DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202501010

基于 PAC 生长机制下的蒽转化苯并芘机理研究

张　韦[1]，马珍珠[1]，陈朝辉[1]，李泽宏[1]，宁　硕[1]，毕克刚[2]

（1. 昆明理工大学云南省内燃机重点实验室，昆明 650500；
2. 昆明市节能监察支队，昆明 650506）

摘要：基于密度泛函理论（DFT）和过渡态理论（TST），利用苯基加成环化（PAC）机制，对内燃机缸内的苯并芘生成历程进行探索. 结果表明：蒽自由边和锯齿边与苯基的入口反应均表现出无能垒、高放热和速率快的特点. 分析各路径限速步速率可知，蒽自由边 C1 位点比锯齿边 C2 位更易生成苯并芘，最优反应路径限速步能垒仅为 176.2 kJ/mol，反应速率为 3.7×10^{9} s^{-1}. 锯齿边 C2 位的两条主路径限速步为五元环转化成六元环的异构化反应，能垒分别高达 417.2 kJ/mol 和 421.7 kJ/mol，反应速率分别为 8.7×10^{4} s^{-1} 和 5.8×10^{4} s^{-1}. 此外，芳香环上 H 迁移反应的难度高于脂肪链上 H 迁移. 该研究提供了苯并芘的 PAC 生成机理，这为构建苯并芘的化学动力学模型提供理论依据，对预测内燃机缸内的苯并芘生成具有重要意义.

关键词：多环芳烃；苯基加成环化；蒽；苯并芘；密度泛函理论；过渡态理论

中图分类号：TK442　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909（2025）01-0079-09

Mechanism research of anthracene conversion to benzopyrene based on PAC growth mechanism

Zhang Wei[1]，Ma Zhenzhu[1]，Chen Zhaohui[1]，Li Zehong[1]，Ning Shuo[1]，Bi Kegang[2]

（1. Yunnan Key Laboratory of Internal Combustion Engine，Kunming University of Science and Technology，Kunming 650500，China；2. Kunming Energy Conservation Supervision Detachment，Kunming 650506，China）

Abstract：Based on density functional theory（DFT） and transition state theory（TST），the formation process of benzopyrene in the cylinder of internal combustion engines was investigated by phenyl-addition cyclization（PAC） mechanism. The results show that the entrance reactions of both anthracene free edge and sawtooth edge with phenyl exhibit barrierless，high exotherm and fast rate. By analyzing the rate-limiting step rates of each pathway，it is found that the anthracene free edge C1 site is more likely to generate benzopyrene than the sawtooth edge C2 site，and the optimal reaction pathway rate-limiting step energy barrier is only 176.2 kJ/mol with a reaction rate of 3.7×10^{9} s^{-1}. The rate-limiting step of the two main paths at the C2 position of the sawtooth edge is the isomerization of the five-membered ring into the six-membered ring. The energy barrier is up to 417.2 kJ/mol and 421.7 kJ/mol，and the reaction rates are 8.7×10^{4} s^{-1} and 5.8×10^{4} s^{-1}，respectively. In addition，the H migration reaction on the aromatic ring is more difficult than on the aliphatic chain. This study provides the mechanism of PAC generation of benzopyrene，which gives a theoretical basis for the construction of chemical kinetics model of benzopyrene and is important for predicting the generation of benzopyrene in the cylinder of internal combustion engines.

Keywords：polycyclic aromatic hydrocarbons；phenyl addition cyclization；anthracene；benzopyrene；density functional theory；transition state theory

收稿日期：2024-02-11；**修回日期**：2024-07-05.
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22362018，52166007）.
作者简介：张　韦，博士，教授，koko_575@aliyun.com.
通信作者：陈朝辉，博士，教授，chenzhaohuiok@sina.com.

多环芳烃(PAHs)来自于内燃机不完全燃烧形成的碳氢化合物，是颗粒物(PM)的重要前驱体[1-2]. 刘海峰等[3-4]通过研究柴油烃族组分对柴油机的排放影响发现，碳烟和 HC 排放都会随总芳烃含量的增多而上升. 此外，PAHs 对人体健康具有强危害性，随着 PAHs 环数的增加，其毒性也会增强. 4 ~ 6 环的 PAHs 在所有 PAHs 中的占比高达 83.24% ~ 96.98%[5]，且五环以上的 PAHs 是 PM 成核的关键物质. 五芳环苯并芘(BaP，$C_{20}H_{12}$)作为毒性最强的大分子 PAHs，被国际卫生组织认为是毒性评价的“金标准”，属于一类有毒物. 苯基加成环化(PAC)机制是一种高效的 PAHs 生长机制，其加成方式不受反应位点影响[6]. 因此，有必要针对受 PAC 机制影响的苯并芘生长机理进行深入探索，以便能够有效评估、预测发动机缸内苯并芘的生成.

目前，众多学者提出脱氢加乙炔(HACA)[7]、脱氢加乙烯基乙炔(HAVA)[8]、苯基加成环化(PAC)[6]、甲基加成环化(MAC)[9]和共振稳定自由基链式反应(AHRCR)等[10]PAHs 生长机制. 其中，HACA 机制被大部分研究人员认为是 PAHs 的主要生成机理. Liu 等[11]基于 HACA 机制研究了 A1 到 A4 的 PAHs 生成过程，并探究了位点效应对其生成的影响. 但有研究证明 HACA 机制低估了火焰中 PAHs 和碳烟的浓度，并且 HACA 反应速率慢，无法解释火焰中 PAHs 的快速生长过程[12-14]. Zhao 等[15]研究了茚基(C_9H_7)与乙烯基乙炔(C_4H_4)加成生成苯并茚及其异构体的反应过程，发现 HAVA 机制可在低温下形成 PAHs. Georganta 等[16]研究了菲与甲基加成生成芘的反应机理，探明了 MAC 机制在 PAHs 形成和生长中的间接作用. Sinha 等[17]研究了苄基重组生成蒽和菲的过程，明确了菲是高温下的主要产物. 上述研究探索了小分子 PAHs 的生长，而对于大分子 PAHs 生成过程的认识仍然有限. Shukla 等[6]证明了 PAC 机制是一种高效的 PAHs 生长机制，能使 PAHs 连续增长. 而对于苯并芘的研究，Reizer 等[18-19]以苯并蒽和屈为反应物，通过 MAC、HACA、乙基自由基加成(HAERA)和乙炔-丁二烯加成(DA)等机制研究其生长过程. 综上所述，当前对大分子高毒性苯并芘的 PAC 生成机制的研究还较为薄弱，亟需明确其生长机制.

