

Criegee 中间体 RCHOO ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$) 与 NO_2 反应机理及大气中 HNO_3 的形成

周丽婷, 雷小洋, 王渭娜, 陈东平, 刘峰毅, 王文亮

(陕西省大分子科学重点实验室, 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119)

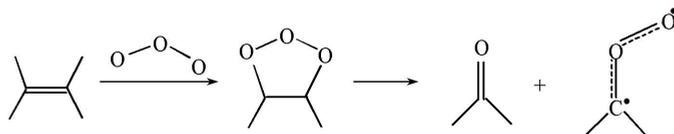
摘要 采用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 方法研究了 RCHOO ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$) + NO_2 反应的微观机理, 并讨论了甲基取代对反应活性的影响. 结果表明, 该反应存在加成-分解、氧化-氢转移和直接抽氢 3 类反应机理, 其中氧化-氢转移反应的主要产物为 $\text{RCO}+\text{HNO}_3$, 表观活化能仅为 40.51 kJ/mol, 且释放出 235.04 kJ/mol 的能量, 是反应的优势通道; 而生成 $\text{RCHO} + \text{NO}_3$ 自由基的加成-分解通道较难进行. 甲基取代使 $\alpha\text{-C}$ 电正性增大, 端氧负性增加, 这有利于加成-分解和氧化-氢转移反应的进行, 但 *syn*- CH_3CHOO 中显著的位阻因素反而使加成-分解反应活性有所降低.

关键词 Criegee 中间体; 二氧化氮; 反应机理; 反应活性

中图分类号 O643.1

文献标志码 A

Criegee 中间体主要来源于不饱和烃的臭氧化^[1]. 烯烃臭氧化反应形成一个环状的臭氧化合物 (POZ), 同时放出大量的热, 因此 POZ 极其不稳定, 迅速分解为 Criegee 中间体和羰基化合物, 形成机理如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Formation mechanism of Criegee intermediate

Criegee 中间体是大气中一些重要污染物的来源, 是引发大量次级反应的关键物质, 与有机过氧化物的产生、大气光化学烟雾以及酸雨形成等许多环境问题密切相关^[2-4]. Criegee 中间体的寿命很短 (约 10^{-9} s), 大约有 63% 的 Criegee 中间体迅速分解为分子产物 (如 CO , CO_2 , H_2 等) 和自由基 (HCO , OH 等), 生成自由基的通道对于大气化学至关重要. 其余约占 37% 的 Criegee 中间体通过与周围环境中的惰性分子碰撞失活^[5,6] 转化为稳态的 Criegee 中间体 (SCIs). SCIs 具有足够长的寿命, 如 CH_2OO 通过分子内氢转移反应生成 HCOOH ^[7], 也可以分子内异构化反应生成 OH 和 CH_2O ^[1,8]. 此外, SCIs 与大气中, 如 CO ^[9], H_2O ^[10], HO_x ^[11,12], SO_2 ^[13] 等均能发生双分子反应, 水^[14]、无机酸 HCl 和 HNO_3 ^[15] 等对 CH_2OO 的分解具有显著的催化作用. 另外, NO_2 是大气中分布广、含量高的污染物之一, 也是大气化学反应研究中重点关注的物种之一. 因此, Criegee 中间体与 NO_2 的反应在大气环境中扮演着重要的角色, 近年来受到高度关注. 如 Stone 等^[16] 和 Welz 等^[17] 分别测定了 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$ 反应的速率, Rabi 等^[18] 和 Rebecca 等^[19] 分别研究了 *syn*-/*anti*- CH_3CHOO 及 $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$ 与 NO_2 的反应. 但对于反应产物的表述并不一致, 如文献[20]直接观测到了微量 NO_3 的存在, 而文献[19]则检测到 Criegee- NO_2 加成复合物存在的信号, 并未直接观测到微量 NO_3 的存在. 另外, Rayez 等^[21] 报道在气相条件下 NO_3 可以

收稿日期: 2017-11-10. 网络出版日期: 2018-04-20.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 21473108, 21473107) 和陕西省重点科技创新团队基金 (批准号: 2013KCT-17) 资助.

联系人简介: 王文亮, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事理论与计算化学研究. E-mail: wlwang@snnu.edu.cn

与不饱和醛类反应生成 HNO₃, Gour 等^[22]也报道 NO₃ 容易与醚类反应生成 HNO₃. NO₃ 是强氧化性自由基, 其必然会引发次级连续反应, 即 NO₃ 不可能是 Criegee 中间体与 NO₂ 反应的终态产物之一. 即 CH₂OO+NO₂ 及 CH₃CHOO+NO₂ 反应体系最终产物可能是 NO₃, 也可能是 HNO₃, 这两个反应体系的微观机理及活性的差异均需要深入探索. 本文对 RCHO(R=H, CH₃)+NO₂ 反应体系采用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 双水平方法进行了计算研究, 以期从理论上解决上述问题.

