[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201609142

www.whxb.pku.edu.cn

Criegee 中间体 CH_3CHOO 与 H_2O 反应机理及酸催化效应

高志芳 周丽婷 王渭娜 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)//B3LYP/6-311+G(d,p) 方法研究了 H_2O 及甲酸等 6 种有机酸对 CH_3CHOO 与 H_2O 加成反应的催化作用。结果表明, 非催化反应存在双质子迁移和加成反应 2 条通道, 其中加成反应为优势通道。其加成机理为 H_2O 中 OH 加到 CH_3CHOO 的 $\alpha\text{-C}$ 上, 同时 H_2O 中另一个 H 迁移到 CH_3CHOO 的端 O 上。催化剂 H_2O 及有机酸以氢键复合物的形式参与反应促进了 H 质子转移, 可降低基元反应能垒和表观活化能, 且催化效应与有机酸的强度成正比。例如, 当分别用 H_2O ($\text{p}K_{\text{a}} = 15.7$)、甲酸($\text{p}K_{\text{a}} = 3.75$)和草酸($\text{p}K_{\text{a}} = 1.23$)催化时, 生成 *syn*-HAHP 的基元反应能垒由非催化的 $69.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 分别降至 40.78、18.88 和 $10.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。非催化反应具有正的表观活化能, 而所有催化反应则均具有负的表观活化能。

关键词: Criegee 中间体; CH_3CHOO ; 酸催化; 加成反应

中图分类号: O643.1

Reaction Mechanism of Criegee Intermediate CH_3CHOO with H_2O and the Acid Catalytic Effect

GAO Zhi-Fang ZHOU Li-Ting WANG Wei-Na LIU Feng-Yi WANG Wen-Liang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, Xi'an 710119, P. R. China)

Abstract: The catalytic effect of H_2O and six kinds of organic acids (e.g., formic acid) on the reaction of CH_3CHOO with H_2O is studied at the CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(d,p) level. The results reveal that two possible channels exist as the double proton transfer and addition, of which the latter dominates for the non-catalytic reactions. For the additions, the OH of water is added to the $\alpha\text{-C}$ of CH_3CHOO , and the H atoms migrate to the end oxygen atoms. Catalysts such as H_2O and organic acid can form a hydrogen-bonded complex with CH_3CHOO , which promotes the H transfer and thus significantly reduces the elementary reaction energy barrier and apparent activation energy when compared with that of the non-catalytic reaction. The catalytic effect is proportional to the strength of the organic acids. For example, for the formation of *syn*-HAHP catalyzed by H_2O ($\text{p}K_{\text{a}} = 15.7$), formic acid ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.75$) and oxalic acid ($\text{p}K_{\text{a}} = 1.23$), the energy barrier is reduced from 69.12 to 40.78, 18.88 and $10.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. In addition, the non-catalytic reaction has a positive activation energy, whereas the catalytic reactions have a negative apparent activation energy.

Key Words: Criegee intermediate; CH_3CHOO ; Acid catalysis; Addition reaction

Received: July 18, 2016; Revised: September 13, 2016; Published online: September 14, 2016.

*Corresponding author. Email: wllwang@snnu.edu.cn; Tel: +86-29-81530815.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21473108, 21473107), Fundamental Research Funds for Shaanxi Innovative Team of Key Science and Technology, China (2013KCT-17), and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (JK201601005).

