

• 研究论文 •

OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 引发的大气反应机理的理论研究

赵燕^a 王慧^b 孙孝敏^a 张庆竹^{*,a} 王文兴^a

(^a 山东大学环境研究院 济南 250100)

(^b 清华大学环境科学与工程系 北京 100080)

摘要 采用量子化学密度泛函理论研究了 OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 引发的大气反应的机理. 在 B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d)水平上对该反应体系的反应物、中间体、过渡态及产物进行了几何构型优化和频率计算, 给出了各反应通道的自由能剖面图. 计算结果表明: OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 引发的反应通道的主要产物分别为 1-戊醛和 1-丁醛; 生成的产物极性和水溶性增强, 易通过成核、水合或吸附反应形成二次有机气溶胶.

关键词 1-戊醇; 反应机理; 单分子分解; 异构化反应

Theoretical Study on the Reaction Mechanism of the α -H and β -H Abstractions from 1-Pentanol by OH in Atmosphere

Zhao, Yan^a Wang, Hui^b Sun, Xiaomin^a Zhang, Qingzhu^{*,a}
Wang, Wenxing^a

(^a Environment Research Institute, Shandong University, Jinan 250100)

(^b Environment Science and Engineering Institute, Tsinghua University, Beijing 100080)

Abstract The reaction mechanism of the α -H and β -H abstractions from 1-pentanol by OH radical has been studied using density functional theory at the B3LYP/6-31G(d) level. The geometries of the stationary points were optimized, and the harmonic vibration frequencies were calculated. The detailed profiles of the free energy surfaces for the reactions were constructed. The calculation results show that the main products of the α -H and β -H abstraction-initiated channels are 1-pentanal and 1-butanal, respectively. All the products from the two reaction channels can contribute to the formation of secondary organic aerosol through nucleation, hydration or absorption since their polarity and water-solubility are enhanced.

Keywords 1-pentanol; reaction mechanism; unimolecular decomposition; isomerization

醇是一类重要的挥发性有机物, 自然界的生物排放和人为使用都可以使醇类进入大气环境^[1]. 醇在化工、医药生产中具有广泛的应用, 并且其消费量有逐年增长的趋势, 导致排放进入环境的量也越来越多. 仅 1998 年日本 1-戊醇的消费量就达到 36 千吨, 并且每年都在增长^[2]. 存在于大气中的挥发性醇可以通过呼吸或经由皮肤吸入, 造成多种疾病, 危害人的健康. 更重要的是, 大气环境中的醇能与氧化性物种 OH, NO₃ 和 O₃ 发生氧

化反应^[3], 生成大量的自由基和极性更强的醛、酮、有机酸、酯等二次污染物, 同时将 NO 转化为 NO₂. 而 NO₂ 的光分解过程是 O₃ 的重要来源之一. 二次污染物可继续对大气造成污染: 一是促进二次有机气溶胶(SOA, Secondary Organic Aerosol)的形成; 二是参与光化学反应, 二次污染物和一次污染物混合形成光化学烟雾(洛杉矶型), 危害更大.

为了更好地了解醇类对环境的影响以及对形成

* E-mail: zqz@sdu.edu.cn

Received May 13, 2008; revised December 9, 2008; accepted December 24, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20777047, 20737001 和 20873074)和山东省自然科学基金(No. JQ200804)资助项目.