1 计算方法

基于密度泛函理论(DFT)中的 M06-2X^[23]方法, 采用 cc-pVDZ 基组对 RCHO(R=H, CH₃)+NO₂ 反应中涉及到的反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型进行了全参数优化, 并在相同水平上进行了振动频率和内禀反应坐标(IRC)^[24]分析, 证实了过渡态与反应物(前中间体)或产物(后中间体)的关联性. 为了更精确地预测具有最小能垒的反应路径信息, 对各驻点能量(SPE)进一步在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 水平上进行了精修, 并进行了零点能(ZPE)校正. 所有计算均采用 Gaussian 09 程序^[25]完成.

2 结果与讨论

图 1 给出了 M06-2X/cc-pVDZ 水平上优化得到的关键物种的几何结构, 其余几何结构信息见本文支持信息图 S1. 研究表明, Criegee 中间体基态主要以单重态形式存在^[26], 因此本文仅考察双重态势能面上反应机理. 对于双重态物种, 在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 水平上计算所得的 $\langle S^2 \rangle$ 值均在 0.750~0.765 之间, 消除自旋污染后的 $\langle S^2 \rangle$ 值与无污染本征值 0.750 完全一致(见本文支持信息表 S1), 表明本文选用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 的方法研究标题反应合理可行. 另外, 优化几何结构参数与实验值非常接近, 也说明所选计算方法合理.

2.1 反应机理

CH₂OO 和 *syn-/anti*-CH₃CHOO 分别与 NO₂ 反应的通道如 Scheme 2 所示. Criegee 中间体的活性位点集中在 α -C 和端 O 原子上. 因此, Criegee 中间体与 NO₂ 的反应主要包括加成-分解(通道 R-1)、氧化-氢转移(通道 R-2)和直接抽氢(通道 R-3)3 类反应.

2.1.1 CH₂OO+NO₂ 反应机理 加成-分解反应指 NO₂ 中的 O 原子直接加成到 Criegee 中间体上活性较高的 α -C 上, 形成 C—O 键加成复合物 RC1, 再经过不同过渡态分解生成 NO₃ 自由基和 RCHO(R=CH₃, H)醛类或硝酸 HNO₃ 和 RCO(R=CH₃, H)自由基的过程(R-1).

图 2 给出了 CH₂OO+NO₂ 反应的势能面. 由图 2 可知, CH₂OO + NO₂ 首先加成生成复合物 RC1a, 放出 10.78 kJ/mol 的能量, 经过渡态 TS1a-1 转化为中间体 IM1a-1(能垒为 35.53 kJ/mol). 生成 CH₂O+NO₃ 虽然是强放热过程(-166.75 kJ/mol), 但由 IM1a-1 到 IM1a-2 异构化的基元能垒高达 112.32 kJ/mol, 因此 CH₂OO+NO₂ 通过加成生成中间体 IM1a-1 后, 后续异构化较难发生. 即使异构化为 IM1a-3, 后续过程生成 NO₃ 自由基要比生成 HNO₃ 的能垒高一些(分别对应 TS1a-4 和 TS1a-5, 基元能垒分别为 107.92 和 100.64 kJ/mol), 且生成 HNO₃ 要比生成 NO₃ 自由基多放热 68.65 kJ/mol. 因此, 可以推断 CH₂OO + NO₂ 反应通过加成-分解机理不易生成 HNO₃ 或 NO₃, 特别是 NO₃ 自由基. 这一理论结果支持了 Rayez 等^[21]和 Gour 等^[22]报道的 NO₃ 容易与醚或醚类反应生成 HNO₃ 的实验结果.

氧化-氢转移反应指 NO₂ 中的 N 原子抽取 Criegee 中间体端 O 的同时, Criegee 中间体的 α -H 或 β -H 与 NO₂ 中的 O 形成弱氢键环状复合物 PC(PC2a-1, PC2b-1 和 PC2c-1), 最后生成 HNO₃ 和 RCO 自由基的过程(R-2).

由图 2 可知, CH₂OO + NO₂ 反应生成产物 CHOO + HNO₃ 是强放热过程, 且中间过程的两个基元步骤能垒均较低, 其中速率控制步骤的能垒仅为 61.87 kJ/mol(对应于反应复合物 RC2a 经过 TS2a-1 生成产物复合物 PC2a-1), 显然 CH₂OO + NO₂ 反应经过氧化-氢转移机理生成 HNO₃ 是热力学和动力学优势通道, 因此可以推断 CH₂OO + NO₂ 通过氧化-氢转移机理容易生成 HNO₃. 这可能是大气中 HNO₃ 形成的一种可能途径.

