

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.10.001

低温下丙烯与臭氧化学反应机制*

陈建华** 邓建国 耿春梅 杨晓璐 杨文

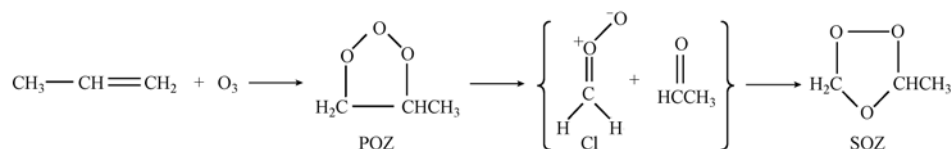
(中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012)

摘要 应用低温基质隔离-傅里叶红外检测系统研究了丙烯与臭氧(O_3)的反应机制, 实验中缓慢地将冷头温度从 15 K 升高到 240 K, 并用红外光谱实时地检测反应结果. 结果表明: 检测到了丙烯与 O_3 反应的两个重要的中间体——初级臭氧氧化物(POZ)和次级臭氧氧化物(SOZ), 且实验结果清楚地显示了 POZ 的生成, 约 150 K 时裂解, SOZ 生成整个反应历程, 有力地表明丙烯与 O_3 反应是按 Criegee 机制进行. POZ 的红外特征吸收峰为 OOO 的反对称伸缩振动和 CO 伸缩振动, 分别在 637 cm^{-1} 和 974 cm^{-1} . SOZ 在 1115 cm^{-1} 的红外特征吸收峰为 COC 反对称伸缩振动. 经 B3LYP/6-311++G(2d, 2p) 水平优化得到的丙烯与 O_3 反应中间体——POZ 和 SOZ 的构型分别是 O 信封式和 OO 半椅式, 在此基础上计算得到的简谐振动频率与实验结果有很好的对应.

关键词 傅立叶红外, 基质隔离, O_3 , 丙烯.

凝聚相中烯烃与 O_3 的反应是工业上合成醛和酮等化合物的基础^[1]. 近年来, 随着大气污染趋势的日益严重, 气相中烯烃与 O_3 的反应越来越受到人们的关注^[2]. 因为烯烃是对流层大气中非常活泼的挥发性有机物(VOCs), 而天然源, 如针叶林、阔叶林等排放大量的异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯等烯烃进入对流层^[3-4]. 人为源, 如机动车、化工业等排放乙烯、丙烯等烯烃进入对流层^[5]. 这些烯烃可导致 O_3 的生成, 生成的 O_3 又与烯烃快速反应, 结果对对流层大气化学产生了深远的影响: 一方面, 烯烃与 O_3 反应生成 OH 自由基^[6-8], OH 自由基是大气中最重要的氧化剂, 进而引发一连串的大气化学反应. 另一方面, 烯烃与 O_3 反应可生成二次有机气溶胶(SOA)^[9-11], SOA 的生成将导致辐射强迫、能见度下降、人体健康等一系列大气环境问题. 在实际大气中, 由于大气颗粒的存在, 烯烃与 O_3 反应可以是均相反应, 也可以是发生在大气颗粒物中的非均相反应, 因此无论是在凝聚相还是气相中研究该反应都对大气化学有重要的意义.

已有的研究表明, 丙烯与 O_3 反应遵循 Criegee 机制^[12]. 首先, 二者生成中间体初级臭氧氧化物(POZ). 然后, POZ 裂解生成 1 个羰基氧化物(也称为 Criegee 自由基)和 2 个羰基化合物. 最后, Criegee 中间体和羰基化合物进一步复合为次级臭氧氧化物(SOZ). 丙烯与 O_3 的反应机制如下:



O_3 低温基质隔离技术可提供低温(6—10 K)和惰性环境, 是研究反应活性中间体的好方法^[13-14], 反应活性中间体可将过剩的能量及时弛豫掉, 且不与周围的介质发生反应, 从而被稳定下来, 可用红外仪器进行检测^[15]. 最初, Hull 等^[16]用一套与基质隔离技术类似的设备研究了丙烯与 O_3 的反应, 观察到了 POZ 以及高温下 POZ 裂解. 所不同的是 Hull 的设备是用液氮制冷, 温度最低为 77 K, 通过增加和去除液氮来控制反应温度, 因此温度控制不准确. 之后, Andrews 等^[17]用基质隔离系统研究了丙烯与 O_3 的反应, 即将丙烯和 O_3 分别沉积在 80 K 的 Xe 基质中, 同时观察到了 POZ 和 SOZ.