因此，笔者以蒽为初始反应物，研究 PAC 机制下的苯并芘生成机理. 采用密度泛函理论(DFT)方法计算了反应路径的势能面，利用过渡态理论(TST)研究了所有基元反应的反应速率常数. 该研究可为构建大分子高毒性苯并芘的精确生长化学动力学模型提供支撑，也将为抑制发动机燃烧过程中苯并芘的生成提供理论指导.

1 计算方法

采用 DFT 中的 B3LYP 泛函[20]并结合 6-31 + G(d，p)基组对反应物、过渡态、中间体和产物进行优化，频率矫正因子为 0.964. 对于苯并芘大分子 PAHs，DFT 能够有效计算其分子结构、转动惯量和振动频率等信息. 对优化后的过渡态结构，进行内禀反应坐标(IRC)计算，以确保过渡态正确连接反应物和产物[21]. 为验证笔者所采用 DFT 方法的准确性，在 B3LYP/6-31 + G(d，p)计算水平下获得菲的键长，将其与 Martin 等[22]使用 B3LYP/cc-pVYZ 的计算结果对比发现，二者的相对误差小于 0.2%. 此外，还将计算结果与 Trotter [23]采用 X 射线测得菲键长的试验值进行对比，二者的误差小于 3.0%. 笔者采用 B3LYP/6-31 + G(d，p)的计算结果与其他文献中的模拟值与试验值均基本吻合，故笔者所采用的 DFT 计算方法是准确、可靠的. 采用高精度计算方法 M06-2X/cc-pVTZ 获得所有反应物、过渡态、中间体和产物的单点能[24]. 所有的量子化学数据通过 Gaussian16 软件包计算得到.

TST 是计算反应速率常用的方法[25]. 采用 TST 计算温度为 500 ~ 2 500 K 的基元反应速率常数. 对于无能垒反应的速率常数则采用变分过渡态理论(VTST)计算. 使用 Canneaux 等[26]计算所有基元反应随温度变化的反应速率常数 $K(T)$，其公式为

$$K(T)=C_{\mathrm{W}}\sigma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\cdot\frac{Q_{\mathrm{TS}}(T)}{\Phi_{\mathrm{R}}(T)}\exp\left(-\frac{V^{\neq}}{RT}\right) \tag{1}$$

式中：C_{W} 为隧道校正因子；σ 为反应路径简并度；k_{B} 为玻尔兹曼常数；$Q_{\mathrm{TS}}(T)$ 为过渡态总配分函数；$\Phi_{\mathrm{R}}(T)$ 为反应物总配分函数；$V^{\neq}$ 为包含零点能的活化能垒；T 为温度；h 为普朗克常数；R 为理想气体常数.

在 TST 计算速率常数的过程中需进行隧道效应的修正，因而要采用 Wigner 法计算隧道修正因子[27]，Wigner 校正因子 C_{W} 的数学表达式为

$$C_{\mathrm{W}}=1-\frac{1}{24}\left(\frac{h\nu^{\neq}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2 \tag{2}$$

式中：$\nu^{\neq}$ 为过渡态虚频的量级.

