different conformations

(A) eeR1aQ3j_R00; (B) aaR2eQ8j_R00; (C) eeR4aQ8j_R00; (D) eeR7cQ2j_R00.

将本文与Zou等^[41]研究的环己烷发生的三元环醚和四元环醚反应进行了高压极限速率常数对比(图10).

由图10可知,同为三元环醚和四元环醚反应有相似的反应速率常数,三元环醚反应为优势反应通道,其原因是:两种反应的反应势垒差异较大,三元环醚反应的势垒普遍比四元环醚的低41.8 kJ/mol左右,并且四元环醚反应容易使六元环结构变形,使其变得不稳定.

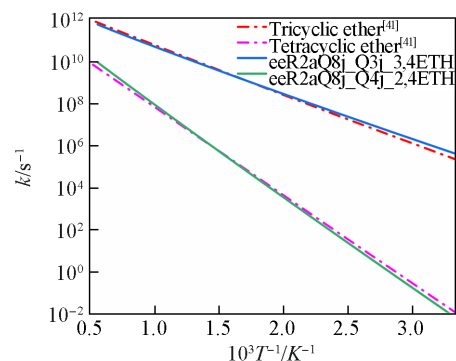


Fig. 10 Comparison of reaction rate constants of ternary and quaternary cyclic ethers

图 11 (A)~(D) 给出了多种结构的环醚反应高压极限速率常数的比较, eeR5aQ1j_Q3j 和 eeR4aQ8j_Q3j 两种结构后续发生的环醚反应有两种环醚产物, 两个反应有相似的反应速率常数, 原因在于均对 3 号位点反应且结构的位阻相近. 与支链形成环醚的反应速率常数比六元环上的小, 支链对此类反应起不到强化作用. 从图 11 可知, 三元环醚反应速率常数远高于四元环醚. 两种三元环醚反应的速率常数出现竞争关系[图 11(A)], 在 600 K 以下产生 eeR1aQ3j_Q4j_3, 4ETH 的速率常数高于 eeR1aQ3j_Q2j_1, 2ETH, 而 600 K 以上则低于后者.

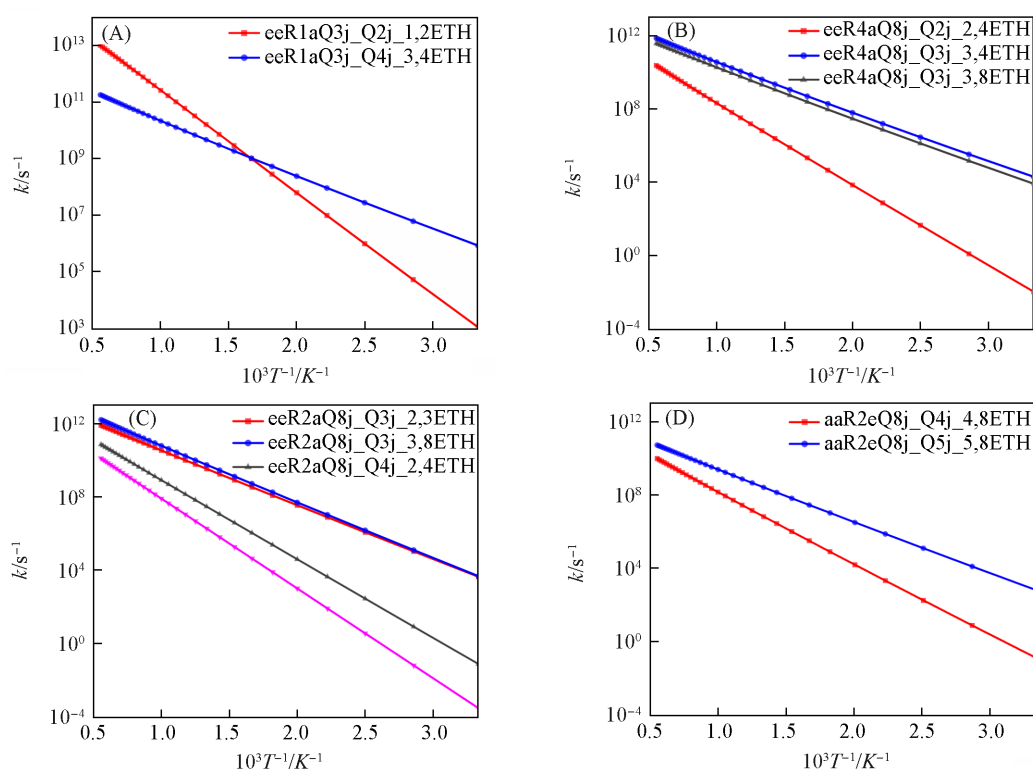


Fig. 11 Comparison of high pressure limiting rate constants for cyclic ether reactions with different conformations

(A) eeR1aQ3j_ROO; (B) eeR4aQ8j_ROO; (C) eeR2aQ8j_ROO; (D) aaR2eQ8j_ROO.