2013 年 1 月 17 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(21277132); 国家环境保护公益性行业科研专项(201309046); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项(11K03ESPCP)资助.

** 通讯联系人, E-mail: chenjh@craes.org.cn

丙烯是最简单的不对称烯烃,研究丙烯对于进一步研究大分子烯烃具有指导意义.本研究用低温基质隔离技术研究丙烯与 O_3 的反应,同时借鉴 Hull 的思想,将基质样品的温度从开始的 15 K 缓慢升高到 240 K,在升温过程中用傅里叶红外光谱检测反应结果.

1 实验部分

1.1 实验系统、过程及理论计算

本研究所用低温基质隔离系统、实验过程及量子力学计算方法已在文献中有详细的描述^[18],现简单介绍如下:首先,用标准压力配气法将丙烯和提纯后的 O_3 分别与 Ar 气按 1:100 的比例配成混合气,后用精细波纹管针阀(日本 Kofloc 公司,型号:2450-T-SS)缓慢地将丙烯、 O_3 的混合气从两根管路中通入冷头(图 1).冷头窗片温度设定为 15 K,冷头内真空度为 10^{-5} Pa.经过 3 h 的沉积后,用真空傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司,型号:80 v)扫描样品光谱,在沉积样品之前应先扫描背景光谱.最后用温度控温系统缓慢调节冷头窗片温度,使温度缓慢升高,升温速率为 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,每 10 K 记录 1 次红外光谱图.

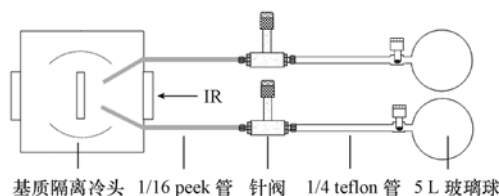


图 1 低温基质隔离红外检测系统

Fig. 1 The system of matrix isolation FTIR

1.2 试剂

丙烯($\geq 99.9\%$), Ar 气($\geq 99.9992\%$), O_2 气($\geq 99.996\%$), O_3 由前文所述方法配置和提纯^[16],现简单介绍如下.高纯氧气经过臭氧发生器产生一定量的臭氧,用装有液氮的冷阱将臭氧和氧气冷冻下来,后用加热、冷冻的方法反复抽提直到获得纯的固态臭氧.

2 结果与讨论

2.1 15 K 到 90 K 温度范围反应结果分析

实验前首先测得丙烯与 O_3 的空白光谱图(见图 2),与空白谱图进行对比,发现共沉积丙烯与 O_3 到 15 K 的 CsI 窗片上,产生了一系列新的吸收峰,分别在 $637, 684, 717, 827, 841, 867, 953, 974, 1095, 1115, 1137, 1210, 1325, 1348, 1375, 1395, 1401, 1714\text{ cm}^{-1}$ 等处(根据下文中的分析,图 1 中这些吸收峰被分别标记为 P 或 S),表明反应已经开始.丙烯与 O_3 反应的速率常数($10.1 \times 10^{-18}\text{ mL}\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、指前因子($10^{-15}\text{ mL}\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)和活化能($E_a/R = 1878\text{ K}$)表明二者不可能在共沉积后就产生新的吸收峰,如 Coleman 等^[19]所观察到的那样,这表明此实验系统中冷头窗片与冷头末端之间的热传导并不十分顺畅,不能将窗片上刚沉积时反应物的能量及时传递走,导致基质固体软化,反应开始进行,不过这并没有影响到反应产物的生成.随着温度进一步升高这些新产生的吸收峰随着温度继续升高大部分保持不变,只有 $953, 1095, 1115, 1137\text{ cm}^{-1}$ 等处的吸收峰在 90 K 时微弱地升高.反应物丙烯的吸收峰保持不变,而 O_3 在 1039 cm^{-1} 处的吸收峰从共沉积到 90 K 都没有观察到,可能被丙烯在 1043 cm^{-1} 处的吸收峰遮挡或者是已经反应完全.