采用最小二乘拟合算法可对改进的 Arrhenius 表达式进行拟合[28]，得到指前因子 A、温度指数 n 和活

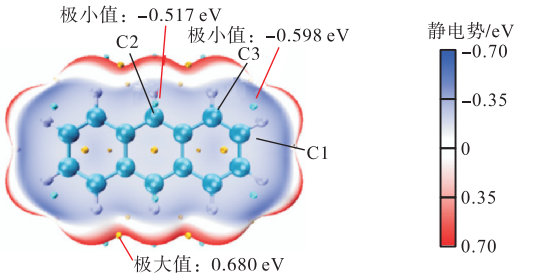
化能 E_a. 反应速率常数 $K(T)$ 的计算式为

$$K(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3}$$

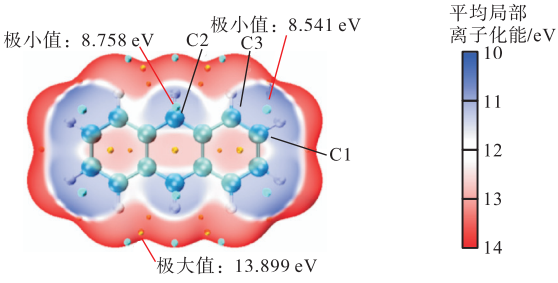
2　结果与讨论

2.1　基于静电式(ESP)和平均局部离子化能(ALIE)的蒽反应位点预测

笔者利用 Multiwfn 程序[29-30]和分子视图软件 VMD[31]对蒽分子反应位点进行预测，结果如图 1 所示. 图 1(a)为蒽分子的表面 ESP 分布，蓝色代表低电势区域，红色表示高电势区域. 静电势越负(越正)的地方对应的原子越容易发生亲电(亲核)反应. 黄色小球为静电势极大值点，青色小球为极小值点. 蒽分子的 H 原子附近为静电势极大值点，静电势值为 0.680 eV，较难发生反应. 而 C 原子附近为极小值点，原因是 C 原子的电负性大于 H 原子. 自由边 C1 原子附近静电势值为−0.598 eV，且与 C3 原子的静电势值相当. 因为 C3 位点的两侧分别为自由边和锯齿边，故不考虑 C3 位点. C2 原子为锯齿边碳位点，其静电势值为−0.517 eV，略大于 C1 碳位点. 因此，只考虑静电势极小值的自由边 C1 位和锯齿边 C2 位. 蒽分子的其他与 C1、C2 和 C3 对称的位点静电势值大致相同. 图 1(b)为蒽分子表面的 ALIE 分布，ALIE 表示分子中的电子在局部位置上被束缚的程度，其数值越小，局部极化率越大，代表在此处的电子平均能量越高，电子活性越强，被束缚得越弱，因而也越容易参与亲电或自由基反应. 红色区域的 ALIE 较高，较难发生反应. 蓝色为低 ALIE 区域，容易发生反应. 青色小球代表极小值点，黄色小球代表极大值点. 图 1(b)显示自由边 C1 位的 ALIE 极小值为 8.541 eV，易发生反应. C3 位点的 ALIE 值与 C1 位点相当，而锯齿边 C2 位 ALIE 值稍大于 C1 位，同样也较容易发生反应. 综合分析 ESP 和 ALIE 可知，研究选择最容易反应的自由边 C1 位点和锯齿边 C2 位点作为主反应位点.



(a) 蒽分子表面 ESP 分布



(b) 蒽分子表面 ALIE 分布

图 1　蒽的 ESP 及 ALIE 分布

Fig.1　ESP and ALIE distribution of anthracene

2.2　基于 DFT 的苯并芘生成机理

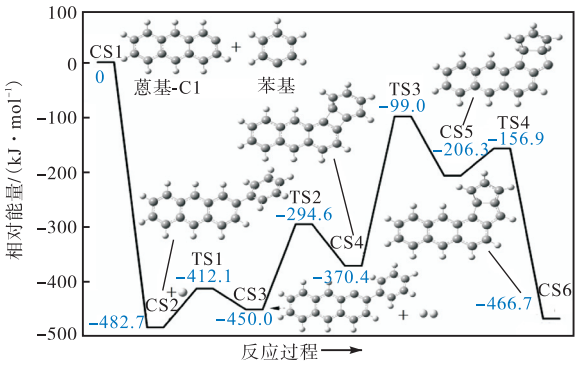
蒽是具有多个锯齿状表面位置平行排列的气相 PAHs 单体[32]，具有高对称性，在大气环境中的浓度可达 40 ng/m^3，占 PAHs 总浓度的 12.5%[33-34]. 其次，蒽作为典型的三环 PAHs，具有较高的化学反应活性. Zhu 等[33]研究了蒽、菲与环戊二烯及茚生成 PAHs 的反应机理，发现蒽更容易与环戊二烯基和茚基反应生成 PAHs. 苯是最简单的芳香族化合物，也是重要的燃烧中间体[35]. 因此，笔者将研究蒽的 C1 自由边位点和 C2 锯齿边位点与苯基的加成反应. 在所有反应中，TS 表示过渡态，CS 表示中间体. 由于蒽具有严格的对称性，且结合 ESP 及 ALIE 分析，该研究只考虑蒽 C1 和 C2 位的反应即可.

2.2.1　蒽基 C1 自由边位点与苯基的加成反应

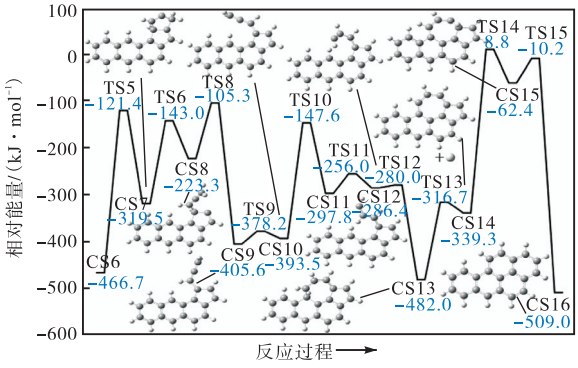
图 2 为蒽基 C1 自由边位点与苯基加成反应路径 1 的势能. 图 2(a)显示该路径入口反应为无能垒、高放热的吸附反应，反应生成稳定的 CS2，释放 482.7 kJ/mol 的能量. 路径 1 的入口反应比菲与甲基的无能垒加成反应所释放的能量(385.0 kJ/mol)稍多[16]，原因是两组反应物的分子大小和结构存在差异. 之后，CS2 克服 70.6 kJ/mol 的能垒，脱 H 生成 CS3 + H_2. 该反应的能垒与文献[36]中苯环上锯齿边脱 H 克服 76.0 kJ/mol 的能垒相当. CS3 自由基位与苯基通过 C—C 键连接形成含有四元环结构的 CS4. 此后，CS4 中的四元环和六元环在克服 271.4 kJ/mol 的高能垒之后，异构化为含两个五元环结构的 CS5. CS5 通过 H 迁移，经历一个比初始反应物低 156.9 kJ/mol 的跃迁态 TS4，释放 260.4 kJ/mol 的高能量，生成饱和的 CS6.

图 2(b)为路径 1 从 CS6 开始经历一系列反应生成 CS16 的势能. 首先，CS6 外围五碳环上的 H 原子克服 345.3 kJ/mol 的高能垒迁移到邻位 C 原子上，生成比 CS6 能量高 147.2 kJ/mol 的中产物 CS7，该 H 迁移将为下一步高温下的 C—C 键断裂做准备. CS9 中 C_3H_3 的 C—C 键克服 27.4 kJ/mol 的低能垒发生旋

转，生成比 CS9 能量高 12.1 kJ/mol 的 CS10. CS11 支链上的 C—C 键旋转生成 CS12，该反应将为后续的成环过程提供条件. 之后，CS12 克服 6.4 kJ/mol 的低能垒，发生闭环反应形成五元、六元和七元环相互融合的稳定物质 CS13. 比较 CS2→CS3 和 CS13→CS14 两个脱氢反应，二者所需能垒分别为 70.6 kJ/mol 和 165.3 kJ/mol，这说明有大量自由基参与的脱氢反应比直接脱氢反应更容易进行[37]. 此后，CS14 中七元环上的 H 原子克服 348.1 kJ/mol 的高能垒转移到七元环和五元环共用的 C 原子上，生成具有自由基位点的 CS15. 该反应具有较高的正向势垒，低温下难以发生反应，且容易发生逆反应，因而该反应成为路径 1 的速率限速步. CS15 存在自由基位点，结构不稳定，有七元环向六元环转化的倾向，生成更加稳定的苯并芘 CS16. 路径 1 的速率限速步为 CS14→CS15，最高势垒为 348.1 kJ/mol.