选取本文较为优势的 KHP 反应通道与之前的研究进行比较(图 12), 在 500~800 K 的温度区间内, 本文的 KHP 反应速率常数与 Zou 等^[41]计算的速率常数差距较小, 差距最大处仅为 2.1 倍, 而 Serinyel 等^[44]和 Silke 等^[45]则直接采用了一级加氧中的类似反应的速率常数进行近似, Zou 等^[41]和本文的计算结果在 500 K 以上时, 速率常数高于前两者 1~2 个数量级, 考虑到此种差异性, 需要进一步开发环己烷及其衍生物低温氧化模型生成通道的 KHP 速率常数估算准则.

图 13 给出了同一结构的氢转移和 KHP 反应分支比对比, 可见, KHP 反应在中低温段占据主导地位, 能够大量的生成, 对于促进双甲基环己烷低温氧化活性起到了重要作用, 且只有 1, 5-氢转移与其产生了竞争关系. Xing 等^[46]的研究也表明 KHP 反应是一个重要的中间反应.

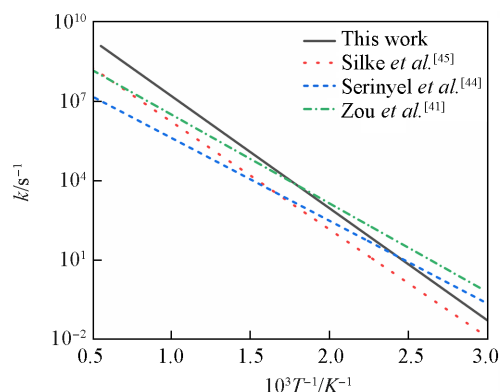


Fig. 12 Comparison of reaction rate constants of the KHP reaction with the most dominant reaction rate constants with the KHP reaction channel

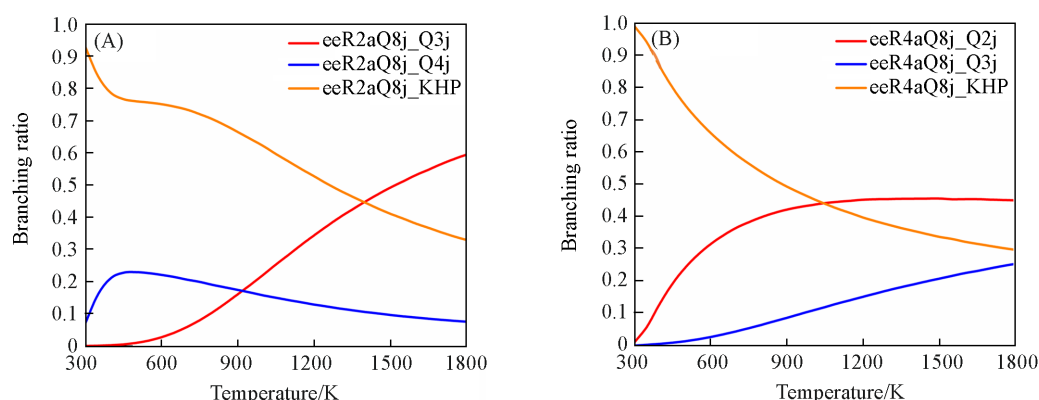


Fig. 13 Reaction branching ratios for different conformational hydrogen transfer and KHP reactions
(A) eeR2aQ8j_ROO; (B) eeR4aQ8j_ROO.

表 2 列出了一些重要反应的高压极限反应速率常数, 完整的速率常数数据列于表 S3 (见本文支持信息).