国家自然科学基金(21473108, 21473107), 陕西省重点科技创新团队基金(2013KCT-17)和中央高校基本科研业务费专项资金(JK201601005)资助项目

1 引言

烯烃的臭氧化反应生成 Criegee 中间体反应机理如示意图 1 上部框图所示, O_3 两端的氧首先协同加到烯烃双键碳上, 形成初级臭氧化物(POZ), 接着发生 $\text{C}=\text{C}$ 键断裂分解形成羰基化合物和 Criegee 中间体 CI s¹。CI 是高反应活性物种, 可与大气中的 HCHO 、 CO 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 H_2O 、 OH 等发生反应²⁻⁴。由于水是大气中分布最广、浓度最高的气体组分之一, 因此 CI 与水的反应是大气中最为重要的反应之一, 可引发羟基烷基取代的氢过氧化物、有机酸、羰基化合物和 H_2O_2 ⁵⁻⁷ 等生成(示意图 1 下部框图所示), 这些物种对酸雨及气溶胶形成等大气环境问题具有重要影响。因此, Criegee 中间体与水的反应格外受到关注。日常生活和工业排放产生的短链烯烃(≤ 4 个 C)是大气的主要污染物之一⁸, 与 O_3 反应生成活性较高的 Criegee 中间体 R_2COO (如 CH_3CHOO)。 CH_3CHOO 与 H_2O 反应的机理为 H_2O 中的 OH 加成到 $\alpha\text{-C}$ 上, 同时 H_2O 的另一个 H 迁移到 CH_3CHOO 的端氧上, 生成一个羟基取代的氢过氧化物 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{OOH})$ (α -hydroxyalkyl hydroperoxide, HAHP)^{9,10}。Monod 等¹¹ 从实验上观察到酸雨中羟基取代的氢过氧化物浓度较高, 并推测其主要是来源于 CI 与 H_2O 的反

应。这类羟基取代的氢过氧化物在大气条件下不稳定, 既可以参与二次有机气溶胶的形成, 也可以分解生成甲酸、醛、酮、羟基和过氧化氢¹¹⁻¹⁶。文献¹⁷⁻²¹报道 H_2O 及甲酸等能够有效地降低一些水解反应体系反应能垒, 促使二次有机气溶胶的形成, 且甲酸的催化效果比 H_2O 催化更为显著。遗憾的是关于有机酸对 Criegee 中间体 CH_3CHOO 与 H_2O 反应是否有催化作用、酸性强弱与催化效应间的关系、有机酸的参与方式等问题目前还未见文献详细报道。因此本文采用 CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(d,p) 方法对标题反应的机理及酸催化效应等问题进行了详细研究, 以期回答上述问题。

2 计算方法

最新文献报道, *syn*- CH_3CHOO 与 *anti*- CH_3CHOO 构象的基态电子结构主要为闭壳层单重态特征^{22,23}, 本文计算中所涉及的其它物种也均为单重态, 波函数的自旋污染问题可以忽略。另外, 我们前文选用 B3LYP/6-311+G(d,p) 方法优化获得了合理的几何构型³。因此本文仍选用 B3LYP/6-311+G(d,p) 方法对反应通道上的各个驻点(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, 并进行内禀反应坐标(IRC)分析, 以证

示意图 1 烯烃臭氧分解形成羰基化合物及其后续与 H_2O 反应机理示意图

Scheme 1 Diagram of reaction mechanism for ozonolysis of alkenes forming carbonyl compound and the subsequent reaction with H_2O

实反应物、中间体、过渡态、产物的相关性,通过振动频率分析确认各驻点构型为势能面上的极值点。为了更加合理地预测反应路径能量信息,采用CCSD(T)/6-311+G(*d,p*)方法对所有驻点进行了单点能计算,得到各反应通道中物种的能量信息与反应能垒。所有计算基于 Gaussian 09 程序²⁴完成。