2.2 100 K 到 160 K 温度范围反应结果分析

随着温度进一步升高,谱图中标记为 P 和 S 的吸收峰发生了截然不同的变化,如图 3 所示,低频区 $637, 684, 717, 974\text{ cm}^{-1}$ 等处的吸收峰从 100 K 到 140 K 缓慢下降,从 150 K 开始则快速下降.与此同时 $841, 867, 953, 1095, 1115, 1137, 1395, 1403\text{ cm}^{-1}$ 等处最初保持不变的吸收峰从 150 K 开始快速升高.另

外在羰基区域出现了一些新的吸收峰,分别在 1700 、 1720 、 1732 cm^{-1} 等处. 根据升温过程中反应产物吸收峰的变化趋势,将在 637 、 684 、 717 、 827 、 974 cm^{-1} 等处先保持不变,后在 150 K 时快速下降的吸收峰分配给丙烯与 O_3 反应的中间体 POZ,而将另外一组在 678 、 825 、 841 、 867 、 886 、 953 、 1040 、 1095 、 1115 、 1137 、 1330 、 1395 、 1403 cm^{-1} 等处同时升高的吸收峰分配给中间体 SOZ. 这样可以很好地解释观察到的实验现象,即臭氧与烯烃反应先生成 POZ,约 150 K 时 POZ 裂解,并快速转化为 SOZ. 羰基区域 1700 、 1720 、 1732 cm^{-1} 等处吸收峰,以及 1496 cm^{-1} 处峰的出现说明反应中生成了稳定产物——甲醛,但对于反应中是否有乙醛生成,则由于乙醛的一些特征吸收峰与 SOZ 的吸收峰相重叠而无法判断.

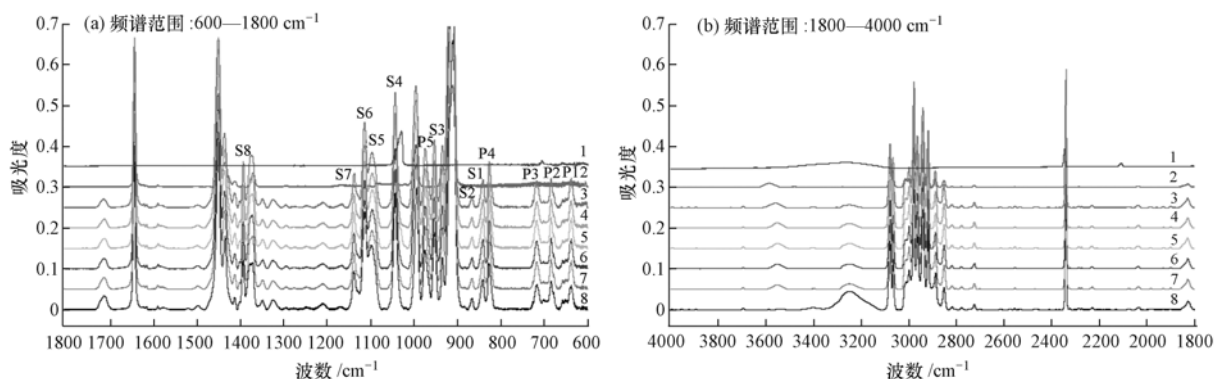


图2 15 到 90 K 范围内 O_3 与丙烯的反应结果

注:曲线 1 为 15 K 时 O_3 空白谱图;曲线 2 为 15 K 时丙烯空白谱图;曲线 3-8 分别为在 15 、 50 、 60 、 70 、 80 和 90 K 时丙烯与 O_3 反应结果谱图. P1、P2、P3、P4 和 P5 分别为反应中间体 POZ 在 637 、 684 、 717 、 827 和 974 cm^{-1} 处的吸收峰;标识 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7 和 S8 分别为反应中间体 SOZ 在 841 、 867 、 953 、 1040 、 1095 、 1115 、 1137 和 1395 cm^{-1} 处的吸收峰.