Table 2 Reaction rate constants for some important reactions

| Species | <i>p</i> | <i>T</i> /K | <i>A</i> /(cm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹) | <i>n</i> | <i>E_a</i> /(J·mol ⁻¹) |
|--------------------------------------|---------------------|-------------|--|------------|--|
| eeR1aQ3j_ROO=eeR1aQ3j_Q5j | High pressure limit | 300—1800 | 3810.91011 | 2.233127 | 91038.6100 |
| eeR1aQ3j_ROO=eeR1aQ3j_Q8j | High pressure limit | 300—1800 | 0.00603018 | 4.184921 | 110374.254 |
| aaR2eQ8j_ROO=aaR2eQ8j_Q3j | High pressure limit | 300—1800 | 0.00075039 | 4.380401 | 88013.0340 |
| eeR2aQ8j_ROO=eeR2aQ8j_Q4j | High pressure limit | 300—1800 | 511.615286 | 2.563875 | 76505.7788 |
| eeR4aQ8j_ROO=eeR4aQ8j_Q2j | High pressure limit | 300—1800 | 482.278753 | 2.694932 | 91171.6612 |
| eeR7eQ2j_ROO=eeR7eQ2j_Q6j | High pressure limit | 300—1800 | 106106.155 | 2.030745 | 83644.8125 |
| eeR1aQ3j_Q4j=eeR1aQ3j_Q4j_3, 4ETH+OH | High pressure limit | 300—1800 | 28615758188 | 0.55146 | 34063.5255 |
| aaR2eQ8j_Q5j=aaR2eQ8j_Q5j_5, 8ETH+OH | High pressure limit | 300—1800 | 43248373753 | 0.491631 | 52072.7251 |
| eeR2aQ8j_Q3j=eeR2aQ8j_Q3j_2, 3ETH+OH | High pressure limit | 300—1800 | 2.017×10 ¹² | 0.384468 | 55228.1305 |
| eeR2aQ8j_Q3j=eeR2aQ8j_Q3j_3, 8ETH+OH | High pressure limit | 300—1800 | 4.089×10 ¹² | 0.40081 | 57004.1967 |
| aaR2eQ8j=aaR2eQ8j_KHP+OH | High pressure limit | 300—1800 | 0.33388960 | 3.55955587 | 86321.7713 |
| eeR2aQ8j=eeR2aQ8j_2KHP+OH | High pressure limit | 300—1800 | 8.628519146 | 3.276908 | 72540.9786 |
| eeR4aQ8j_Q3j=eeR4aQ8j_Q3j_3, 4ETH+OH | High pressure limit | 300—1800 | 1.199×10 ¹¹ | 0.68421 | 48920.7087 |
| eeR4aQ8j_Q3j=eeR4aQ8j_Q3j_3, 8ETH+OH | High pressure limit | 300—1800 | 76225583785 | 0.665072 | 49742.3208 |
| eeR4aQ8j=eeR4aQ8j_4KHP+OH | High pressure limit | 300—1800 | 0.430188908 | 3.452753 | 76366.7445 |
| eeR7eQ2j_Q6j=eeR7eQ2j_Q6j_2, 6ETH+OH | High pressure limit | 300—1800 | 1.804×10 ¹⁴ | -0.08062 | 87319.034 |
| eeR7eQ2j=eeR7eQ2j_Q2j+OH | High pressure limit | 300—1800 | 5.4001959 | 3.551797 | 137825.562 |

2.2.2 压力依赖速率常数 由于化学相关的本征值将会重叠到与碰撞弛豫相关的准连续区, 从而在发生重叠后很难得到表观速率常数, MESS 程序处理这一问题的策略是将这些物种看成一个集体^[38], 这也解释了有些物种速率常数的不连续性(图 14).

计算了环醚反应不同压力下的速率常数(图 14), 发现环醚反应对于压力敏感性不高, 低压和高压的速率常数在同温度下的差距并不大. 从图 15 可知, 无论是在低压(0.1×10⁵ Pa)、常压(1×10⁵ Pa)和高压(10×10⁵ Pa)的压力下, KHP 反应均占据竞争优势, 且均随着温度的升高, 反应速率常数增大, 未发现负温度现象. 当温度低于 600 K 时, 反应物对于压力的敏感性可以忽略不计, 随着温度升高, 压力的敏感性有所提高, 但高压和低压的速率常数差距并不大, 如生成 eeR2aQ8j_KHP 的反应温度在 1000 K

以上时, 0.1×10^5 和 100×10^5 Pa 的压力环境下速率常数的差距仅为两倍. 总而言之, 氢转移和 KHP 反应对于压力的变化并不十分敏感.