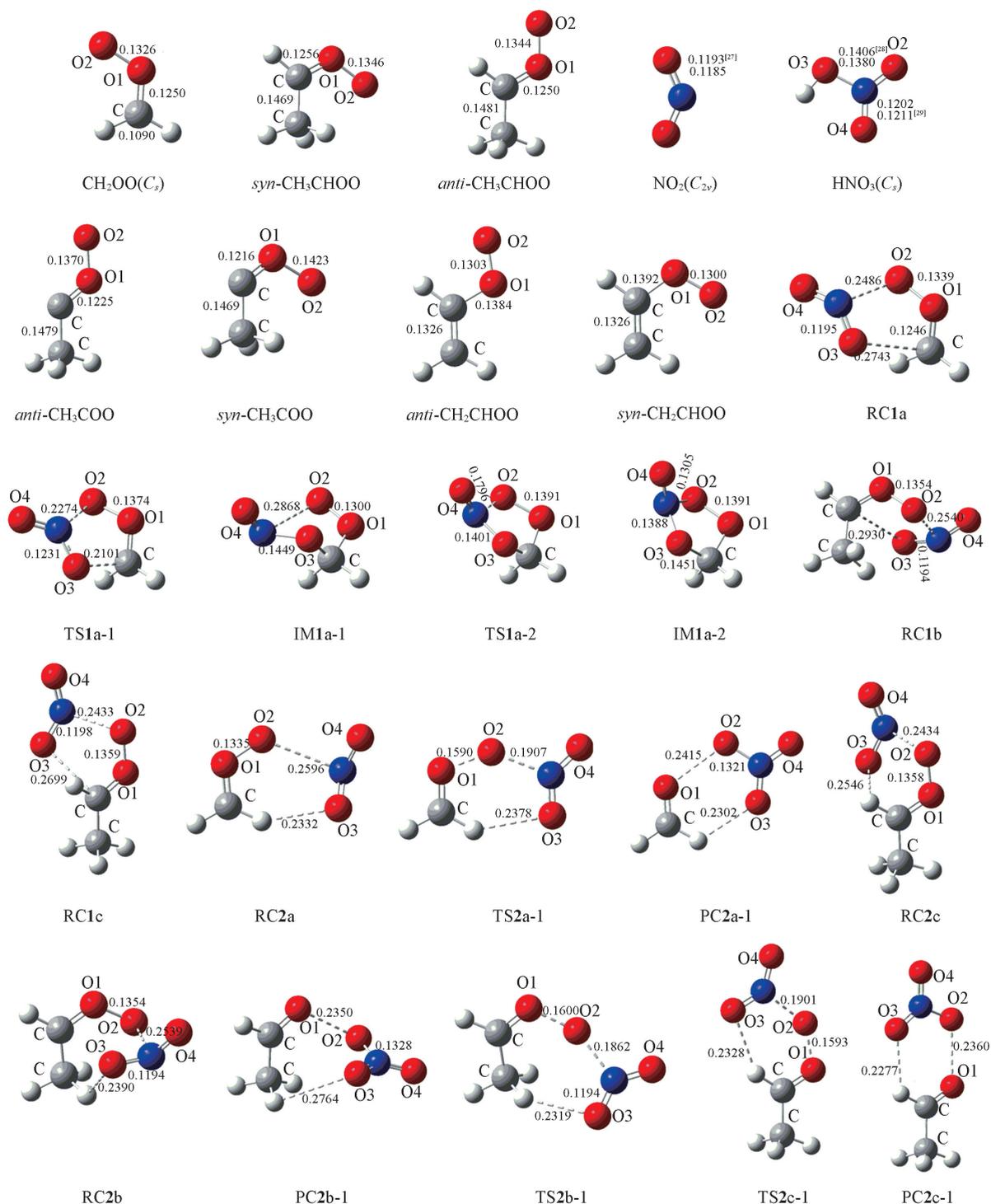


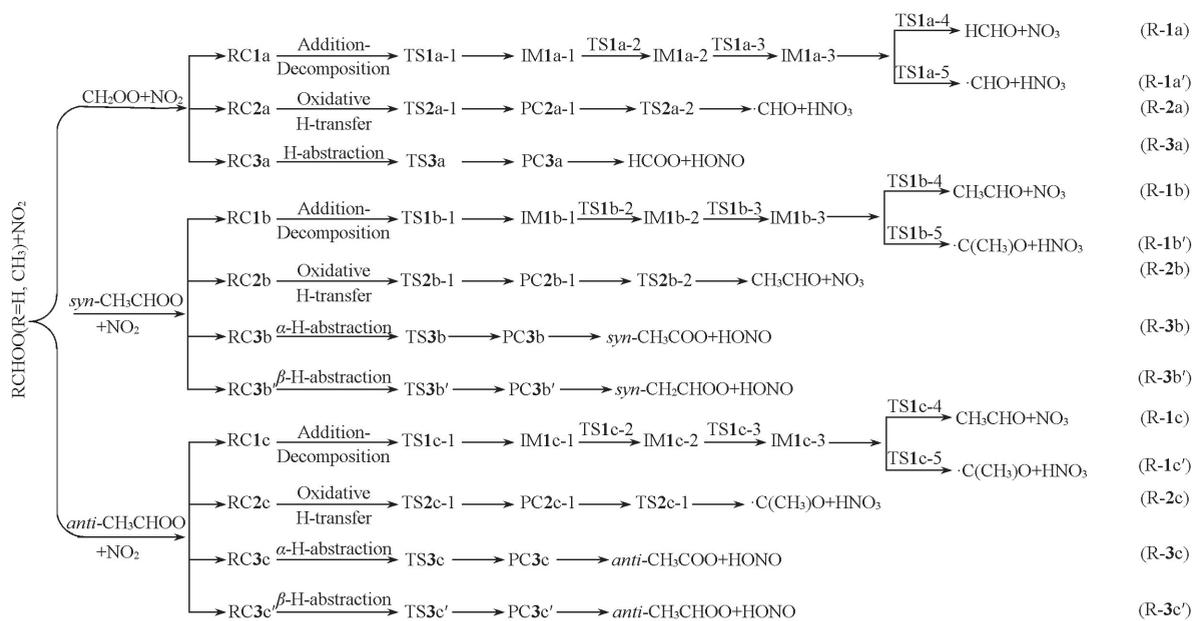
Fig.1 Optimized geometries of reactants, products, transition states and intermediate of Criegee intermediate with nitrogen dioxide reaction at the M06-2X/cc-pVDZ level