Fig. 2 Infrared spectra of propene reaction with ozone as temperature rise from 15 to 90 K

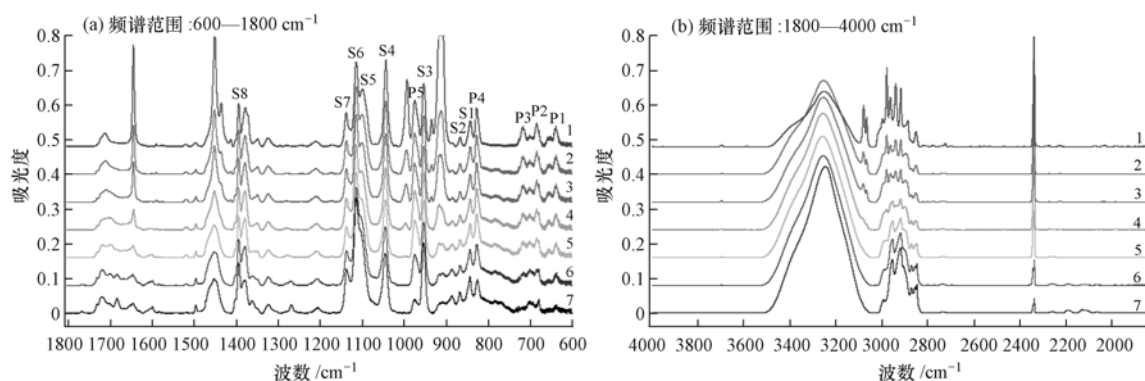


图3 100 到 160 K 范围内 O_3 与丙烯的反应结果

注:曲线 1—7 分别为在 100 、 110 、 120 、 130 、 140 、 150 和 160 K 时丙烯与 O_3 反应结果谱图. P1、P2、P3、P4 和 P5 分别为反应中间体 POZ 在 637 、 684 、 717 、 827 和 974 cm^{-1} 处的吸收峰;标识 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7 和 S8 分别为反应中间体 SOZ 在 841 、 867 、 953 、 1040 、 1095 、 1115 、 1137 和 1395 cm^{-1} 处的吸收峰.

Fig. 3 Infrared spectra of propene reaction with ozone as temperature rise from 100 to 160 K

2.3 170 K 到 240 K 温度范围反应结果分析

随着温度进一步升高,SOZ 的吸收峰渐渐减弱,接近室温时慢慢下降为零(见图 4). 羰基区域 1770 cm^{-1} 处微弱的吸收峰随着温度升高变得明显而后削弱,表明有乙酸生成而后分解的过程. 这些说明 SOZ 是比较稳定的臭氧化产物,随着温度升高大部分从窗片上挥发完,只有很少一部分分解. 值得指出的一点是在高频区 2100 — 2300 cm^{-1} 范围内出现了一些吸收峰,暂时被认为是杂峰,因为其一:这些吸收峰不是 SOZ 的分解产物一分子醛和一分子酸的吸收峰^[20];其二、这些吸收峰的生成与烯烃的种类无关,在其它烯烃与 O_3 的反应中也可观察到很弱的这些吸收峰. 因此目前还无法解释这些峰的来源,可能与窗片与冷头热导不顺畅有关. 另外,在 3100 — 3500 cm^{-1} 范围内观察到的宽的吸收峰是冰的吸收峰,是由于水分子扩散聚集在一起所致.