SOA 的贡献, 深入研究醇在大气中的氧化降解机理及其产物具有重要的意义. 目前实验上主要对 OH 引发的醇大气反应进行了反应动力学性质方面的研究^[4-13], 对于反应产物和反应机理研究的报道相对来说比较少^[14-19]. 1976 年, Overend 等^[8]研究了 OH 与甲醇、乙醇、1-丙醇和 2-丙醇在室温下的反应, 并得到了它们各自的速率常数, 其速率常数的大小顺序是甲醇 < 乙醇 < 1-丙醇 < 2-丙醇. Teton 等^[4]通过实验测定了叔丁基醇与 OH 自由基反应的绝对速率常数 $[(1.08 \pm 0.10) \times 10^{-12}]$. Fantechi 等^[11]研究了 2-甲基-3-丁烯-2-醇与 OH, O₃, NO₃ 和 Cl 自由基的氧化反应的速率常数, 预测了它在大气中的停留时间, 并指出与 OH 的反应是该醇在大气中的主要去除过程. Grosjean 等^[13]经过研究指出 OH 与醇进行 H 抽提反应时, 羟基中的 H 抽提反应是很难发生的. Baxley 等^[14]测定了 2-丁醇和 2-戊醇与 OH 的大气反应的速率常数以及各自的反应产物; 与 2-丁醇反应的主要产物是甲基乙基酮和乙醛; 与 2-戊醇反应的主要产物是 2-戊酮、丙醛和乙醛, 并且根据产物产率得出了反应的活性位点主要是 α 和 β 位的结论. Azad 等^[18]对于 1-丙醇与 OH 的反应产物及产率的实验研究也得到了相似的结论: H 抽提反应主要反应位点是 α 和 β 位. 2000 年, Cavalli 等^[19]分析了 1-戊醇与 OH 反应的气相反应产物, 并推测了反应机理; 但是由于实验条件和检测技术的限制, 主要是缺少活性中间体的检测技术, 他们未能给出详细的反应机理. 而量子化学计算可以得到详细的自由能剖面图 (FES, Free Energy Surface) 及反应物、产物、中间体和过渡态的结构参数, 这些信息一方面可以对实验结果加以验证, 另一方面也为实验提供了理论指导. 目前尚未见用量子化学方法研究大气环境中 OH 引发的 1-戊醇氧化反应机理的报道.

本文基于前人部分实验数据, 采用密度泛函理论 (DFT, Density Functional Theory), 对 OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 的大气反应通道进行了研究, 详细分析了转化过程中各竞争反应的反应势垒和反应焓变, 构筑了反应的自由能剖面图. 并对反应中间体异构化、单分子分解以及与 O₂/NO 可能的反应机理进行了详细的描述, 完善了实验提出的反应机理.

1 计算方法

采用密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP/6-31G(d) 水平上对反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型进行了优化, 同时在此水平上计算了振动频率, 确认所得到的构型为无虚频的反应物、中间体、产物或具有一个虚频的过渡态; 并对每一个过渡态加以内禀反应坐标 (IRC)^[20]

计算验证, 确定其所连接的反应物和产物; 最后为得到更准确的能量信息, 在 B3LYP/6-311+G(3df,2p) 水平上进行了单点能计算. 反应势垒、反应焓变均由 B3LYP/6-311+G(3df,2p) 水平能量加 B3LYP/6-31G(d) 吉布斯自由能、焓的矫正因子得到. 本文所涉及的所有量子化学计算都由 Gaussian 03^[21]程序和 SGI 工作站完成 (注: 本文研究的是 1-戊醇与 OH 在大气环境中的反应机理, 因此结果和讨论部分采用的能量参数为自由能与焓的数据).

2 结果和讨论

OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 引发的大气反应通道的反应物、中间体、过渡态以及产物的结构及参数见图 1; 图 2 是 H 抽提反应、IM2 及 IM4 与 O₂/NO 反应通道的自由能剖面图; 图 3 是 IM8 的大气反应通道的自由能剖面图.

2.1 H 抽提反应

在 1-戊醇分子中, 官能团 OH 的存在破坏了碳链结构的对称性, 使得分子中存在六种不同类型的 H 原子, 因此它与 OH 自由基的 H 抽提反应存在六种可能的反应通道. 实验上已经证实醇分子中羟基 (OH) 上的 H 的抽提反应对总抽提反应的贡献是微乎其微的^[13]. 对 OH 引发的 2-丁醇、2-戊醇^[14]、1-丙醇^[18]和 1-戊醇^[19]的实验结果表明 α -H 和 β -H 的抽提反应通道要优于其它的 H 抽提反应通道. 因此本文选择了 OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 引发的反应通道作为研究对象. OH 与 1-戊醇中的 α -H 和 β -H 发生抽提反应时先生成氢键络合物 IM1 和 IM3, 其中氢键的键长分别为 1.702 和 1.902 Å. 从键长来看, 均属于较强的氢键作用. IM1 和 IM3 的能量分别比初始反应物低 4.89 和 15.66 kJ/mol. 显然, IM3 比 IM1 的能量要低, 这是因为在 IM3 中还存在着另外一个氢键, 即 IM3 中的 O(1) 与 OH 中的 H 原子之间也存在着氢键作用, 键长为 2.258 Å. IM1 和 IM3 经过过渡态 TS1 和 TS2 分别得到中间体 IM2 和 IM4, 反应势垒分别是 1.90 和 4.67 kJ/mol. 反应物、产物、中间体以及过渡态的结构见图 1, 自由能变化见图 2.