Bond distances are in nm.

直接抽氢反应指 NO_2 中的 O 抽取 Criegee 中间体中 H 生成 HNO_2 的过程 (R-3), 包括抽取 α -H (通道 R-3a, R-3b 和 R-3c) 和 β -H (通道 R-3b' 和 R-3c') 的两类通道。

由图 2 可知, $\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$ 体系中只存在抽取 α -H 通道 (R-3a), 直接抽氢生成 CHOO 与 HNO_2 是强吸热过程, 且存在很高的基元能垒 (138.84 kJ/mol), 因此从热力学与动力学因素分析判断, $\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$ 反应体系通过直接抽氢很难生成 HNO_2 。

2.1.2 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{NO}_2$ 反应机理 CH_3CHOO 存在 $\text{syn-CH}_3\text{CHOO}$ 和 $\text{anti-CH}_3\text{CHOO}$ 两种构象, 前文^[11]



Scheme 2 Possible reaction channels of Criegee intermediate with nitrogen dioxide

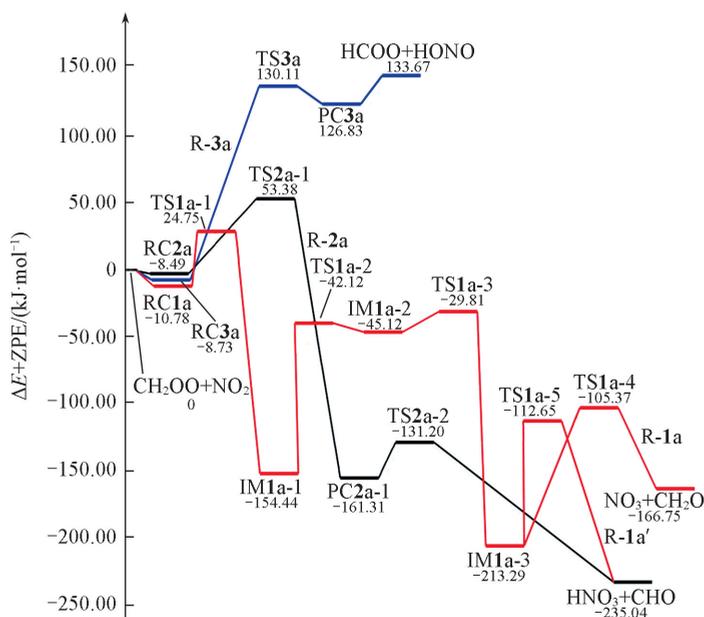


Fig.2 Potential energy surface of $\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$ at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ level

已有报道, *syn*-比 *anti*-构象能量低 14.08 kJ/mol, *syn*- CH_3CHOO 异构化为 *anti*- CH_3CHOO 的能垒高达 173.08 kJ/mol. 可以推测, 室温下 *syn*- CH_3CHOO 与 *anti*- CH_3CHOO 几乎无法相互转化, 是两个独立的物种. 图 3(A) 和 (B) 分别给出 *anti*- $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{NO}_2$ 和 *syn*- $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{NO}_2$ 反应体系的势能剖面.