3 结果与讨论

3.1 Criegee 中间体 CH_3CHOO 与 H_2O 反应机理

虽然 CH_3CHOO 与 H_2O 的反应机理以及单个水分子对主通道的催化作用已有文献^{17,25}报道,但为了与本文所研究的6种有机酸催化效应比较,图1仍然绘出了 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 所有反应通道(加成和双质子迁移反应)的势能面,详细的能量信息、 T_1 检验值及有机酸的 pK_a 值等列在表 S1 (Supporting Information) 中。表 S1 中 T_1 检验值均远小于 0.044, 在此表明本文选用 CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*) 方法是合理的^{26,27}。从图1看出, CH_3CHOO 与 H_2O 发生加成反应生成 *syn*-HAHP(图1右)及 *anti*-HAHP(图1左)为优势通道。形成中间体 RC1-s 和 RC2-a 放出约 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,经过渡态(TS2-s 和 TS2-a)生成产物对应基元反应能垒分别为 69.12 和 $43.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献¹⁷采用 CCSD(T)//6-311+G(2*d*,2*p*) 计算形成中间体放出 31.38 和 $36.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量以及基元反应能垒分别为 60.67 和 $39.33 \text{ kJ} \cdot$

mol^{-1} 的结论基本一致。

从反应中间体 RC1-s 和 RC1-a 出发,分别经过渡态 TS1-s 和 TS1-a,分别生成了产物 $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 。这是一个双质子迁移过程,即 RC1-s 中 β -C 上的 H9 迁移到 H_2O 中 O4 上的同时, H_2O 上的 H5 也迁移到端 O3 上。从能量数据看出,双质子迁移过程的能垒高于加成反应通道,且放出的能量也少于加成反应通道,并不是优势反应通道,因此本文只讨论有机酸对加成反应通道的催化作用。

3.2 H_2O 催化加成生成 HAHP 机理

在催化加成通道中,包括催化剂在内是三分子反应。事实上三分子同时碰撞直接反应的几率很小,目前多数文献按先形成双分子复合物再与第三个分子进行反应的方式处理²⁸⁻³⁰。反应物与催化剂形成反应复合物有两种结合方式:一是反应物之一 H_2O 与催化剂 CA 先形成复合物 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{CA}$,然后再与 CH_3CHOO 形成三分子复合物 $\text{CH}_3\text{CHOO} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{CA}$;二是先形成 $\text{CH}_3\text{CHOO} \cdots \text{H}_2\text{O}$ 再与 CA 形成 $\text{CH}_3\text{CHOO} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{CA}$ 。图2示出 H_2O 对 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 主通道催化反应势能面及相应驻点物种的几何构型。从结构图看出,反应物 H_2O 中 OH 上的 O 端加到 Criegee 中间体的 α -C 上,另一个 H 迁移到催化剂 H_2O 中的 O 上,同时催化剂 H_2O 上的 H 迁移到 Criegee 中间体端位 O 上,释放出约 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量。显然催化剂 H_2O 以氢

图1 CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 反应势能剖面

Fig.1 Potential energy surface of $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ reaction at the CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*) level
energy in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; *anti*:- *anti*- CH_3CHOO , *syn*:- *syn*- CH_3CHOO

图2 CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上水催化 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 加成反应势能剖面

Fig.2 Potential energy surface of the addition reaction for $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ assisted by water at the CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*) level
energy in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, bond distance in nm, angle in degree

键复合物的形式参与反应,起到传递质子的作用,降低了基元反应能垒和表观活化能。水催化下 *syn*-和 *anti*-与 H_2O 反应的基元反应能垒分别是 40.78 和 $31.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与文献¹⁷采用 CCSD(T)//6-311+G(2*d*,2*p*)方法计算所得 39.33 和 $30.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的报道值吻合。与裸反应相比,水分子可使 *syn*-和 *anti*-加成反应的基元反应能垒分别降低了 28.34 和 $12.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这与文献¹⁷⁻²¹报道 H_2O 能有效降低一些水解反应能垒的结论一致。因此,大气中 H_2O 的存在会加速 Criegee 中间体 CH_3CHOO 生成羟基取代的氢过氧化物 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{OOH})$ (HAHP),进而促使二次有机气溶胶形成。