（a）路径 1 中从 CS1 到 CS6 的反应过程



（b）路径 1 中从 CS6 到 CS16 的反应过程

图 2 蒽基 C1 自由边位点与苯基的反应路径 1

Fig.2 Reaction pathway 1 of the C1 free edge site of anthracene and the phenyl

图 3 为反应路径 2 的势能. CS6 经异构化反应，形成三元、四元和五元环融合的 CS17. 从能垒角度分析，路径 2 的 CS6→CS17 比路径 1 的 CS6→CS7 更具优势，因而此处朝着路径 2 的反应更有利. 从 CS18 到 CS16 将经历四元环解环、形成四元环及四元环再次解环的过程，包含 H 迁移、C—C 键断裂、C—C 键旋转、闭环和 H 解离反应. 其中，CS18→CS19、CS22→CS23 为 H 迁移，所需能垒分别为 176.2 kJ/mol 和 170.3 kJ/mol，是路径 2 中的高能垒反应. CS18→CS19 和 CS22→CS23 的反应类型和反应发生的位置相似，故二者能垒几乎相同. CS20→CS21 和 CS24→CS25 为 C—C 键旋转，所需能垒较低，反应物和产物能量差在 0 ~ 1.5 kJ/mol 之间，容易发生反应. CS26→CS16 为苯环上的 H 解离，该过程需克服 107.8 kJ/mol 的能垒，与芘分子上的 H 解离需要的 99.0 kJ/mol 能垒相当[16]. 由图 3 可知，路径 2 的限速步为 CS18→CS19 的 H 迁移，其能垒为 176.2 kJ/mol，低于路径 1 限速步的能垒 348.1 kJ/mol，因而路径 2 比路径 1 更具优势.

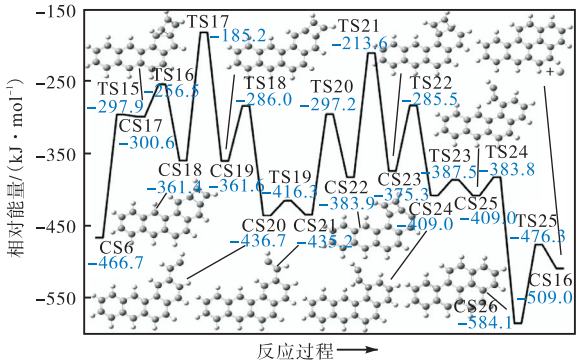


图 3 CS6 生成 CS16 的反应路径 2

Fig.3 Reaction pathway 2 of CS6 to CS16

图 4 为路径 3 的反应势能. 该路径经历形成三元环和三元环解环. 路径 3 中 CS20→CS27（138.1 kJ/mol）的能垒高于路径 2 中 CS20→CS21（120.4 kJ/mol）的能垒，此处路径 2 比路径 3 更有利. CS27→CS28 为六芳环上的 H 迁移，需克服 274.1 kJ/mol 的高能垒，反应会在苯环上产生一个 C

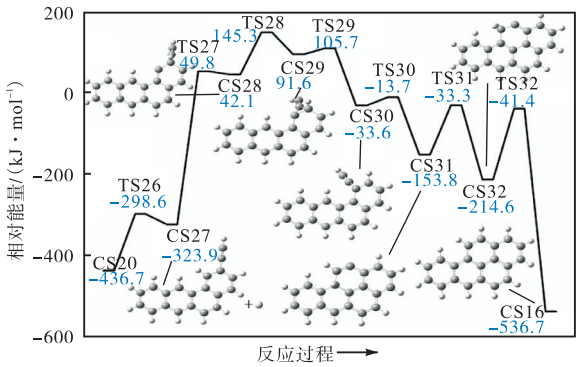


图 4 CS20 生成 CS16 的反应路径 3

Fig.4 Reaction pathway 3 of CS20 to CS16

自由基位. CS27→CS28 的逆向势垒远小于正向势垒，容易发生逆反应，该反应成为路径 3 的限速步. CS29 处于不稳定状态，C_2H 基团经 C—C 键断裂转移到邻位 C 原子上. 由图 4 可知，从 CS20 到 CS29 的反应为吸热过程，之后为放热过程. 路径 3 中反应限速步为 CS27→CS28 的 H 迁移反应，其能垒为 274.1 kJ/mol，明显高于与之对应的路径 2 中的最高能垒. 路径 2 比路径 3 更具优势，而路径 2 又较路径 1 有优势. 因此，在蒽的 C1 自由边位点与苯基的反应过程中，路径 2 为生成苯并芘的最优路径.

2.2.2　蒽基 C2 锯齿边位点与苯基的加成反应

图 5 为蒽基 C2 锯齿边位点与苯基的加成反应路径 4. CS33→CS34 和前文的 CS1→CS2 入口反应类似. CS34→CS35 与 CS2→CS3 同为外加 H 原子的脱 H 反应，能垒仅相差 0.6 kJ/mol. CS36 经失 H 生成 CS37(苯并荧蒽 $C_{20}H_{12}$). 苯并荧蒽为苯并芘的同分异构体，也是 16 种需优先控制 PAHs 中的一种，它对 PAHs 生长及碳烟成核具有重要作用. 从 CS37 开始为苯并荧蒽异构化成苯并芘的过程，分为两条分支路径. 图 5 中从 CS37 到 CS16 为第一条分支路径，图 6 为第二条分支路径. 首先，CS37 克服 417.2 kJ/mol 的高能垒经历异构化，使得六元环和五元环相互转化. 该过程容易发生逆反应，为路径 4 的限速步反应. 且该异构化反应能垒与 Nguyen 等[38]研究荧蒽异构化成醋蒽烯的 393.6 kJ/mol 能垒相当. 之后，CS39 克服 385.4 kJ/mol 的高能垒开环，反应吸收 412.8 kJ/mol 的高热量，且极易发生逆反应. 路径 4 中限速步为 CS37→CS38 的异构化反应，能垒为 417.2 kJ/mol，2 500 K 时的反应速率为 $8.7\times10^4\ s^{-1}$，这严重限制了整条路径的反应速率.