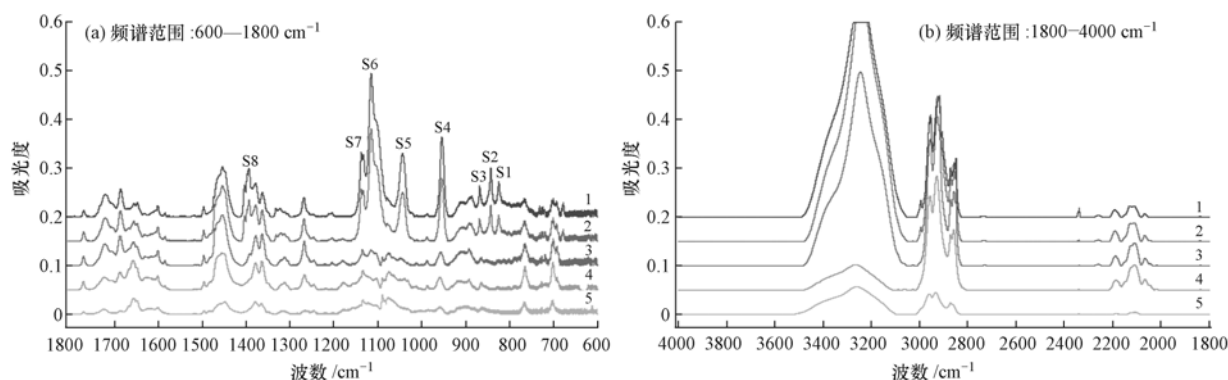


图4 170 到 240 K 范围内 O_3 与丙烯的反应结果

注: 曲线 1—5 分别为在 170、180、200、220 和 240 K 时丙烯与 O_3 反应结果谱图. 标识 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7 和 S8 分别为反应中间体 SOZ 在 825、841、867、953、1040、1115、1137 和 1395 cm^{-1} 处的吸收峰.

Fig. 4 Infrared spectra of propene reaction with ozone as temperature rise from 170—240 K

2.4 理论计算结果分析

2.4.1 POZ 的理论计算结果分析

丙烯与 O_3 反应中间体 POZ 和 SOZ 的红外吸收频率的计算是用 Gauss 03 和 Gauss 03W 程序完成的. 如图 5 所示, 经 B3LYP/6-311 + + G(2d,2p) 优化输出的丙烯与 O_3 反应中间体 POZ 采取 O 信封式构型, 即 1 个氧原子从其他 4 个原子所在的平面凸出来 (图 5a), 这是五元环为克服环张力形成的稳定结构. 根据 Kuczkowski 等^[21] 研究 O_3 与烯烃反应是协同反应, 遵循分子轨道对称性理论, 则当分子 O_3 向烯烃双键运动时两个 π 键所在的平面相互平行. 本研究以及其他一些研究中发现烯烃与 O_3 反应需在一定温度 (几十开尔文) 下开始, 且没有放出很多能量, 根据 Hammond 假设可推测过渡态的结构更接近 POZ 的信封式结构. 在此结构基础上计算 POZ 的振动频率, 并与实验结果进行比较.

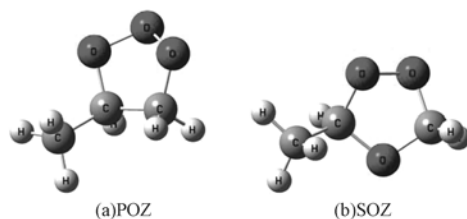


图5 由 B3LYP/6-311 + + G(2d,2p) 计算得到的丙烯 POZ 和 SOZ 的结构

Fig. 5 The optimized structure of propene POZ and SOZ by B3LYP/6-311 + + G (2d,2p)

由表 1 所示, 实验测得的被分配给丙烯 POZ 的吸收峰与其他学者报道的吸收峰完全吻合, 表明实验成功地检测到了丙烯与 O_3 反应的中间体 POZ. 根据理论计算以及 Andrews 等^[17] 的同位素标记实验对 POZ 的吸收谱带进行归属, 理论计算所得的 POZ 最强振动模式——OOO 反对称伸缩振动 (振动频率是 736 cm^{-1} , 吸收强度 38 $km \cdot mol^{-1}$), 很好地对应于实验检测到的 637 cm^{-1} 吸收峰. Andrews 用氧同位素标记实验也证明了这一归属. 次强振动模式——C(边)O 伸缩振动 (振动频率是 993 cm^{-1} , 吸收强度 28 $km \cdot mol^{-1}$), 对应于实验中测得的最强的 974 cm^{-1} 吸收峰. 振动频率是 1078 cm^{-1} 的振动模式——C(里)O 伸缩振动对应于 Hull 实验中检测到的 1110 cm^{-1} 吸收峰, 但在本实验中没有检测到相应的吸收峰, 也可能是被其它吸收峰覆盖. 类似于乙烯, 丙烯 POZ 中 OOO 弯曲振动吸收峰应该在 685 cm^{-1} 处, 但理论计算显示该振动与环上 OCC 弯曲振动相耦合, 所以实验中测得的该吸收峰较强. 根据理论计算其他吸收峰也尝试性地归属为环上的各种变形振动 (见表 1).