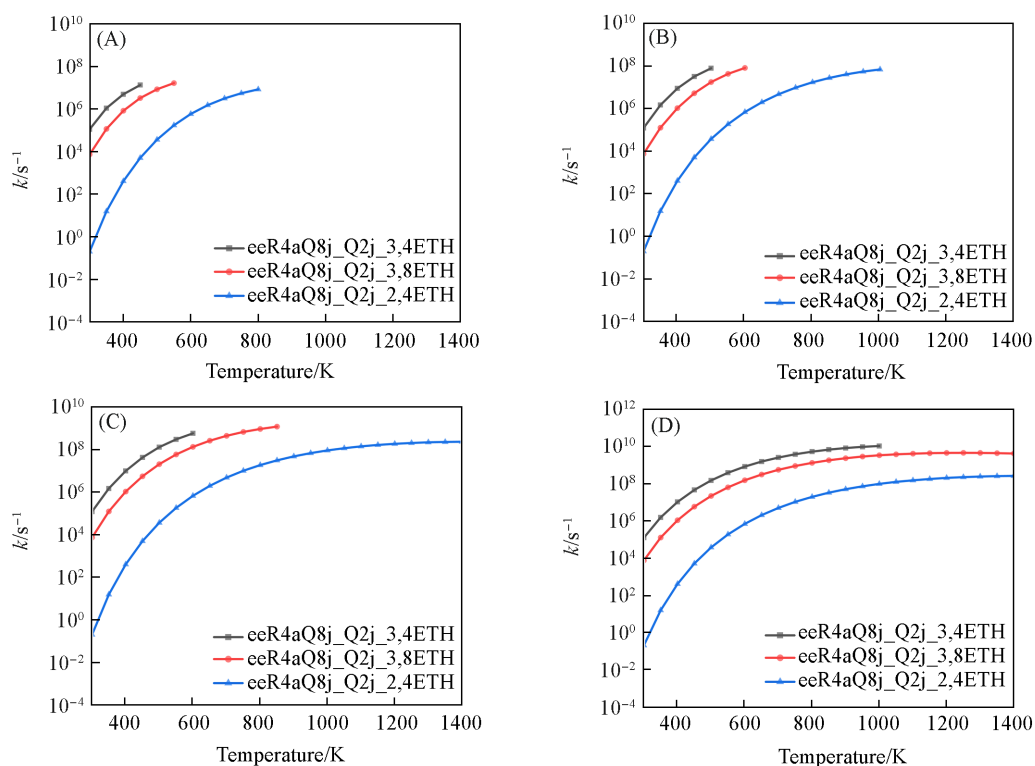


Fig. 14 **ccR4aQ8j_Q2j** comparison of pressure dependent rate constants for cyclic ether reactions
(A) 0.1×10^5 Pa; (B) 1×10^5 Pa; (C) 10×10^5 Pa; (D) 100×10^5 Pa.