加成-分解生成 HNO_3 或 NO_3 : *syn*-/*anti*- $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{NO}_2$ 的加成-分解反应微观机理与 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$ 反应类似, 差别只是形成复合物 (RC1a, RC1b, RC1c) 势阱的深浅以及能垒高低的不同. 由图 3 可知, *syn*-/*anti*- $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{NO}_2$ 生成复合物 RC1b 和 RC1c 均放出 15.00 kJ/mol 的能量, 分别经过渡态 TS1b-1 和 TS1c-1 转化为 IM1b-1 和 IM1c-1, 其对应的能垒分别为 52.13 和 31.06 kJ/mol, *syn*-复合物 RC1b 的转化能垒高于 *anti*-复合物 RC1c, 说明 *syn*- CH_3CHOO 与 NO_2 的加成-分解活性低于 *anti*-构象. 生成 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_3$ 虽然均为强放热反应, 但 IM1b-1 到 IM1b-2 和 IM1c-1 到 IM1c-2 异构化的基元能垒远高于 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$ 体系, 分别达 95.59 和 108.66 kJ/mol, 因此 *syn*-/*anti*- CH_3CHOO 与 NO_2 加成生成复合物 IM1b-1 和 IM1c-1 后, 后续的异构化-分解较难发生. 对比图 3(A) 和 (B) 可以发现, 如果在某些

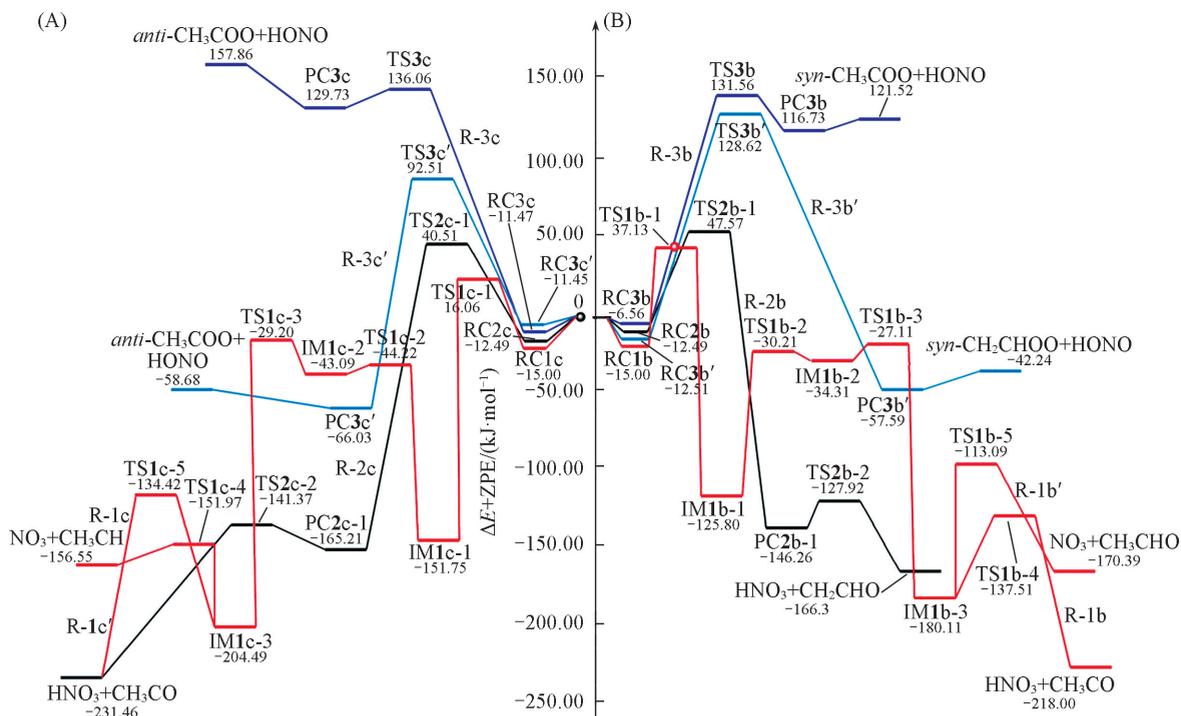


Fig.3 Potential energy surface of the *anti*-CH₃CHOO+NO₂ (A) and *syn*-CH₃CHOO+NO₂ (B) at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ level

特定环境下促使中间体 IM1b-3 和 IM1c-3 生成, 则两者后续反应的机理显著不同. IM1c-3 分解生成 HNO₃+CH₃CO 为优势通道, 而 IM1c-3 则易于分解生成 NO₃+CH₃CHO. 因此, 可以推断, 在 *syn*-/*anti*-CH₃CHOO + NO₂ 通过加成-分解机理不易生成 HNO₃ 或 NO₃.

氧化-氢转移生成 HNO₃: 由图 3 可知, *syn*-/*anti*-CH₃CHOO+NO₂ 的氧化-氢转移反应微观机理与 CH₂OO+NO₂ 的类似, 只是 *syn*-CH₃CHOO+NO₂ 体系中为 β-H 转移, 而 *anti*-CH₃CHOO+NO₂ 体系中为 α-H 转移, 且 *syn*-CH₃CHOO+NO₂ 体系的基元能垒 (60.06 kJ/mol) 稍高于 *anti*-CH₃CHOO+NO₂ 体系中速控步骤的基元能垒 (53.00 kJ/mol). 与 CH₂OO+NO₂ 氧化-氢转移反应相同, *syn*-/*anti*-CH₃CHOO+NO₂ 氧化-氢转移反应也为强放热过程, 且上述基元步骤能垒均较低. 因此, CH₃CHOO+NO₂ 反应经过氧化-氢转移机理生成 HNO₃ 是热力学和动力学优势通道, 由此可推断 CH₃CHOO + NO₂ 反应体系中通过氧化-氢转移容易生成 HNO₃.