2.2 二级反应

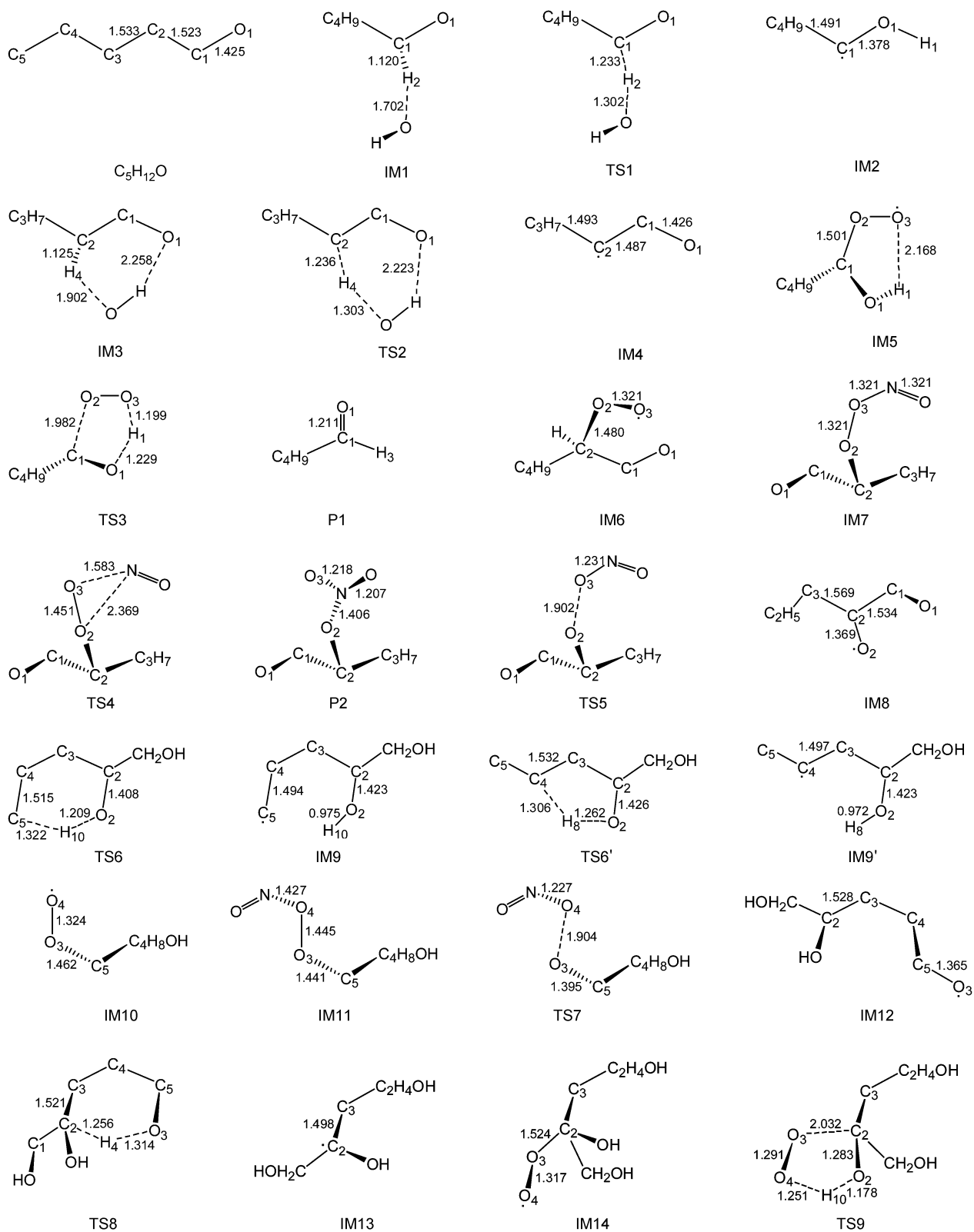
H 抽提反应中得到的 IM2 和 IM4 均是活泼的自由基, 有很高的反应活性, 能与大气中存在的 O₂/NO 分子发生反应.