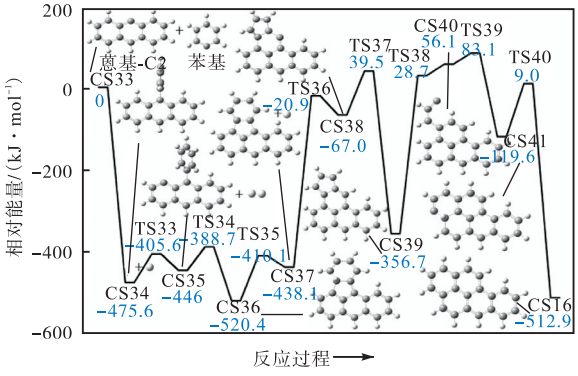


图 5　蒽基 C2 锯齿边位点与苯基的反应路径 4

Fig.5　Reaction pathway 4 of the C2 sawtooth edge site of anthracene and phenyl

图 6 为从 CS37 到 CS16 的反应路径 5. CS37→CS42 和 CS37→CS38 同样为异构化反应，该反应也需克服 421.7 kJ/mol 的高能垒，吸收 398.0 kJ/mol 的高热量，且容易发生逆反应，为路径 5 的速率限速步. 从 CS47 到 CS16 为后续三条闭环反应中的一条，CS47 经三次 H 迁移，C—C 键旋转和闭环反应生成 CS16. CS47→CS48 为苯环上的 H 迁移到支链上，CS48→CS49 为 C_3H_3 脂肪链上的 H 迁移到苯环的 C 自由基位. CS49→CS50 为 C_3H_3 脂肪链末端 CH_2 基团上 H 迁移到自由基位. 路径 5 的限速步为 CS37→CS42 的异构化反应，其能垒为 421.7 kJ/mol，2 500 K 时的反应速率为 $5.8\times10^4\ s^{-1}$. 对比路径 4 和路径 5 的反应限速步能垒和反应速率可以看出，路径 4 比路径 5 稍具优势.

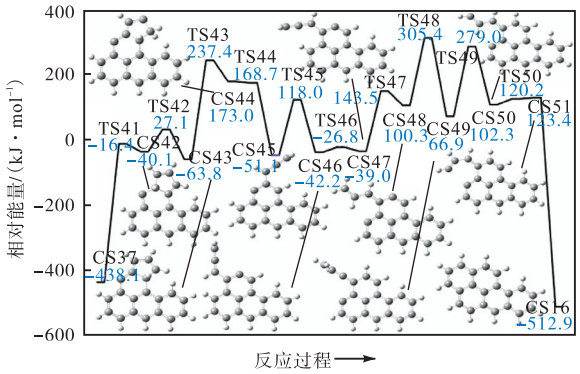


图 6　CS37 开始生成 CS16 的反应路径 5

Fig.6　Reaction pathway 5 from CS37 to CS16

图 7 为从 CS47 开始生成 CS16 的反应路径 6 和路径 7. 黑色线为路径 6，红色线为路径 7. 首先，CS47→CS52 的脂肪链 C_3H_3 克服 162.8 kJ/mol 的能垒闭环，形成一个五元环和 CH_2 基团. CS52→CS53 为五碳环上的 H 迁移到相邻苯环上的 C 自由基位. 之后，CS55 中的 CH 基团嵌入到五元环，经解环生成 CS16. 路径 6 中的反应限速步为 CS52→CS53

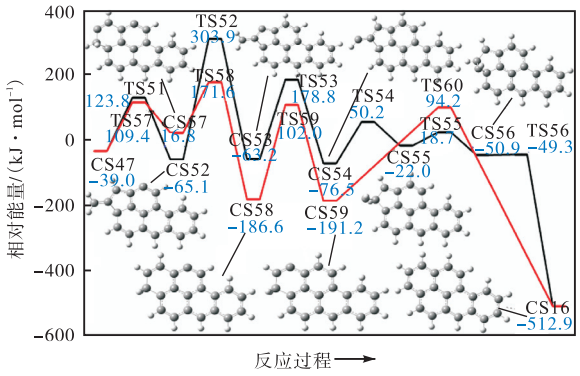


图 7　从 CS47 开始生成 CS16 的反应路径 6(黑色线)和路径 7(红色线)

Fig.7　Reaction pathways 6(black line) and 7(red line) from CS47 to CS16

(369.0 kJ/mol)的 H 迁移反应. 路径 7 从 CS47 到终产物的反应过程与路径 5、路径 6 类似,也需经历三次 H 迁移反应. 其中,CS58→CS59 为相邻苯环 C 原子之间的 H 迁移,反应需克服 288.6 kJ/mol 的能垒,成为路径 7 的反应限速步. 由于路径 7 的限速步能垒为 288.6 kJ/mol,低于路径 6 的限速步能垒 369.0 kJ/mol,故路径 7 比路径 6 更具优势. 此外,路径 6 和路径 7 的限速步能垒都高于路径 5 中的最高能垒 CS49→CS50(212.1 kJ/mol),故反应沿着路径 5 中的 CS47→CS48→CS49→CS50→CS51→CS16 方向进行会更有利. 在蒽 C2 锯齿边位点与苯基的加成反应过程中,最有利于苯并芘生成的反应路径为路径 4. C2 锯齿边生成苯并芘的最优路径 4 的限速步能垒,高于 C1 自由边位生成苯并芘的最优路径 2 的限速步能垒,故 C1 自由边位的反应路径 2 为生成苯并芘的最优主反应路径.