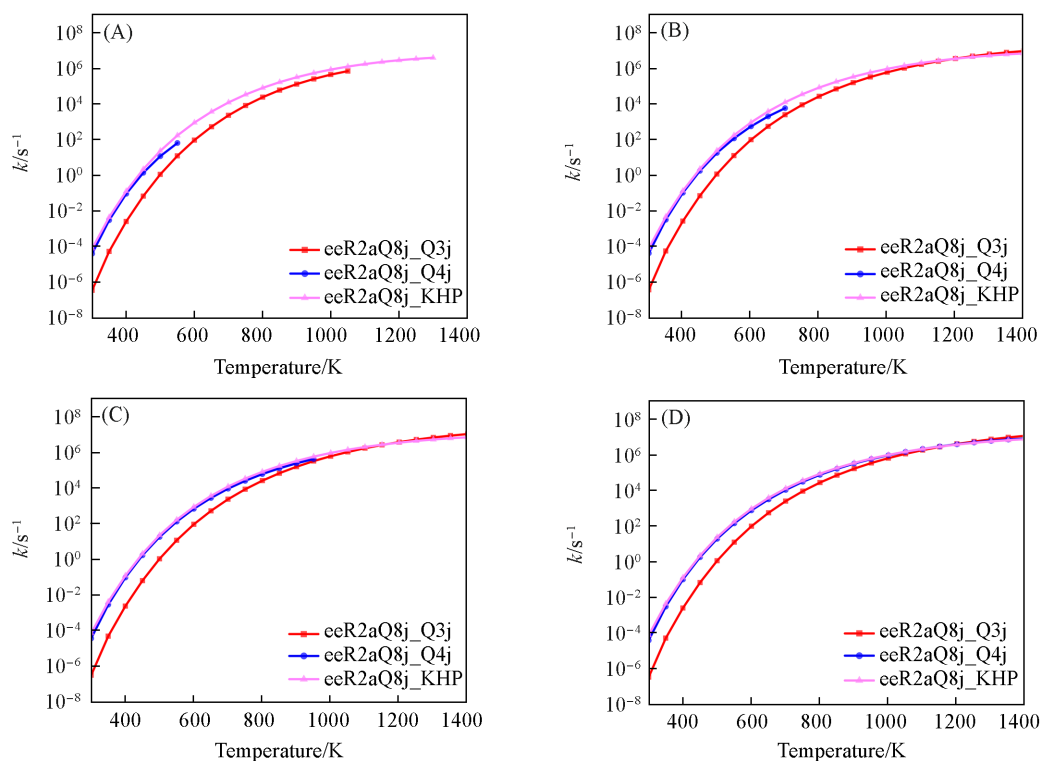


Fig. 15 Comparison of pressure-dependent rate constants for **eeR2aQ8j** hydrogen transfer and KHP reactions
(A) 0.1×10^5 Pa; (B) 1×10^5 Pa; (C) 10×10^5 Pa; (D) 100×10^5 Pa.

3 结 论

研究了5种构象的顺式-1,3-双甲基环己烷的二级加氧反应,采用B3LYP/6-311G++(d,p)优化结构,采用DLPNO-CCSD(T)/CBS计算单点能,构建了势能面,并通过过渡态理论和RRKM/ME方法获得高压极限速率常数,分析了压力的影响.空间构象显著影响二甲基环己烷过氧自由基(OOQOOH)的能量,平伏甲基可通过环翻转变为轴向位置,但氧原子限制了不同构象的P(OOH)₂环醚化路径的互转性.相比于单支链环烷烃,双支链环烷烃的氢转移反应速率常数未呈现数量级的差异,但构象差异导致配分函数和速率常数变化明显.1,5-氢转移反应比其它氢转移反应更为重要,与直接裂解生成KHP+OH的反应通道形成竞争关系.环醚反应是P(OOH)₂的主要裂解途径,三元环反应能垒低于四元环,且压力对氢转移、裂解和环醚反应速率影响较小.获得的速率常数能够用于1,3-双甲基环己烷详细低温反应动力学模型的构建,研究结果有助于理解环烷烃二级加氧反应动力学特征,为进一步研究构象结构对末端分解产物的影响提供了帮助.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240458>.