2.2.1 IM2 与 O₂ 的反应

在 IM2 中, C(1) 原子由于失去一个与之相连的 H 原子, 因而外层带有一个单电子, 极易与大气中广泛存在的 O₂ 分子反应, 生成中间体 IM5. 计算结果表明 IM2 与

O₂ 分子的加成反应是无垒过程, IM5 的能量比 IM2 和 O₂ 分子的总能量低 87.26 kJ/mol. 图 1 中列出了 IM5 的结构和部分结构参数. O(3) 上单电子的存在使得 IM5 也不稳定, 经过过渡态 TS3 生成产物 P1(戊醛)和 HO₂, 反

应势垒为 35.91 kJ/mol, 并放出 90.75 kJ/mol 的热量, 说明该反应过程在大气环境条件下是容易进行的. 这与实验研究的结论是一致的^[19].



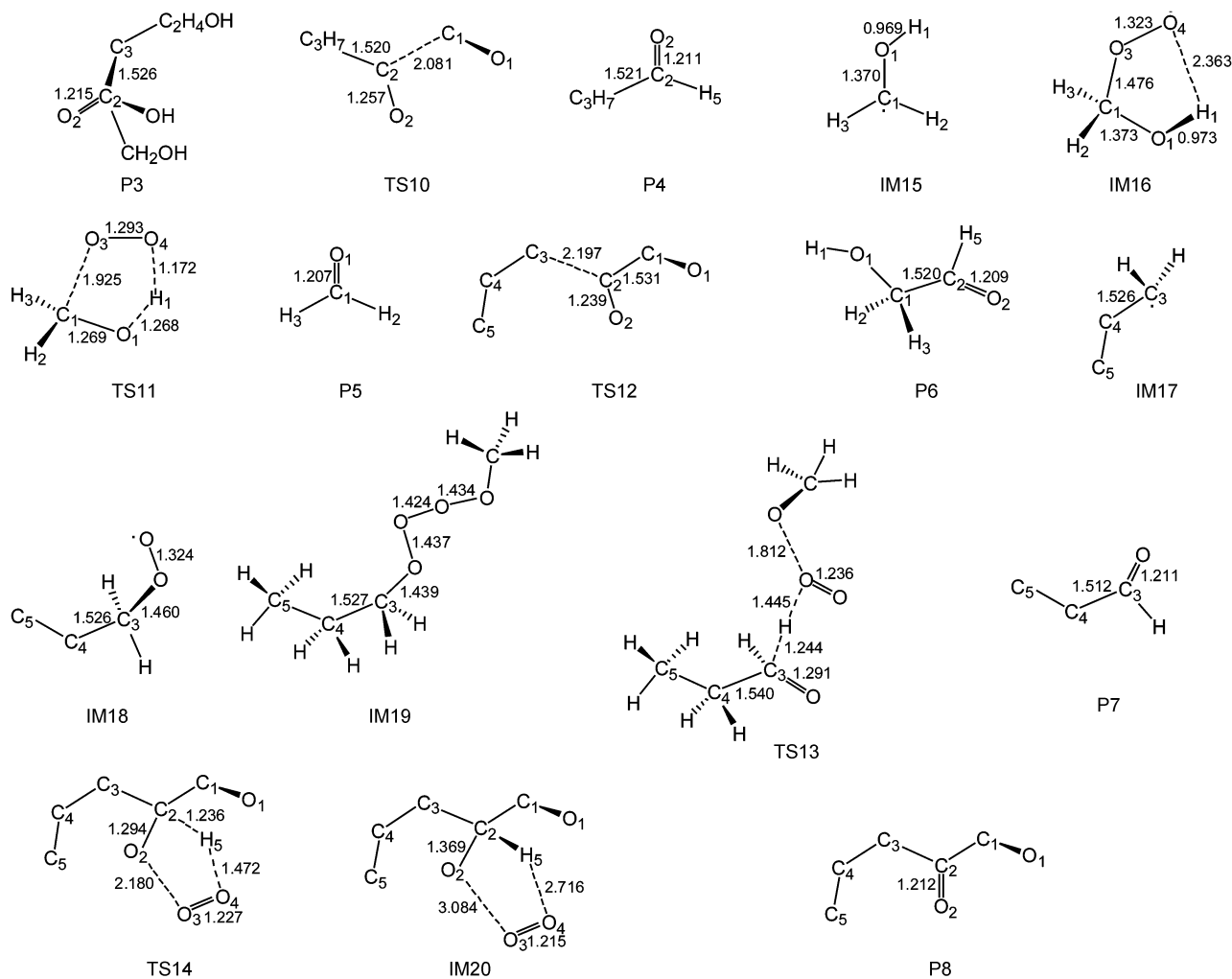


图 1 OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 引发的大气反应通道的反应物、中间体、过渡态以及产物的结构及参数(键长: Å)