3 基于过渡态理论(TST)的反应速率分析

基于 DFT 计算结果,利用 TST 计算温度为 1 500 K、2 500 K 下双分子和单分子反应的速率常数 k、指前因子 A、温度指数 n 和活化能 E_a,结果如表 1 和表 2 所示. 无能垒反应的速率常数利用 VTST 计算,结果如表 3 所示. 为了探讨温度对反应速率的影响,利用 TST 计算温度为 500 ~ 2 500 K 时,反应体系中关键反应及限速步的高压极限(HP)下的速率常数,结果如图 8 ~ 图 10 所示.

图 8(a)为蒽 C1 自由边位点与苯基反应的路径 1 ~ 3 的限速步反应速率,其中路径 2 的反应速率最快,路径 1 和 3 的反应速率较慢,这与前文能垒分析的结果一致. 因此,路径 2 为 C1 自由边位点与苯基反应最有利的路径. 路径 1 和 3 低温下与路径 2 的反应速率相差较大,但随着温度的升高,反应速率逐

表 1 500 ~ 2 500 K 下双分子反应的 Arrhenius 参数

Tab.1 Arrhenius parameters of bimolecular reaction at 500—2 500 K

反应	指前因子 A/($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	温度指数 n	活化能 E_a/(kJ · mol^{-1})	反应速率 k/($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	
				1 500 K	2 500 K
CS2 + H→CS3 + H_2	6.53×10^7	1.84	65.70	2.33×10^{11}	4.85×10^{12}
CS34 + H→CS35 + H_2	1.58×10^7	1.87	64.65	7.60×10^{10}	1.55×10^{12}

表 2 500 ~ 2 500 K 下关键单分子反应的 Arrhenius 参数

Tab.2 Arrhenius parameters of the key single-molecule reactions at 500—2 500 K

反应	指前因子 A/s^{-1}	温度指数 n	活化能 E_a/(kJ · mol^{-1})	反应速率 k/s^{-1}	
				1 500 K	2 500 K
CS6→CS7	4.24×10^{11}	0.63	344.81	4.20×10^1	3.60×10^6
CS11→CS12	3.08×10^{12}	0.05	42.95	1.47×10^{11}	5.98×10^{11}
CS13→CS14 + H	3.59×10^{11}	0.74	168.35	1.09×10^8	3.41×10^{10}
CS14→CS15	1.19×10^{11}	0.63	347.93	9.35×10^0	8.85×10^5
CS18→CS19	1.90×10^{11}	0.58	172.66	1.11×10^7	3.68×10^9
CS20→CS27	9.95×10^{11}	0.77	169.03	3.57×10^8	1.15×10^{11}
CS27→CS28	6.20×10^{11}	0.55	375.15	3.11×10^0	6.78×10^5
CS35→CS36	3.78×10^{11}	0.12	57.14	9.11×10^9	6.01×10^{10}
CS38→CS39	2.79×10^{11}	0.57	105.55	3.92×10^9	1.52×10^{11}
CS41→CS16	1.69×10^{11}	0.65	125.48	8.51×10^8	6.50×10^{10}
CS45→CS46	4.92×10^{12}	0.22	171.22	2.60×10^7	6.96×10^9
CS48→CS49	1.79×10^{11}	0.69	200.97	2.76×10^6	$2.427\,2 \times 10^9$
CS50→CS51	9.83×10^{11}	0.06	18.64	3.39×10^{11}	6.34×10^{11}
CS47→CS52	3.04×10^{11}	0.21	162.70	3.09×10^6	6.31×10^8
CS54→CS55	4.90×10^{11}	0.51	125.87	8.20×10^8	5.89×10^{10}
CS55→CS56	1.35×10^{12}	0.13	41.08	1.29×10^{11}	5.12×10^{11}
CS47→CS57	1.75×10^{11}	0.07	145.58	2.41×10^6	2.65×10^8
CS59→CS16	4.94×10^{10}	0.73	283.20	1.34×10^3	1.71×10^7

表 3 VTST 计算的无能垒反应的 Arrhenius 参数

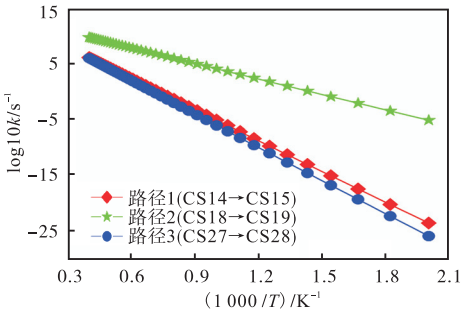
Tab.3 Arrhenius parameter of the impotent barrier reaction calculated by VTST refers

反应	指前因子 A	温度指数 n	活化能 E_a/(kJ · mol^{-1})
CS1 + C_6H_5→CS2	9.88×10^{-1} $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2.98	−40.77
CS33 + C_6H_5→CS34	1.43×10^1 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	3.01	−37.08
CS51→CS16	1.18×10^{13} s^{-1}	0.58	375.89