3.3 甲酸催化加成生成 HAHP 机理

甲酸 HCOOH 催化 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 反应机理仍然是反应物 H_2O 中的 OH 加成到 α -C 上, H 迁移到 HCOOH 的羰基 C=O 氧原子上,同时 HCOOH 的 OH 上的 H 迁移到 Criegee 中间体的端位氧原子上,生成 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{OOH})\text{H}$ (HAHP)。催化剂 HCOOH 作为桥梁传递质子,促进了 H 迁移。从图 3 看出, HCOOH 催化时,复合物的形成有 3 种方式:一是先形成复合物 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCOOH}$ 再与 CH_3CHOO 反应,二是先形成复合物 $\text{CH}_3\text{CHOO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 再与 HCOOH 反应,三是先形成复合物 $\text{CH}_3\text{CHOO}\cdots\text{HCOOH}$ 再与 H_2O 反应。但不论复合物形成次序如何,最终均形成十元环结构的 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCOOH}\cdots\text{CH}_3\text{CHOO}$ (*syn*-/*anti*-) 三分子复合物 RC4-s 和 RC4-

a, 分别释放 95.03 和 $101.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量,远远大于 H_2O 水催化体系,说明甲酸 HCOOH 催化体系中氢键作用更强,复合物更稳定。复合物 RC4-s 与 RC4-a 经过过渡态 TS4-s 与 TS4-a, 分别越过 18.88 与 $12.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒生成产物 HAHP 和 HCOOH 。与 H_2O 催化相比, HCOOH 催化反应能垒更低。这是因为 HCOOH 催化形成复合物和过渡态中的氢键 $\text{O}\cdots\text{H}$ 及 $\text{C1}\cdots\text{O4}$ 相互作用强于 H_2O 催化体系。从图 4 所示的有关过渡态结构中也可看出,在 H_2O 催化 *syn*- + H_2O 过渡态 TS3-s 中, CH_3CHOO 与 H_2O 之间将要形成的 $\text{C1}\cdots\text{O4}$ 及 $\text{O3}\cdots\text{H8}$ 键长分别为 0.256 和 0.135 nm 。而 HCOOH 催化 *syn*- + H_2O 过渡态 TS4-s 中, $\text{C1}\cdots\text{O4}$ 及 $\text{O3}\cdots\text{H10}$ 键长相对较短,分别为 0.205 和 0.121 nm 。显然 TS4-s 中氢键更强,能量较低。另一方面从七元环的 TS3-s 到十元环的 TS4-s,张力减小。从图 3 和图 4 看出, HCOOH 催化 *anti*- + H_2O 反应也存在类似的情况。

3.4 六种不同酸催化效果差异分析

H_2O 及 HCOOH 等对 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 的加成反应有不同的催化效果,主要是与形成氢键的个数、强度及环结构的大小有关。比较图 4 所列过渡态结构可知,非催化裸反应过渡态 TS2-s 及 TS2-a 中只存在 1 个氢键,而在 H_2O 催化加成反应 TS3-s 及 TS3-a, HCOOH 催化加成反应 TS4-s 及 TS4-a 中均形成 2 个氢键,不同之处是 H_2O 催化过渡态是七

图3 CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上甲酸催化 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ 加成反应势能剖面

Fig.3 Potential energy surface of the addition reaction for $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ assisted by formic acid at the CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*) level
energy in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, bond distance in nm, angle in degree

元环构型, 而HCOOH催化过渡态是十元环构型。另外, 一般情况下, 当氢键($\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$)的给体(Y)与受体(X)越接近 180.0° 成直线, 越有利于电子从Y传递到X, 反应越容易进行^{21,22}。从图4所示结构看出, 裸反应过渡态TS2-s及TS2-a中仅有的氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键角为 146.6° , H_2O 催化体系中的2个 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键角分别为 166.1° 和 164.8° , HCOOH催化体系中2个 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键角分别为 170.4° 和

175.3° , 逐步趋向于更合理构型, 更有利于形成强氢键。对于本文研究的催化体系, 将更有利于氢键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 中 $\text{X}-\text{H}$ 的断裂与 $\text{H}\cdots\text{Y}$ 的形成, 即更有利于H的转移, 促进加成反应的进行。