Figure 1 Optimized geometries for the reactant, intermediates, transition states and products involved in the α -H and β -H abstraction reaction pathways of 1-pentanol (Bond length in Å)

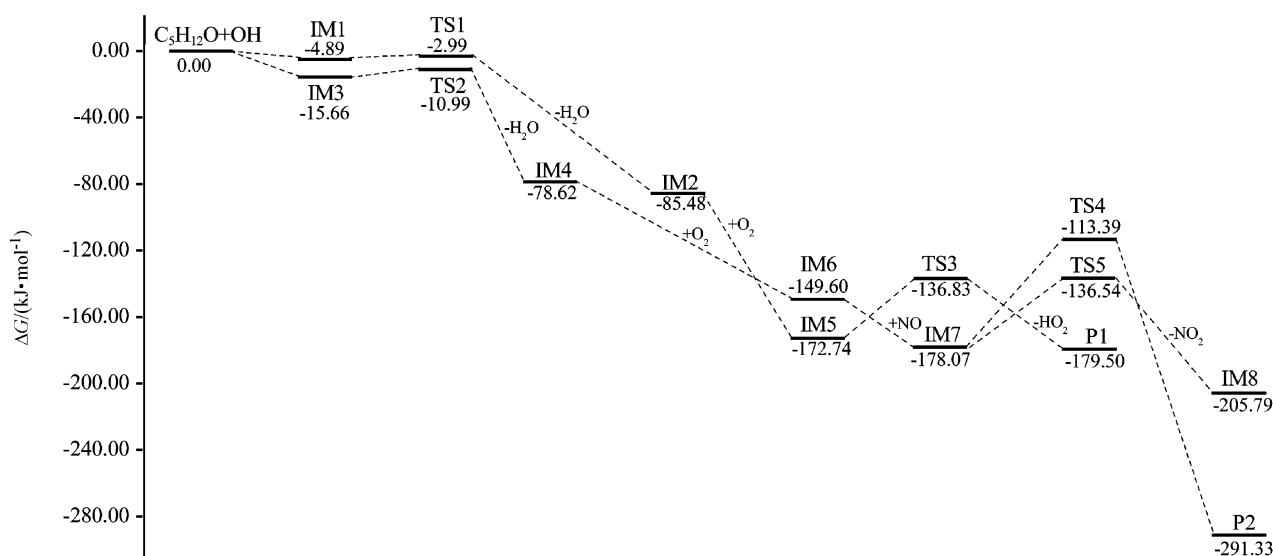


图 2 OH 抽提 1-戊醇 α -H 和 β -H 的反应及 IM2 和 IM4 与 O_2/NO 反应通道的自由能剖面图

Figure 2 Profile of the free energy surface for the reaction pathways of α -H and β -H abstractions, IM2 and IM4 in the presence of O_2/NO