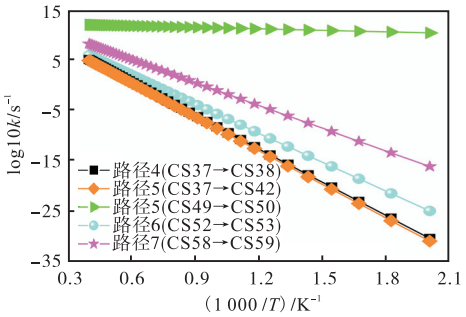
渐接近. 图 8(b)为蒽 C2 锯齿边位点与苯基反应的限速步反应速率，对比路径 4 和路径 5 可知，CS37→CS38 和 CS37→CS42 的异构化反应速率最慢，与路径 2 的限速步反应速率相差 5 个数量级. 路径 4 和路径 5 相比，路径 4 的反应速率略高. 图 8(b)中绿色、紫色和青色 3 条线分别为从 CS47 到 CS16 的反应过程中路径 5 ~ 7 的限速步反应速率. 而路径 5 对应的限速步 CS49→CS50(212.1 kJ/mol)的速率高于路径 6 中 CS52→CS53(369.0 kJ/mol)和路径 7 中 CS58→CS59(288.6 kJ/mol)的限速步反应速率，路径 5 具有优势，但路径 4 又优于路径 5. 综上所述，路径 4 为蒽 C2 锯齿边位与苯基加成最有利的路径. 对比图 8(a)、图 8(b)可知，路径 4 的反应速率明显低于路径 2 的反应速率，故 C1 自由边与苯基的反应路径 2 为生成苯并芘的主路径. 图 8 中限速步的反应速率都具有一定的温度依赖性，反应速率随温度的升高而加快，表明高温有利于降低高能垒反应的活化能.

图 9 为总反应路径中四 ~ 七元环的闭环反应速率，其中七元环的闭环反应速率最快，六元环的反应速率稍低于七元环，二者的反应速率随温度而变化的趋势不明显. 五元环的闭环反应速率最慢，这与闭环之后五元环外围含有一个 CH_2 基团有关，CH_2 基团对闭环反应产生了空间位阻效应. 四元环的闭环反应速率比五元环快，但低于六元环和七元环的闭环反应速率. 这与前文的能垒分析结果一致.

图 10 为 6 条 H 迁移反应的速率曲线，CS6→CS7 为五元环上的 H 迁移，CS10→CS11 为 C_3H_3 脂肪链上的 H 迁移，CS14→CS15 为七元环上的 H 迁移，CS27→CS28 为六元环上的 H 迁移，CS43→CS44 为分子中带自由基位点的五元环的 H 迁移，CS49→CS50 为分子中带自由基位点的 C_3H_3 上的 H 迁移反应. 其中 CS49→CS50 的反应速率最快，CS27→CS28 的反应速率最慢，且芳香环上的 H 迁移反应速率普遍高于脂肪链 C_3H_3 上的 H 迁移反应速率，这表明芳香环上的 H 迁移反应更难发生. 对比 CS10→CS11、CS49→CS50、CS6→CS7 和 CS43→CS44 发现，CS49→CS50 的速率高于 CS10→CS11 的速率，而 CS43→CS44 的速率高于 CS6 ~ CS7 的速率，这说明存在自由基位点的分子更容易发生 H 迁移反应.



(a) 路径 1 ~ 3 的速率限速步



(b) 路径 4 ~ 7 的速率限速步

图 8　7条反应路径的速率限速步

Fig.8　Rate limiting steps for 7 reaction pathways

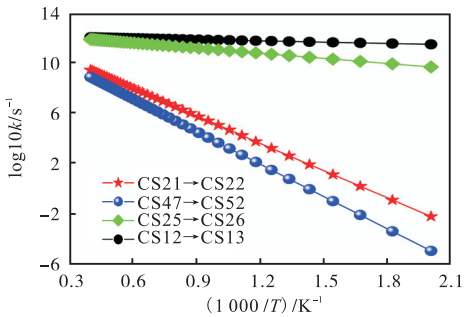


图 9　四 ~ 七元环的闭环反应速率

Fig.9　Closed-loop reaction rates of four-, five-, six- and seven-membered rings

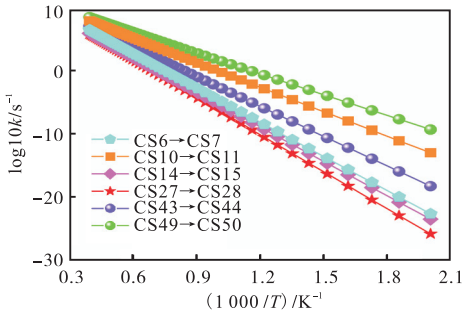


图 10　H迁移的反应速率

Fig.10　Reaction rate of H migration

4　结　论

(1) 从反应势能面分析，在蒽基自由边 C1 位和锯齿边 C2 位与苯基反应生成苯并芘的过程中，其入口反应均表现为无能垒、高放热和速率快的特点，所释放的热量可为后续反应提供能量.

(2) 从能垒方面分析，在与苯基反应生成苯并芘

的过程中，蒽基 C1 自由边位比 C2 锯齿边位的反应更容易发生；自由边位最优路径的限速步反应的能垒为 176.2 kJ/mol，低于锯齿边限速步的能垒（417.2 kJ/mol）.

（3）从反应速率方面分析，在苯并芘生成过程中，2 500 K 下的自由边最优路径反应限速步速率为 $3.7\times10^{9}\ s^{-1}$，高于锯齿边最优反应路径的限速步速率（$8.7\times10^{4}\ s^{-1}$）；脂肪链 C_3H_3 上 H 迁移反应的速率比芳香环上 H 迁移更迅速.

（4）基于 PAC 机制的蒽与苯基生成苯并芘的反应过程需经历：加成、脱 H、五元环转六元环、C—C 键旋转、H 迁移、开环和闭环反应.

参考文献：

[1] Levey Z D，Laws B A，Sundar S P，et al. PAH growth in flames and space：Formation of the phenalenyl radical[J]. The Journal of Physical Chemistry A，2021，126(1)：101-108.

[2] 林柏洋，刘旻，胡琨，等. 掺混甲烷对预混合丙烯火焰碳烟生成的影响[J]. 内燃机学报，2021，39(1)：61-66.

[3] 刘海峰，王灿，孔祥恩，等. 柴油烃族组分对柴油机排放的影响[J]. 环境科学学报，2020，40(2)：479-491.

[4] 刘海峰，孔祥恩，王灿，等. 柴油组分对柴油机燃油消耗率的影响[J]. 内燃机学报，2021，39(6)：523-530.