2.4.2 SOZ 的理论计算结果分析

如图 5 所示, 经 B3LYP/6-311 + + G(2d,2p) 优化输出的丙烯与 O_3 反应中间体 SOZ 采取 OO 半椅式构型, 即中间两个氧原子扭出了其他 3 个原子所在的平面 (见图 5b), 该结构也是为了五元环环张力而

形成的稳定结构. 根据 Kuczkowski 的研究从 POZ 裂解到 SOZ 生成反应过程均为协同反应, 中间经过 Criegee 自由基与醛, 之后成环反应生成 SOZ, 即羰基所在平面与 Criegee 自由基离域 π 键所在平面平行. POZ 裂解, SOZ 生成伴随着大量能量的释放^[17], 有时发生爆炸, 因此根据 Hammond 假设 POZ 裂解的过渡态结构跟接近与 POZ 的结构, SOZ 生成的过渡态结构也类似于 POZ 生成的过渡态结构.

表 1 丙烯 POZ 红外实验结果与文献值的比较

Table 1 Comparison of the IR results of propene POZ in this study with literature values						
实验结果				文献值		谱带归属
实测值		理论值		文献[17]	文献[16]	
吸收峰/ (cm^{-1})	红外吸收 相对强度	吸收峰/ (cm^{-1})	吸收强度/ (km/mol)			
637	47.7	736	38	638/640	635	OOO 反对称伸缩振动
684	48.8	718	8.1		680	OCC 弯曲振动与 OOO 弯曲振动耦合
717	44.3	719	9	718	715	O(边)CC 弯曲振动
827	65.1	839	7		825	O(里)CC 对称伸缩振动
974	100	993	28	974	971	O—C(边) 伸缩振动
		1078	10		1110	O—C(里) 伸缩振动
					1210	
		1421	10	1380		CH ₃ 对称弯曲振动

在优化得到的 SOZ 的结构基础上计算 SOZ 的振动频率, 并与实验结果进行比较如下表 2.

表 2 丙烯 SOZ 红外实验结果与文献值的比较

实验结果				文献值		谱带归属 ^a
实测值		理论值		Xe 基质	Ar 基质	
吸收峰/ (cm^{-1})	红外吸收 相对强度	吸收峰/ (cm^{-1})	吸收强度/ ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$)	文献[17]	文献[17]	
678	10.2	688	2			环变形振动
825	14.6				829	
841	23.8	848	20	844	847	COC 对称伸缩振动
867	12.6	870	10	868	876	CO _p 反对称伸缩振动
953	55.5	964	47	955	963	OC(边)O 的反对称伸缩振动
1040	44.3	1058	63	1044	1052	OC(边)O 的对称伸缩振动
1095	67.2	1114	103			C(里)O _e 伸缩振动
1115	100	1129	58	1116	1122	CCO _p 反对称伸缩振动
1137	44.7	1155	22	1138	1143	OOCC 对称弯曲振动
1330	6.2	1345	8			C—H 面外摇摆振动
1395	34.2	1402	9	1396	1397	CH ₃ 对称弯曲振动 + CH 面外 摇摆 + CH ₂ 面外摇摆振动耦合
1403	22.2	1425	38			CH ₃ 对称弯曲振动 + CH 面外 摇摆 + CH ₂ 面外摇摆振动耦合