直接抽氢生成 HNO₂: 由图 3 可知, CH₃CHOO+NO₂ 反应的 α-H 抽取通道 (R-3b, R-3c) 与 CH₂OO+NO₂ 反应体系类似, 均为高能垒和强吸热难以发生的反应过程. 但对于 β-H 抽取过程, 则为温和的放热过程, *syn*-/*anti*-CH₃CHOO+NO₂ 生成 CH₂CHOO+HNO₂ 分别放热 42.24 和 58.68 kJ/mol. 抽取 α-H 与 β-H 在热效应上的显著差异是因为抽 α-H 形成产物 CH₃COO 与抽 β-H 产物 CH₂CHOO 的结构不同所致. 由图 1 可知, 在 α-抽氢产物 *anti*-CH₃COO 中, 其 C—C 键长为 0.147 nm, 远大于 C=C 键长, C—O 键长为 0.1225 nm, 接近 C=O 双键键长. 因此甲基几乎不参与共轭, 不成对电子主要定域在 α-C 上. 在 β-抽氢产物 *anti*-CH₂CHOO 中, C—C 键长缩短为 0.1326 nm, 是典型的 C=C 双键, C—O 键长则拉长到 0.1384 nm. 显然, C—C 与 C—O 趋于均匀化, 表明 CH₂CHOO 中电子具有较大的离域范围, 稳定性增大. 所以 β-抽氢产物 CH₂CHOO 的稳定性显著高于 α-抽氢产物 CH₃COO. *syn*-CH₃CHOO 的抽氢产物也具有类似性质. 另外, 抽取 β-H 的能垒也低于抽取 α-H 的能垒, 且抽取 *anti*-CH₃CHOO 的 β-H 的能垒降低更为显著.

2.2 甲基取代对加成-分解及氧化-氢转移反应活性的影响

因为 RCHO (R=H, CH₃) + NO₂ 反应中直接抽氢反应能垒很高, 难以发生, 故主要分析甲基取代对加成-分解及氧化-氢转移反应活性的影响.

加成-分解反应中 NO₂ 中的 O 首先直接加成到 Criegee 中间体上活性较高的 α -C 上, 氧化-氢转移反应中 NO₂ 中的 N 原子抽取 Criegee 中间体端位 O 的同时, NO₂ 中 O 与 α -H 或 β -H 与形成弱氢键环状复合物. 因此, 活性差异主要决定于两个因素: (1) 反应位点上的电荷密度, CH₂OO + NO₂ 与 CH₃CHO + NO₂ 加成-分解反应活性差异主要源自于 Criegee 中间体中 α -C, 氧化-氢转移反应活性差异主要源自于 Criegee 中间体端 O 及 NO₂ 中 O 与 α -H 或 β -H 与形成弱氢键强度的差异; (2) *syn*-/*anti*-构象的空间位阻效应的大小.

由表 1 可知, CH₂OO 中间体中的 C 原子所带正电荷为 0.341 e, 端 O 所带电荷为 -0.545 e. 甲基取代后, *syn*-/*anti*-CH₃CHO 中的 α -C 上正电荷均为 0.534 e, 端 O 电荷分别为 -0.555 e 和 -0.553 e. NO₂ 中 N 与 O 的电荷分别为 0.650 e 和 -0.325 e. 显然, 甲基取代后有利于 NO₂ 中负电荷 O 加到正电荷的 α -C 上, 即仅从电荷分布考虑, 取代可使 Criegee 中间体的加成-分解反应活性提高. 对于 N 原子抽取 Criegee 中间体端 O 的氧化-氢转移反应, 正电荷的 N 更易于抽取负电荷较大的端 O, 也可得出甲基取代可使 Criegee 中间体的氧化-氢转移反应活性提高的结论.

Table 1 Electric charge of NBO for reaction at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level

Species	Charge/e						
	β -C	α -C	O1	O2	N	O3	O4
NO ₂	—	—	—	—	0.650	-0.325	-0.325
CH ₂ OO	—	0.341	-0.017	-0.545	—	—	—
<i>syn</i> -CH ₃ CHO	-0.660	0.534	-0.184	-0.555	—	—	—
<i>anti</i> -CH ₃ CHO	-0.624	0.534	-0.186	-0.553	—	—	—