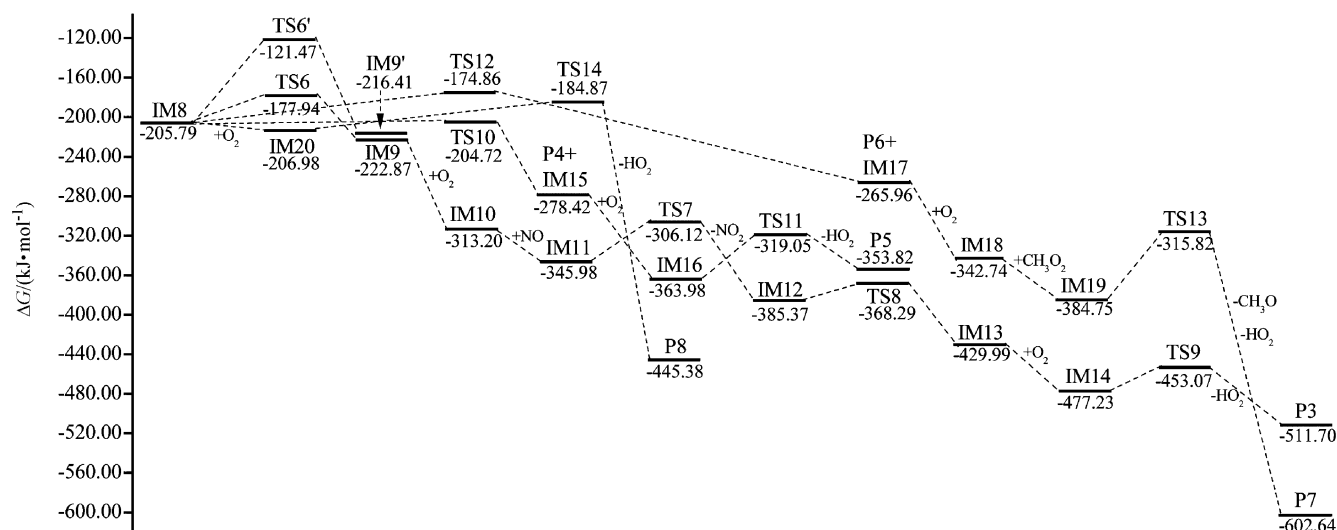


图3 IM8 的反应通道的自由能剖面图

Figure 3 Profile of the free energy surface for the reaction pathways of IM8

2.2.2 IM4 的大气反应

(1) IM4 与 O₂/NO 的反应

IM4 与 O₂ 分子经过一个无垒加成反应生成中间体 IM6, 反应焓变是 -130.08 kJ/mol. IM6 是活泼的富氧自由基, 与大气中的 NO 分子进一步反应生成 IM7. IM7 中 O(2)—O(3) 和 O(3)—N 键的键长分别是 1.450 和 1.422 Å. IM7 是不稳定的, 它在大气中有两种反应方式: 一种是经过过渡态 TS4 异构化反应生成 P2. 反应势垒为 64.68 kJ/mol, P2 是一种有机硝酸酯, 而有机硝酸酯是 SOA 的一种常见的组分; 另一种反应方式是单分子分解反应, 经过过渡态 TS5 生成中间体 IM8 和 NO₂, 反应势垒是 41.53 kJ/mol. 单分子分解反应的势垒比异构化反应的势垒低 23.05 kJ/mol, 因此单分子分解反应通道要优于异构化反应通道. 这与 Cavalli 等^[19]的实验结果是一致的. 反应通道的自由能剖面见图 2. 反应物、产物、中间体以及过渡态的结构见图 1.

(2) IM8 的大气反应

IM8 在大气中反应的方式有三种: 异构化反应、分解反应以及与 O₂ 的氧化反应^[19]. 反应物、产物、中间体以及过渡态的结构见图 1.

IM8 的异构化过程为分子内氢迁移过程. 这种氢迁移过程有两种方式: 一种是 1,5 氢迁移, 即与 C(5) 相连的 H(10) 迁移到 O(2) 上, 经过六元环过渡态 TS6 生成中间体 IM9. TS6 中 C(5)—H(10) 键断裂, O(2)—H(10) 键生成, 键的断裂与生成同时发生, C(5)—H(10) 和 O(2)—H(10) 的键长分别是 1.322 和 1.209 Å. 反应势垒为 27.85 kJ/mol. 另一种是 1,4-氢迁移, 即与 C(4) 相连的 H(8) 迁移到 O(2) 上, 经过五元环过渡态 TS6' 生成 IM9'. TS6' 中