^ae 为酯氧, 即 COC 中的氧; p 为过氧, 即 COOC 中的氧

从表 2 可知, 实验中测得的丙烯 SOZ 的吸收峰与 Andrews 等^[17]在 Xe 基质或者 Ar 基质中隔离的丙烯 SOZ 的吸收峰完全吻合, 表明实验也成功地检测到了丙烯与 O₃ 反应的另一中间体 SOZ. 通过理论计算以及 Andrews 的同位素实验对丙烯 SOZ 的谱带进行归属, 由于丙烯的不对称性, 谱图没有观察到像乙烯 SOZ 那样非常强的 COC 伸缩振动, 取而代之的是强 C(里)O_e 伸缩振动和 CCO_p 反对称伸缩振动(见图 5b), 振动频率分别是 1114 cm^{-1} 和 1129 cm^{-1} , 分别对应于实验测得的 1095 和 1115 cm^{-1} 两处强吸收峰. 这两个吸收峰挨得很近, 到后来便合并成一个宽的强峰. 理论计算表明 SOZ 的另一振动特征就是原双键碳中的边碳与旁边两个原子形成的对称伸缩振动和反对称伸缩振动(见图 5b), 振动频率分别是

1058 cm^{-1} 和 964 cm^{-1} , 很好地对应于实验中观察到的 1040 和 953 cm^{-1} 两处的次强吸收峰. 根据理论计算, 低频区 678、841、867 cm^{-1} 等处的吸收峰分别归属为环变形振动, COC 对称伸缩振动和 CO_p 反对称伸缩振动. 总之, 在峰位和吸收强度上, 理论计算的丙烯 POZ 和 SOZ 所有强的振动模式均与实验中测得的吸收峰有很好地对应, 表明谱带归属是正确的, 也证明实验成功地检测到了丙烯的 POZ 和 SOZ.

2.5 与其他烯烃研究结果的比较

Hull 等^[16]的研究发现乙烯、丁烯、环戊烯、苯甲烯与 O_3 反应在 100 K 时生成的 POZ, 并在 140—170 K 时裂解生成 SOZ. POZ 的特征吸收峰在 700—1000 cm^{-1} 范围内. 而 SOZ 的特征吸收峰在 1000—1200 cm^{-1} 范围内, Andrews 等^[17]用同位素标记的 O_3 与丙烯、丁烯反应, 结果发现在 80—110 K 时反应生成了 POZ, 特征吸收峰为 OOO 反对称伸缩振动, 在 640—700 cm^{-1} 范围内; 在 130—150 K 时反应生成 SOZ, 特征吸收峰为 CO 伸缩振动, 在 1000—1200 cm^{-1} 范围内. 这些实验结果与本实验中观察到的现象完全一致, 即丙烯与 O_3 反应小于 90 K 的温度范围内生成 POZ, 约 150 K 时, POZ 裂解生成 SOZ. POZ 最强的吸收峰为 637 cm^{-1} 和 974 cm^{-1} , SOZ 的最强吸收峰在 1115 cm^{-1} .

3 结论

(1) 采用程序升温将基质样品温度从 15 K 升高到 240 K, 检测到了丙烯与 O_3 反应的 2 个重要的中间体 POZ 和 SOZ, 而且试验结果清楚地显示了 POZ 生成、裂解及 SOZ 生成的整个反应历程, 强有力地支持丙烯与 O_3 反应的 Criegee 机制. 因此, 基质隔离技术结合程序升温是研究烯烃与 O_3 反应机制的好方法.

(2) 经 B3LYP/6-311 + + G (2d, 2p) 水平优化得到的丙烯与 O_3 反应中间体——POZ 和 SOZ 的构型分别是 O 信封式和 OO 半椅式, 在此基础上计算得到的简谐振动频率与试验结果有很好的对应, 说明试验结果是正确的.

(3) 丙烯 POZ 的红外特征吸收峰为 OOO 的反对称伸缩振动和 CO 伸缩振动, 分别在 637 cm^{-1} 和 974 cm^{-1} . SOZ 的红外特征吸收峰为 COC 反对称伸缩振动, 在 1115 cm^{-1} . 由于丙烯的不对称性, POZ 的 CO 伸缩振动和 SOZ 的 COC 反对称伸缩振动特征吸收峰将分裂为边碳和中间碳为主的两组吸收峰.