位阻效应的大小与构象有关, 也与反应的活性位点有关. 显然对于 NO₂ 中的 O 加到 Criegee 中间体 α -C 上的加成-分解反应, 其位阻效应是重要因素. 由于 *syn*-CH₃CHO 中间体中存在类环状的结构使其空间位阻明显增大, 能垒升高, 反应活性降低. 所以综合考虑电荷与位阻两方面的因素, 甲基取代使 *anti*-CH₃CHO 的加成-分解反应活性增大, *syn*-构象活性反而降低. 对于 NO₂ 中的 N 原子抽取 Criegee 中间体端 O 的氧化-氢转移反应, 其位阻效应并不明显, 反应活性主要取决于电荷分布, 因此取代使氧化-氢转移反应的活性增大, 只是 *anti*-构象的活性更大一些. 这与势能面图中从复合物 RC 到中间体 IM1(或 PC2)的基元能垒高低顺序一致, 该结论与 Thompson 等^[30]研究发现 15 种不同取代的 Criegee 中间体氧化 CO 生成 CO₂ 得出的取代基空间位阻效应导致 *anti*-CH₃CHO 构象活性大于 *syn*-CH₃CHO 的结论相吻合.

2.3 大气化学过程

上述反应机理研究表明, RCHO(R=H, CH₃) + NO₂ 反应可以生成 HNO₃(通过氧化-氢转移机理)和少量的 NO₃(通过加成-分解机理). 大气中 NO₃ 自由基在白昼的浓度约为 $1.2 \times 10^5 \sim 7.5 \times 10^6$ molecules/cm³, 但在夜间其浓度高达 $5 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ molecules/cm³[31,32]. NO₃ 自由基为夜间大气中的重要氧化剂, 可以参与众多反应. 如 NO₃ 可能与碳氢化合物通过一系列反应生成含氮类有机化合物和二次有机气溶胶, 也可与烷烃^[33]、卤代烷烃^[34]、石油醚及衍生物等反应生成相应的有机自由基和 HNO₃, 这也间接说明 RCHO(R=H, CH₃) + NO₂ 反应最终产物不可能是 NO₃. HNO₃ 与大气中的硝酸根离子以及水分子形成团簇^[35], 也可以自身形成硝酸团簇^[36], 成为无机类硝酸盐气溶胶的主要来源. HNO₃ 还可以与大气中的 NH₃ 形成 NH₄NO₃ 气溶胶以及硝酸盐-硫酸盐复合的气溶胶^[37,38].

3 结 论

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 水平上研究了 RCHO(R=H, CH₃) + NO₂ 反应的微观机理以及甲基取代对反应活性的影响. 结果表明, 该反应存在加成-分解、氧化-氢转移和直接抽氢 3 类反应机理, 其中氧化-氢转移为主通道, 最终主要产物为 RCO(R=H, CH₃) 自由基和 HNO₃. RCHO(R=H, CH₃) 的反应活性主要取决于反应位点的电荷密度与位阻效应. 甲基取代提高了 α -C 电正性, 使 *anti*-CH₃CHO 加成-分解反应活性增大; 而突出的位阻效应使 *syn*-CH₃CHO 加成-分解反应活性反而降低; 甲基取代增大了端 O 负性, 使 *syn*-/*anti*-CH₃CHO 的氧化-氢转移反应的活性有所增大, 而

anti-构象更显著一些.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170723>.