另外, 本文还考察了乙酸($\text{pK}_a = 3.75$)、丙酸($\text{pK}_a = 4.87$)、氟乙酸($\text{pK}_a = 2.59$)、氯乙酸($\text{pK}_a = 2.86$)、草酸($\text{pK}_a = 1.23$)等不同强度酸的催化效应, 详细能量信息列在表S1, 基元反应能垒与表观活

图4 B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上优化过渡态几何构型

Fig.4 Structures of transition state obtained at B3LYP/6-311+G(*d,p*) level
bond distance in nm, angle in degree

表1 在 CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上非催化和催化反应的基元反应能垒(E_{bar})和表观活化能(E_{app})

Table 1 Elementary reaction energy barrier (E_{bar}) and apparent activation energy (E_{app}) of the naked reaction and catalytic reaction at the CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(d,p) level

Catalytic	$\text{p}K_{\text{a}}$	$E_{\text{bar}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$E_{\text{app}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
		syn-	anti-	syn-	anti-
non-catalytic	—	69.12	43.87	39.98	10.36
H_2O	15.7	40.78	31.14	-27.33	-43.78
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87	20.55	13.23	-73.41	-84.70
CH_3COOH	4.75	19.22	13.73	-74.65	-86.22
HCOOH	3.75	18.88	12.62	-76.15	-89.23
CH_2ClCOOH	2.86	16.24	9.05	-88.02	-101.54
CH_2FCOOH	2.59	15.03	9.11	-85.71	-98.79
$(\text{COOH})_2$	1.23	10.61	4.52	-95.45	-109.02

化能列在表1中,并示于图5。从表1和图5看出,随 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值的减小,即酸强度增大,基元反应能垒与表观活化能逐渐降低。草酸 $(\text{COOH})_2$ 的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值最小,反应能垒降低最明显,基元反应能垒从非催化反应的69.12 (syn-)和43.87 (anti-) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 大幅度降为10.61 (syn-)和4.52 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (anti-)。有机酸催化活性显著差异的原因是因为解离出质子能力差异所致。当酸强度越大,越易于解离出质子,也就是越有利于氢键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 中 $\text{X}-\text{H}$ 的断裂与

图5 不同催化剂对 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 加成反应能垒的影响

Fig.5 Potential energy profiles of $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ in the presence of catalysts

color online

$\text{H}\cdots\text{Y}$ 的形成,即H迁移到 CH_3CHOO 端位氧的能垒就越小。因此水及有机酸可显著加速大气中Criegee中间体水解反应,生成羟基取代氢过氧化物。这类羟基取代的氢过氧化物在大气条件下不稳定,可分解生成甲酸、醛、酮、羟基和过氧化氢,过氧化氢可引发二次有机气溶胶的形成,甲酸等可催化加速引发二次有机气溶胶的形成。同时,甲酸等也可促使无机气溶胶的形成^{29,31}。

4 结论

在CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(d,p)水平上计算研究了 H_2O 及 HCOOH 等六种有机酸催化 $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 加成反应机理和动力学,结果表明:

(1) $\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{H}_2\text{O}$ 非催化反应存在双质子迁移和加成反应2条通道,其中加成反应虽然能垒较高,但仍为优势通道。其加成机理为 H_2O 中OH加到 CH_3CHOO 的 $\alpha\text{-C}$ 上, H_2O 中另一个H迁移到 CH_3CHOO 的端O上。

(2) 有机酸能够显著影响降低加成反应能垒和表观活化能,且催化效应与有机酸的强度成正比,即 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值越小,反应势垒降低越明显。其原因可能是有机酸的强度越大,越有利于复合物氢键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 中 $\text{X}-\text{H}$ 的断裂与 $\text{H}\cdots\text{Y}$ 的形成,即越有利于H质子转移。所有催化反应均表现出负的表现活化能。