C(4)—H(8) 键断裂, 同时 O(2)—H(8) 键生成, C(4)—H(8) 和 O(2)—H(8) 的键长分别是 1.306 和 1.262 Å. 反应势垒高达 84.32 kJ/mol, 因而该反应过程在大气环境中很难进行. 这与 Eberhard^[22]的实验及 Tim^[23]的理论研究结果是吻合的. 接下来, IM9 与 O₂/NO 发生反应, 其反应过程与 IM4 与 O₂/NO 的反应过程相似, 经过中间体 IM10、IM11 和过渡态 TS7 生成 IM12. 接下来, IM12 发生异构化反应, 即与 C(2) 相连的 H(4) 迁移到与 C(5) 相连的 O(3) 上, 经过六元环过渡态 TS8 生成 IM13. TS8 中 C(2)—H(4) 键断裂, 同时 O(3)—H(4) 键生成, C(2)—H(4) 和 O(3)—H(4) 的键长分别是 1.256 和 1.314 Å. 反应势垒是 17.08 kJ/mol. 比较异构化反应 IM8→TS6→IM9 及 IM12→TS8→IM13 的反应势垒可知仲碳上的 H 比伯碳上的 H 更容易发生迁移反应, 这与 Atkinson 和 Aschmann 的实验结果是一致的^[24,25]. IM13 与 O₂ 反应生成 IM14, 反应是无垒过程. IM14 是活泼的富氧自由基, 经过过渡态 TS9 生成产物 P3 (1,5-二羟基-2-戊酮) 和 HO₂. 具体反应过程是: 在 TS9 中, 与 O(2) 相连的 H(10) 迁移到 O(4) 上; O(2)—H(10) 和 O(4)—H(10) 的键长分别是 1.178 和 1.251 Å, O(2)—H(10) 键断裂, O(4)—H(10) 生成, 同时 C(2)—O(3) 键断裂, HO₂ 离去, 生成稳定的产物 1,5-二羟基-2-戊酮. 反应的势垒是 24.16 kJ/mol.

在 IM8 中, 有两种键断裂方式: C(1)—C(2) 键断裂和 C(2)—C(3) 键断裂. 其中 C(1)—C(2) 键的断裂生成产物 P4 (丁醛) 和 IM15. 该反应的过渡态 TS10 中 C(1)—C(2) 键的键长比 IM8 中 C(1)—C(2) 键的键长增长了 0.547 Å, 反应的势垒是 1.07 kJ/mol. P4 和 IM15 的总能量比 IM8 的能量低 72.63 kJ/mol. IM15 是活泼的自由基,

在大气中与 O_2 加成生成 IM16, 而后经过过渡态 TS11 得到产物 P5(甲醛)和 HO_2 , 反应的势垒为 44.93 kJ/mol. 该加成-消除反应 $IM15 + O_2 \rightarrow P5 + HO_2$ 的焓变为 -81.38 kJ/mol. IM8 通过 C(2)—C(3)键的断裂发生分解反应, 经过过渡态 TS12 生成产物 P6(乙醇醛)和 IM17. TS12 中 C(2)—C(3)键的键长比 IM8 中的 C(2)—C(3)键的键长增长了 0.628 Å, 反应势垒是 30.93 kJ/mol. IM17 可以与 O_2 反应生成 IM18, 接着 IM18 与甲基过氧基(CH_3O_2)发生无垒加成反应生成 IM19, IM19 不稳定经过过渡态 TS13 生成产物 P7(丙醛), 反应势垒是 68.93 kJ/mol.

IM8 能与大气中的 O_2 分子相互作用生成五元环络合物 IM20. IM20 中 O(2)—O(3)和 O(4)—H(5)的键长分别是 3.084 和 2.716 Å. IM20 的能量比反应物 IM8 和 O_2 的总能量低 1.19 kJ/mol. 接下来 IM21 经过过渡态 TS14 得到产物 P8 (1-羟基-2-戊酮)和 HO_2 , 并放出 238.36 kJ/mol 的热量. 反应势垒为 20.92 kJ/mol. TS14 中 C(2)—H(5)键和 H(5)—O(4)键的键长分别是 1.236 和 1.472 Å.

由反应的自由能剖面(图 3)及以上的分析可知, IM8 中的 C(1)—C(2)键断裂的单分子分解反应的势垒比较低, 在大气中是容易进行的; 其次是与 O_2 的氧化反应通道; C(2)—C(3)键断裂的分解反应通道、异构化反应通道相对来说势垒较高. 因而 IM8 大气反应的主要产物是丁醛.