参 考 文 献

- [1] Johnson D., Marston G., *Chem. Soci. Rev.*, **2008**, 37(4), 699—716
- [2] Mcelroy M. B., Salawitch R. J., Wofsy S. C., Logan J. A., *Nature*, **1986**, 321(6072), 759—762
- [3] Mcconnell J. C., Henderson G. S., Barrie L., Bottenheim J., Niki H., Langford C. H., Templeton E. M. J., *Nature*, **1992**, 355(6356), 150—152
- [4] Fan S. M., Jacob D. J., *Nature*, **1992**, 359(6395), 522—524
- [5] Mihelcic D., Heitlinger M., Kley D., Müssgen P., Volz-Thomas A., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 301(5), 559—564
- [6] Neeb P., Osamu Horie A., Moortgat G. K., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102(34), 6778—6785
- [7] Zachary J., Buras R. M. I. E., William H. G., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, (5), 2224—2228
- [8] Li H., Kidwell N. M., Wang X., Bowman J. M., Lester M. I., *J. Chem. Phys.*, **2016**, 145(10), 104307
- [9] Liu Y., Bayes K. D., Sander S. P., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(4), 741—747
- [10] Ryzhkov A. B., Ariya P. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6(21), 5042—5050
- [11] Gao Z. F., Wang W. N., Ma Q., Liu F. Y., Wang W. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(3), 513—520(高志芳, 王渭娜, 马倩, 刘峰毅, 王文亮. 高等学校化学学报, **2016**, 37(3), 513—520)
- [12] Lee S., Kamens R. M., *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(36), 6822—6832
- [13] Pierce J. R., Evans M. J., Scott C. E., Andrea S. D., Farmer D. K., Swietlicki E., Spracklen D. V., *Atmos. Chem. Phys.*, **2013**, 13(6), 3163—3176
- [14] Chen L., Wang W., Wang W., Liu Y., Liu F., Liu N., Wang B., *Theor. Chem. Acc.*, **2016**, 135, 131
- [15] Elizabeth S., Foreman K. M. K., Craig M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 10419—10422
- [16] Stone D., Blitz M., Daubney L., Howes N. U., Seakins P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16(3), 1139—1149
- [17] Welz O., Savee J. D., Osborn D. L., Vasu S. S., Percival C. J., Shallcross D. E., Taatjes C. A., *Science*, **2012**, 335(6065), 204—207
- [18] Rabi C. P., Welz O., Savee J. D., Eskola A. J., Lee P. E., Blacker L., Hill H. R., Ashcroft M., Khan M. A. H., Guy C. L. J., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, 4—15
- [19] Rebecca L., Caravan M., Anwar H., Rotavera K. B., Papajak E., Antonov I. O., Chen M. W., Kendrew A., Chao W., David L. O., Lin J. J. M., Percival C. J., Dudley E., Shallcross, Taatjes C. A., *Faraday Discuss.*, **2017**, 200, 313—330
- [20] Ouyang B., McLeod M. W., Jones R. L., Bloss W. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15(40), 17070—11075
- [21] Rayez M. T., Rayez J. C., Kerdouci J., Picquet Varrault B., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(28), 5149—5155
- [22] Gour N. K., Sarma P. J., Mishra B. K., Deka R. C., *Comput. Theor. Chem.*, **2017**, 1110, 1—7
- [23] Zhao Y., Truhlar D. G., *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120(1), 215—241
- [24] Fukui K., *The Path of Chemical Reactions—The IRC Approach*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **1981**, 471—476
- [25] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N. J., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [26] Miliordos E., Xantheas S. S., *Angew. Chem.*, **2016**, 55(3), 1015—1019
- [27] Islampour R., Khavanizadeh A., Miralinaghi M., *J. Mol. Spectrosc.*, **2013**, 286(1), 30—45
- [28] Kawaguchi K., Narahara T., Fujimori R., Tang J., Ishiwata T., *J. Mol. Spectrosc.*, **2017**, 334, 10—21
- [29] Craddock M. B., Brauer C. S., Leopold K. R., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112(3), 488—496
- [30] Kumar M., Busch D. H., Subramanian B., Thompson W. H., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(10), 1887—1894
- [31] Atkinson R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1991**, 20(3), 459—507
- [32] Osthoff H. D., Sommariva R., Baynard T., Pettersson A., Williams E. J., Lerner B. M., Roberts J. M., Stark H., Goldan P. D., Kuster W. C., *J. Geophys. Res.*, **2006**, 111(D23), S14
- [33] Nguyen T. L., Park J., Lee K., Song K., Barker J. R., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(19), 4894—4901

- [34] Bai F. Y., Wang X., Sun Y. Q., Pan X. M., *RSC Adv.*, **2015**, 5(107), 88087—88095
- [35] Heine N., Yacovitch T. I., Schubert F., Brieger C., Neumark D. M., Asmis K. R., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(35), 7613—7622
- [36] Ling J., Ding X., Li Z., Yang J., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121(3), 661—668
- [37] Allen H. M., Draper D. C., Ayres B. R., Ault A., Bondy A., Takahama S., Modini R. L., Baumann K., Edgerton E., Knote C., Laskin A., Wang B., Fry J. L., *Atmos. Chem. Phys.*, **2015**, 15(18), 10669—10685
- [38] Trueblood J. V., Estillore A. D., Lee C., Dowling J. A., Prather K. A., Grassian V. H., *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120(32), 6444—6450

Reaction Mechanism of Criegee Intermediate RCHOO(R=H, CH₃) with Nitrogen Dioxide and Formation of HNO₃ in the Atmosphere[†]

ZHOU Liting, LEI Xiaoyang, WANG Weina, CHEN Dongping, LIU Fengyi, WANG Wenliang*
(Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract The mechanism of RCHOO(R=H, CH₃)+NO₂ reaction was studied at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ level. The influence of the methyl substitution on the reactivity was discussed. The results show that the reaction could take place through three channels addition-decomposition, oxidative H-transfer and hydrogen abstraction. Therein, the oxidative H-transfer reaction, which mainly produces the RCO+HNO₃, is the favorable pathway. The apparent activation energy and release energy of the oxidative H-transfer reaction are 40.51 and 235.04 kJ/mol, respectively. Moreover, the methyl substituent will lead to the increase of the electropositivity on α -C and decrease of the electronegativity on terminal O, which is advantageous to proceed the addition-decomposition and oxidation-hydrogen transfer reaction. However, the reactivity of the addition-decomposition reaction reduced because of the prominent steric effect in *syn*-CH₃CHOO.

Keywords Criegee intermediate; Nitrogen dioxide; Reaction mechanism; Reaction activity

(Ed.: Y, Z, S)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21473108, 21473107) and the Project of Innovative Team of Key Science and Technology of Shaanxi Province, China(No.2013KCT-17).