Supporting Information: Electric density of transfer H, relative energies, relative enthalpies, relative Gibbs free energies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), and T_1 for the title reaction system have been included. This information is available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Johnson, D.; Marston, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (27), 699. doi: 10.1039/b704260b
- (2) Kroll, J. H.; Sahay, S. R.; Anderson, J. G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105 (18), 4446. doi: 10.1021/acs.jpca.5b07295
- (3) Gao, Z. F.; Wang, W. N.; Ma, Q.; Liu, F. Y.; Wang, W. L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2016**, 37 (3), 513. [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.] doi: 10.7503/cjcu20150742
- (4) Qi, B.; Chao, Y. T. *Acta Chim. Sin.* **2007**, 65 (19), 2117. [齐斌, 晁余涛. 化学学报, **2007**, 65 (19), 2117.]
- (5) Gäb, S.; Hellpointner, E.; Turner, W. V.; Korte, F. *Nature* **1985**, 316, 535. doi: 10.1038/318080a0
- (6) Neeb, P.; Sauer, F.; Horie, O.; Moortgat, G. K. *Atmos. Environ.*

- 1997, 31, 1417. doi: 10.1016/S1352-2310(96)00322-6
- (7) Wolff, S.; Boddenberg, A.; Thamm, J.; Turner, W.; Gäb, V. S. *Atmos. Environ.* **1997**, 31, 2965. doi: 10.1016/S1352-2310(97)00114-3
- (8) Paulson, S. E.; Chung, M. Y.; Hasson, A. S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103 (41), 8125. doi: 10.1021/jp991995e
- (9) Anglada, J. M.; Aplincourt, P.; Boll, J. M.; Cremer, D. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 215. doi: 10.1002/1439-7641(20020215)3:2<215::AID-CPHC215>3.0.CO;2-3
- (10) Zhu, C. Q.; Manoj, K.; Zhong, J.; Li, L.; Joseph, S. F.; Zeng, X. *C. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, doi: 10.1021/jacs.6b04338
- (11) Monod, A.; Chebbi, A.; Durand-Jolibois, R.; Carlier, P. *Atmos. Environ.* **2000**, 34 (29), 5283. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00191-6
- (12) Rieche, A.; Meister, R. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1935**, 68 (8), 1465. doi: 10.1002/cber.19350680809
- (13) Neeb, P.; Sauer, F.; Horie, O. *Atmos. Environ.* **1997**, 31 (10), 1417. doi: 10.1016/S1352-2310(96)00322-6
- (14) Sauer, F.; Schafer, C.; Neeb, P.; Horie, O.; Horie, G. K. *Atmos. Environ.* **1999**, 33 (2), 229. doi: 10.1016/S1352-2310(98)00152-6
- (15) Hewitt, C. N.; Kok, G. L. *J. Atmos. Chem.* **1991**, 12 (12), 181. doi: 10.1007/BF00115779
- (16) Hazra, K.; Sinha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (43), 17444. doi: 10.1021/ja207393v
- (17) Ryzhkov, A. B.; Ariya, P. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6 (21), 5042. doi: 10.1039/B408414D
- (18) Hazra, M. K.; Francisco, J. S.; Sinha, A. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117 (46), 11704. doi: 10.1021/jp4008043
- (19) Louie, M. K.; Francisco, J. S.; Verdicchio, M.; Klippenstein, S. J.; Sinha, A. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119 (19), 4347. doi: 10.1021/jp5076725
- (20) Rypkema, H. A.; Sinha, A.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119 (19), 4581. doi: 10.1021/jp510704j
- (21) Liu, J. J.; Fang, S.; Bing, Q. M.; Tao, F. M.; Liu, J. Y. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, 1076, 11. doi: 10.1016/j.comptc.2015.11.015
- (22) Li, H. W.; Fang, Y.; Kidwell, N. M.; Beames, J. M.; Lester, M. I. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119 (30), 8328. doi: 10.1021/acs.jpca.5b05352
- (23) Kettner, M.; Karton, A.; McKinley, A. J.; Wild, D. A. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 621, 193. doi: 10.1016/j.cplett.2014.12.037
- (24) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 09*, Revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (25) Sheps, L.; Scully, A. M.; Au, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 26701. doi: 10.1039/c4cp04408h
- (26) Lee, T. J.; Taylor, P. R. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 36 (S23), 199. doi: 10.1002/qua.560360824
- (27) Rienstra-Kiracofe, J. C.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F., III. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104 (44), 9823. doi: 10.1021/jp001041k
- (28) Robert, J. B.; John, R. B.; Joseph, S. F. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 4712. doi: 10.1021/jp3025107
- (29) Hazra, M. K.; Sinha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17444. doi: 10.1021/ja207393v
- (30) Javier, G.; Josep, M. A.; Robert, J. B.; Joseph, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3345. doi: 10.1021/ja100976b
- (31) Herb, J.; Nadykto, A. B.; Yu, F. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 518, 7. doi: 10.1016/j.cplett.2011.10.035