2.3 环境意义

为了探索反应产物形成二次有机气溶胶的潜能, 我们通过计算得到了它们的偶极矩. 1-戊醇的偶极矩是 1.46 D, 而产物 P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 和 P8 的偶极矩分别为 2.88, 3.87, 4.23, 2.19, 2.41, 2.98, 2.74 和 4.05 D. 显然, 产物的偶极矩要远远大于反应物(1-戊醇)的偶极矩. 偶极矩是衡量分子极性大小的物理量, 即偶极矩越大, 分子的极性就越强. 因此, OH 抽提 1-戊醇分子中 α -H 和 β -H 引发的大气反应生成了极性更强的产物, 水溶性也随之增强, 容易自身成核、发生水合反应以及吸附在大气颗粒物的表面, 从而促进了二次有机气溶胶的形成.

3 结论

本文在 B3LYP/6-31G(d)理论水平上对 OH 抽提 1-戊醇中 α -H 和 β -H 的大气氧化反应通道进行了理论计算, 得到了驻点的构型参数, 构建了自由能剖面图. 并对 O_2 和 NO 存在下的可能的反应机理进行了详细描述. 得出了一些有价值的结论.

(1) 对于 OH 通过抽提 1-戊醇中 α -H 而引发的大气

反应通道, 反应的主要产物为 1-戊醛. 反应 $IM5 \rightarrow TS3 \rightarrow P1 + HO_2$ 的势垒为 35.91 kJ/mol 且反应过程放出热量, 因此在大气环境中是比较容易进行的.

(2) 对于 OH 通过抽提 1-戊醇中 β -H 引发的大气反应通道, 反应过程比较复杂. 其中对于中间体 IM8 的两种异构化反应过程, 1,5-氢迁移是主要的异构化反应过程, 而 1,4-氢迁移反应势垒比较高, 在大气环境中难于进行; 由 IM8 及 IM12 的异构化反应势垒可知仲碳上的 H 比伯碳上的 H 更容易发生分子内迁移反应; IM8 中 C(1)—C(2)键断裂的分解反应的势垒比较低, 仅仅 1.07 kJ/mol, 因此该反应的产物 1-丁醛为 OH 抽提 1-戊醇中 β -H 引发的大气反应通道的主要产物.

(3) 与 1-戊醇相比, 产物的极性和水溶性增强, 极易通过成核、水合以及吸附等物理化学过程形成二次有机气溶胶.

References

- Bilde, M.; Mogelberg, T. E.; Sehested, J.; Nielsen, O. J.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Japar, S. M.; Dill, M.; Orkin, V. L.; Buckley, T. J.; Huie, R. E.; Kurylo, M. J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3514.
- Li, J.-H. *Appl. Chem. Ind.* **2001**, *30*, 11 (in Chinese). (李俊辉, 应用化工, **2001**, *30*, 11.)
- Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 99.
- Teton, S.; Mellouki, A.; Le Bras, G. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 291.
- Japar, S. M.; Wallington, T. J.; Richert, J. F.; Ball, J. C. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 1257.
- Seinfeld, J. H.; Andino, J. M.; Bowman, F. M.; Frostner, H. J.; Pandis, S. *Adv. Chem. Eng.* **1994**, *19*, 325.
- Greenhill, P. G.; O'Grady, B. V. *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1775.
- Overend, R.; Paraskevopoulos, G. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1329.
- Nelson, L.; Rattigan, O.; Neavyn, R.; Sidebottom, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 1111.
- Campbell, I. M.; McLaughlin, D. F.; Handy, B. *J. Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 362.
- Fantechi, G.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Peeters, J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 589.
- Held, T. J.; Dryer, F. L. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 805.
- Grosjean, D. *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 433.
- Baxley, J. S.; Wells, J. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 745.
- Fantechi, G.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Peeters, J. *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3547.
- Rudich, Y.; Talukdar, R.; Burkholder, J. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12188.
- Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3336.
- Azad, K.; Andino, J. M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 810.

- 19 Cavalli, F.; Barnes, I.; Becker, K. H. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4111.
- 20 (a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
(b) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1989**, *94*, 5523.
- 21 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; 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.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 22 Eberhard, J.; Müller, C.; Stocker, D. W.; Kerr, J. A. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 232.
- 23 Tim, P. W. J.; James, N. S.; John, H. S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4392.
- 24 Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 99.
- 25 Atkinson, R.; Aschmann, S. M. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 528.

(A0805132 Chen, J.)