[5] Han B，Bai Z，Guo G，et al. Characterization of PM10 fraction of road dust for polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) from Anshan，China[J]. Journal of Hazardous Materials，2009，170(2/3)：934-940.

[6] Shukla B，Koshi M. A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2010，12(10)：2427-2437.

[7] Cole J A，Bittner J D，Longwell J P，et al. Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames[J]. Combustion and Flame，1984，56(1)：51-70.

[8] Zhao L，Xu B，Ablikim U，et al. Gas-phase synthesis of triphenylene($C_{18}H_{12}$)[J]. Chem Phys Chem，2019，20(6)：791-797.

[9] Shukla B，Miyoshi A，Koshi M. Role of methyl radicals in the growth of PAHs[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry，2010，21(4)：534-544.

[10] Thomson M，Mitra T. A radical approach to soot formation[J]. Science，2018，361(6406)：978-979.

[11] Liu P，Li Z，Bennett A，et al. The site effect on PAHs formation in HACA-based mass growth process[J]. Combustion and Flame，2019，199：54-68.

[12] Zhang T，Mu G，Zhang S，et al. Formation pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in butane or butadiene flames[J]. RSC Advances，2021，11(10)：5629-5642.

[13] Schulz F，Commodo M，Kaiser K，et al. Insights into incipient soot formation by atomic force microscopy[J]. Proceedings of the Combustion Institute，2019，37(1)：885-892.

[14] Parker D S N，Kaiser R I，Bandyopadhyay B，et al. Unexpected chemistry from the reaction of naphthyl and acetylene at combustion-like temperatures[J]. Angewandte Chemie International Edition，2015，54(18)：5421-5424.

[15] Zhao L，Kaiser R I，Lu W，et al. A free-radical prompted barrierless gas-phase synthesis of pentacene[J]. Angewandte Chemie International Edition，2020，59(28)：11334-11338.

[16] Georganta E，Rahman R K，Raj A，et al. Growth of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) by methyl radicals：Pyrene formation from phenanthrene[J]. Combustion and Flame，2017，185：129-141.

[17] Sinha S，Raj A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation from benzyl radicals：A reaction kinetics study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2016，18(11)：8120-8131.

[18] Reizer E，Csizmadia I G，Nehéz K，et al. Theoretical investigation of benzo(a)pyrene formation[J]. Chemical Physics Letters，2021，772：138564.

[19] Reizer E，Csizmadia I G，Palotás Á B，et al. Formation mechanism of benzo(a)pyrene：One of the most carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH)[J]. Molecules，2019，24(6)：1040.

[20] 张韦，李泽宏，陈朝辉，等. 柴油机排气的 O_2-NO_2 对碳烟氧化的协同效应[J]. 内燃机学报，2022，40(3)：240-247.

[21] 王朝晖，张凤. 苯基与乙炔加成反应动力理论研究[J]. 工程热物理学报，2020，41(5)：1222-1228.

[22] Martin J M L，El-Yazal J，François J P. Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by density functional theory 1：

Naphthalene，azulene，phenanthrene，and anthracene[J]. The Journal of Physical Chemistry，1996，100(38)：15358-15367.

[23] Trotter J. The crystal and molecular structure of phenanthrene[J]. Acta Crystallographica，1963，16(7)：605-608.

[24] Menon A，Leon G，Akroyd J，et al. A density functional theory study on the kinetics of seven-member ring formation in polyaromatic hydrocarbons[J]. Combustion and Flame，2020，217：152-174.

[25] Liu P，Chen B，Li Z，et al. Experimental and theoretical evidence for the temperature-determined evolution of PAH functional groups[J]. Proceedings of the Combustion Institute，2021，38(1)：1467-1475.

[26] Canneaux S，Bohr F，Henon E. KiSThelP：A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results[J]. Journal of Computational Chemistry，2014，35(1)：82-93.

[27] Raj A，Man P L W，Totton T S，et al. New polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) surface processes to improve the model prediction of the composition of combustion-generated PAHs and soot[J]. Carbon，2010，48(2)：319-332.

[28] Johansson K O，Head-Gordon M P，Schrader P E，et al. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth[J]. Science，2018，361(6406)：997-1000.

[29] Lu T，Chen F. Multiwfn：A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry：Organic，Inorganic，Physical，Biological，2012，33(5)：580-592.

[30] Lu T，Chen F. Quantitative analysis of molecular surface based on improved marching tetrahedra algorithm[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling，2012，38：314-323.

[31] Humphrey W，Dalke A，Schulten K. VMD：Visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics，1996，14(1)：33-38.

[32] Liu P，Chen B，Li Z，et al. Evolution of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbon chemistry at flame temperatures[J]. Combustion and Flame，2019，209：441-451.

[33] Zhu L，Shi X，Sun Y，et al. The growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons from the reactions of anthracene and phenanthrene with cyclopentadienyl and indenyl[J]. Chemosphere，2017，189：265-276.

[34] Zhou C，Zhu X，Wang Z，et al. Gas-particle partitioning of PAHs in the urban air of Dalian，China：Measurements and assessments[J]. Polycyclic Aromatic Compounds，2013，33(1)：31-51.

[35] Sun W，Hamadi A，Abid S，et al. Probing PAH formation chemical kinetics from benzene and toluene pyrolysis in a single-pulse shock tube[J]. Proceedings of the Combustion Institute，2021，38(1)：891-900.

[36] Zhao L，Prendergast M B，Kaiser R I，et al. Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons by phenyl addition-dehydrocyclization：The third way[J]. Angewandte Chemie，2019，131(48)：17603-17611.

[37] 罗成，魏明锐，郭冠伦. 碳烟成核过程中萘到菲的生长路径研究[J]. 燃烧科学与技术，2020，26(3)：273-279.

[38] Nguyen T B，Khiri D，Taamalli S，et al. A theoretical study of the potential energy surface for the isomerization reaction of fluoranthene to aceanthrylene：Implications for combustion chemistry[J]. Computational and Theoretical Chemistry，2021，1196：113118.