Criegee 中间体 CH_3CHOO 与 H_2O 反应机理及酸催化效应

高志芳 周丽婷 王渭娜 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)

Reaction Mechanism of Criegee Intermediate CH_3CHOO with H_2O and the Acid Catalytic Effect

GAO Zhi-Fang

ZHOU Li-Ting

WANG Wei-Na

LIU Feng-Yi

WANG Wen-Liang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Key Laboratory for
Macromolecular Science of Shaanxi Province, Xi'an 710119, P. R. China)

*Corresponding author. Email: wlwang@snnu.edu.cn; Tel: +86-29-81530815.

表 S1 CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上标题反应的相对能量、相对焓、相对吉普斯自由能(kJ mol⁻¹)和 T_1 检验值

Table S1 Relative energies, relative enthalpies, relative Gibbs free energies (kJ mol⁻¹), and

T_1 for the title reaction system at the CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(*d,p*) level

	pK_a	stationary point	CH ₃ CHOO	ΔE	ΔH	ΔG	T_1
non-catalytic	-	RC	<i>syn</i> -	-29.14	-30.99	4.43	0.031
			<i>anti</i> -	-33.51	-35.47	-1.24	0.029
		TS	<i>syn</i> -	39.98	32.69	81.95	0.024
			<i>anti</i> -	10.36	3.04	51.26	0.023
		PC	<i>syn</i> -	-153.79	-159.22	-113.81	0.012
			<i>anti</i> -	-172.02	-177.89	-132.10	0.012
H ₂ O	15.7	RC	<i>syn</i> -	-68.11	-72.22	-0.40	0.026
			<i>anti</i> -	-74.92	-79.63	-7.11	0.024
		TS	<i>syn</i> -	-27.33	-39.15	52.93	0.018
			<i>anti</i> -	-43.78	-56.13	36.54	0.018
		PC	<i>syn</i> -	-182.43	-191.05	-105.80	0.012
			<i>anti</i> -	-198.74	-208.06	-121.79	0.012
CH ₃ CH ₂ COOH	4.87	RC	<i>syn</i> -	-93.96	-94.48	-15.75	0.022
			<i>anti</i> -	-97.93	-99.90	-19.0	0.021
		TS	<i>syn</i> -	-73.41	-80.02	15.54	0.019
			<i>anti</i> -	-84.70	-91.59	2.79	0.019
		PC	<i>syn</i> -	-201.50	-206.92	-116.81	0.014
			<i>anti</i> -	-220.24	-226.21	-134.09	0.014
CH ₃ COOH	4.75	RC	<i>syn</i> -	-93.87	-94.61	-15.88	0.023
			<i>anti</i> -	-99.95	-102.11	-19.10	0.015
		TS	<i>syn</i> -	-74.65	-81.41	13.52	0.019
			<i>anti</i> -	-86.22	-93.37	1.54	0.019
		PC	<i>syn</i> -	-204.42	-210.09	-118.23	0.015
			<i>anti</i> -	-219.59	-225.75	-133.36	0.015
HCOOH	3.75	RC	<i>syn</i> -	-95.03	-96.54	-17.64	0.024
			<i>anti</i> -	-101.85	-104.64	-22.25	0.023
		TS	<i>syn</i> -	-76.15	-83.40	10.66	0.020
			<i>anti</i> -	-89.23	-96.88	-2.09	0.020
		PC	<i>syn</i> -	-202.28	-208.53	-117.08	0.015
			<i>anti</i> -	-217.66	-224.40	-132.45	0.015
CH ₂ ClCOOH	2.86	RC	<i>syn</i> -	-104.26	-104.82	-24.69	0.022
			<i>anti</i> -	-111.05	-112.91	-28.97	0.021
		TS	<i>syn</i> -	-88.02	-94.02	0.72	0.019
			<i>anti</i> -	-101.54	-107.87	-12.36	0.019