参 考 文 献

- [1] Zhang T., Sun W., Wang L., Ju Y., *Combust. Flame*, **2019**, *200*, 342—353
- [2] Okada Y., Miyashita S., Izumi Y., Hayakawa Y., *SAE Int. J. Engines*, **2014**, *7*, 584—594
- [3] Dec J. E., *Pro. Combust. Inst.*, **2009**, *488*, 294—303
- [4] Splitter D., Reitz R., Hanson R., *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, **2010**, *3*, 742—756
- [5] Ju Y., *Combust. Flame*, **2017**, *178*, 61—69
- [6] Liu D., Santner J., Togbé C., Felsmann D., Koppmann J., Lackner A., Kohse-Höinghaus K., *Combust. Flame*, **2013**, *160*(12), 2654—2668
- [7] Dong X., Duan H., Jia M., *J. Fuel Sci.*, **2023**, 127—531
- [8] Bergthorson J. M., Thomson M. J., *Renew Sustain Energy Rev.*, **2015**, *42*, 1393—1417
- [9] Tan N. X., Wang J. B., Hua X. X., Li Z. R., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, *32*(8), 1832—1837(谈宁馨, 王静波, 华晓筱, 李泽荣, 李象远. 高等学校化学学报, **2011**, *32*(8), 1832—1837)
- [10] Li Y. L., Wang J. B., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, *39*(6), 1212—1220(李颖丽, 王静波, 李象远. 高等学校化学学报, **2018**, *39*(6), 1212—1220)
- [11] Shang Y., Li X., Zhang Z., Sun R., Luo S., *Combust. Flame*, **2024**, *261*, 113—320
- [12] Oleinikov A. D., Azyazov V. N., Mebel A. M., *Combust. Flame*, **2018**, *191*, 209—319
- [13] Ruan S., Yin J., Shi Y., Qin C., Xu K., He C., Hu X., Zhang L., *Combust. Flame*, **2023**, *249*, 112616
- [14] Ye L., Wang D., Bian H., Li B., Gao W., Bi M., *Combust. Flame*, **2021**, *227*, 95—105
- [15] Villano S. M., Huynh L. K., Carstensen H. H., Dean A. M., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 13425—13442
- [16] Villano S. M., Huynh L. K., Carstensen H. H., Dean A. M., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 5068—5089
- [17] Xing L., Bao J. L., Wang Z., Wang X., Truhlar D. G., *Combust. Flame*, **2018**, *197*, 88—101
- [18] Xing L., Bao J. L., Wang Z., Wang X., Truhlar D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17556—17570
- [19] Yao Q., Sun X. H., Li Z. R., Chen F. F., Li X. Y., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*, 3001—3018
- [20] Sarathy S. M., Farooq A., Kalghatgi G. T., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2018**, *65*, 67—108
- [21] Edwards T., Maurice L. Q., *J. Propul. Power*, **2001**, *17*, 461—466
- [22] Pitz W. J., Mueller C. J., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2011**, *37*(3), 330—350
- [23] Liu G., Yan B., Chen G., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2013**, *25*, 59—70
- [24] Balster L. M., Corporan E., DeWitt M. J., Edwards J. T., Ervin J. S., Graham J. L., Lee S. Y., Pal S., Phelps D. K., Rudnick L. R., Santoro R. J., Schobert H. H., Shafer L. M., Striebich R. C., West Z. J., Wilson G. R., Woodward R., Zabarnick S., *Fuel Process. Technol.*, **2008**, *89*, 364—378
- [25] Zhang X., Yan H., Zhu L. J., Li T., Wang S. R., *Adv. Sustain. Syst.*, **2020**, *4*(10), 1900136
- [26] Mao Y., Wang S., Wu Z., Qiu Y., Yu L., Ruan C., Chen F., Zhu L., Lu X., *Combust. Flame*, **2019**, *206*, 83—97
- [27] Yang Y., Boehman A. L., Siimmie J. M., *Combust. Flame*, **2010**, *157*, 2357—2368
- [28] Tian Z., Li J., Yan Y., *Chem. Phys. Lett.*, **2020**, *755*, 137784
- [29] Xing L., Lian L., Truhlar D. G., *Combust. Flame*, **2021**, *231*, 111503
- [30] Yao X. X., Wang J. B., Yao Q., Li Y. Q., Li Z. R., Li X. Y., *Combust. Flame*, **2019**, *204*, 176—188
- [31] Zou J., Jin H., Liu D., Zhang X., *Combust. Flame*, **2022**, *235*, 111550

- [32] Bian H., Zhang Z., Kuang Y., Li N., *Chem. Phys. Lett.*, **2024**, 853, 141496
- [33] Bian H., Wang Y., Li J., Zhao J., *Int. J. Quantum Chem.*, **2022**, 122, e26890
- [34] Bian H., Zhang Y., Wang Y., Zhao J., Ruan X., Li J., *Int. J. Quantum Chem.*, **2021**, 121(11), e26636
- [35] Ye L., Zhang L., Qi F., *Combust. Flame*, **2018**, 190, 119—132
- [36] Alecu I. M., Truhlar D. G., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(13), 2811—2829
- [37] Constantinou L., Gani R., *Aiche J.*, **1994**, 40(10), 1697—1710
- [38] Georgievskii Y., Miller J. A., Burke M. P., Klippenstein S. J., *J. Phys. Chem. A*, **2013** 117(46), 12146—12154
- [39] Yang Y., Boehman A. L., Simmie J. M., *Combust. Flame*, **2010**, 157(12), 2369—2379
- [40] Bian H., Ye L., Li J., Sun J., Liang T., Zhong W., Zhao J., *Combust. Flame*, **2019**, 205, 193—205
- [41] Zou J., Li Y., Ye L., Jin H., *Combust. Flame*, **2022**, 235, 111658
- [42] Zhang H., Guo J., Xu P., Zhang C., Wang J., *Combust. Flame*, **2022**, 245, 112307
- [43] Miyoshi A., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(15), 3301
- [44] Serinyel Z., Herbinet O., Frottier O., Dirrenberger P., Warth V., Glaude P. A., Battin-Leclerc F., *Combust. Flame*, **2013**, 160(11), 2319—2332
- [45] Silke E. J., Pitz W. J., Westbrook C. K., Ribaucour M., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(19), 3761—3775
- [46] Xing L., Zhang F., Zhang L., *Proc. Combust. Inst.*, **2017**, 36(1), 179—186

(Ed.: Y, K, S)