参 考 文 献

- [1] Bailey P S. Ozonation in organic chemistry[M]. New York: Academic Press, 1978: 1-100
- [2] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 214-264
- [3] Guenther A K, Harley P, et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6: 3181-3210
- [4] 刘兆荣. β -蒎烯大气化学反应的实验室模拟研究[D]. 北京: 北京大学博士学位论文, 1999: 4-25
- [5] Finlayson-pitts B J, Pitts J N. Upper and lower atmosphere[M]. California: Academic Press, 2000: 54-248
- [6] Donahue N M, Kroll J H, Anderson J G, et al. Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins [J]. Geophysical Research Letters, 1998, 25: 59-62
- [7] Siese M, Becker K H, Brochmann K L, et al. Direct measurement of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes: a EUPHORE simulation chamber study [J]. Environmental Science Technology, 2001, 35: 4660-4667
- [8] Atkinson R, Aschmann S M, Arey J, et al. Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O_3 with a series of terpenes [J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97: 6065-6073
- [9] Yu J C, David R, Cocker D T, et al. Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1999, 34(2): 207-258
- [10] Johnson D, Marston G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37: 699-716
- [11] Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9: 4987-5005
- [12] Criegee, R. Mechanisms of ozonolysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1975, 14: 745-752
- [13] Zhou M F, Andrews L, Bauschlicher C W. Spectroscopic and theoretical investigations of vibrational frequencies in binary unsaturated transition-metal carbonyl cations, neutrals, and anions [J]. Chemical Review, 2001, 101: 1931-1961

- [14] Gong Y, Zhou M F, Andrews L. Spectroscopic and theoretical studies of transition metal oxides and dioxygen complexes[J]. Chemical Review, 2009, 109, 6765-6808
- [15] Dunkin I R. Matrix isolation techniques: A practical approach [M]. New York: Oxford University Press, 1998: 1-180
- [16] Hull L A, Hisatsune I C, Heicklen J. Low-temperature infrared studies of simple alkene-ozone reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1972, 94: 4856-4864
- [17] Andrews L, Kohlmler C K. Infrared spectra and photochemistry of the primary and secondary ozonides of propene, trans-2-butene, and methylpropene in solid argon[J]. Journal of Physical Chemistry, 1902, 86: 4548-4557
- [18] 邓建国, 陈建华, 刘红杰, 等. 基质隔离傅里叶红外光谱研究 O_3 与乙烯的反应机制[J]. 环境科学研究, 2012, 25: 1-9
- [19] Coleman B E, Ault B S. Matrix isolation investigation of the ozonolysis of propene[J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 976: 249-256
- [20] Hawkins M, Kohlmler C K, Andrews L. Matrix infrared spectra and photolysis and pyrolysis of isotopic secondary ozonides of ethylene [J]. Journal of Physical Chemistry, 1986, 86: 3154-3166
- [21] Kuczkowski R L. The structure and mechanism of formation of ozonides[J]. Chemical Society Reviews, 1992, 23: 79-83

Reaction mechanism of ozone and propene at low temperatures

CHEN Jianhua* DENG Jianguo GENG Chunmei YANG Xiaolu YANG Wen

(State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese research academy of environmental sciences, Beijing, 100012, China)

ABSTRACT

The ozonolysis mechanism of propene was investigated using a home-made matrix isolation system combined with Quantum Chemistry Calculation. The Temperature Programmed Technique was used to detect and identify the reaction intermediates. The results showed that the POZ and SOZ intermediates were successfully detected. More importantly the results unambiguously revealed the overall process of the generation of POZ and subsequent conversion into SOZ at 150 K, which strongly supported Criegee mechanism. The IR characteristic peak of POZ was found at 637 cm^{-1} and 974 cm^{-1} , for OOO anti-stretching vibration and CO sys-stretching vibration, respectively. The characteristic peak of SOZ was at 1115 cm^{-1} for COC anti-strengthen vibration. The structures of POZ and SOZ were optimized by B3LYP/6-311 + + G (2d, 2p) and possessed O-envelop and O—O half hair conformation, respectively. The calculated vibrational frequencies are in good agreement with vibrational frequencies obtained in our experiments.

Keywords: FT-IR, matrix isolation, ozone, propene.