CH ₂ FCOOH	2.59	PC	<i>syn</i> -	-207.31	-212.67	-121.14	0.014
			<i>anti</i> -	-222.63	-228.54	-136.28	0.014
		RC	<i>syn</i> -	-100.74	-101.41	-22.18	0.023
			<i>anti</i> -	-107.90	-109.95	-26.76	0.021
(COOH) ₂	1.23	TS	<i>syn</i> -	-85.71	-91.82	2.44	0.019
			<i>anti</i> -	-98.79	-105.11	-10.65	0.019
		PC	<i>syn</i> -	-208.25	-213.69	-121.51	0.015
			<i>anti</i> -	-223.51	-229.44	-136.70	0.015
		RC	<i>syn</i> -	-106.06	-106.32	-26.32	0.020
			<i>anti</i> -	-113.54	-115.34	-29.99	0.022
		TS	<i>syn</i> -	-95.45	-100.62	-6.16	0.020
			<i>anti</i> -	-109.02	-114.13	-20.85	0.020
-----		PC	<i>syn</i> -	-207.41	-212.55	-119.21	0.016
			<i>anti</i> -	-222.70	-228.35	-134.85	0.016

表 S2 B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上 CH₃CHOO+H₂O 反应中转移 H 的电荷密度

Table S2 Electric density of transfer H in CH₃CHOO+H₂O reaction at the B3LYP/6-311+G(*d,p*) level

		Mulliken		NBO	
		H	OH	H	OH
non-catalytic	RC1-s	+0.311	-0.630	+0.484	-0.971
	RC2-a	+0.290	-0.586	+0.482	-0.973
	TS2-s	+0.331	-0.461	+0.484	-0.845
	TS2-a	+0.336	-0.489	+0.479	-0.860
	<i>syn</i> -HAHP	+0.260	-0.295	+0.465	-0.728
	<i>anti</i> -HAHP	+0.269	-0.306	+0.466	-0.738
H ₂ O-catalytic	RC3-s	+0.379	-0.643	+0.500	-0.975
	RC3-a	+0.383	-0.630	+0.502	-0.978
	TS3-s	+0.467	-0.476	+0.507	-0.831
	TS3-a	+0.476	-0.490	+0.508	-0.831
	PC3-s	+0.319	-0.378	+0.490	-0.774
	PC3-a	+0.321	-0.381	+0.491	-0.770

HCOOH-catalytic	RC4-s	+0.411	-0.667	+0.506	-0.973
	RC4-a	+0.420	-0.637	+0.509	-0.960
	TS4-s	+0.479	-0.524	+0.517	-0.870
	TS4-a	+0.462	-0.510	+0.519	-0.873
	PC4-s	+0.425	-0.427	+0.510	-0.778
	PC4-a	+0.429	-0.425	+0.511	-0.776