
研究发现“漫游机理”加速克里奇中间体与水的反应

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/32959.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

研究发现“漫游机理”加速克里奇中间体与水的反应

中国科学院大连化学物理研究所研究员董文锐与中国科学院院士杨学明实验团队，联合研究员傅碧娜与中国科学院院士张东辉理论团队，在大气自由基反应动力学研究领域取得进展。研究发现， $\text{syn-CH}_3\text{CHOO}$ 与水的反应速率比文献报道值快了两个数量级。这为理解大气中 $\text{syn-CH}_3\text{CHOO}$ 清除机制以及OH自由基生成途径提供了重要依据。

syn-CH_3

CHOO是丙烯和2-烯烃类化合物经臭氧分解产生的重要中间体，在冬季和夏季分别占克里奇中间体总浓度的75%至79%和25%至77%。作为

结构最简单的 syn- 构型克里奇中间体， syn-CH_3

CHOO常被用作研究OH自由基生成的模型体系。传统观点认为，烯烃臭氧氧化过程中产生的克里奇中间体特别是 syn-CH_3

CHOO的单分子解离是夜间OH

自由基的主要来源。但是，关于 syn-CH_3

CHOO与水的双分子反应速率存在争议，理论计算结果差异高达两个数量级。这种不确定性主要源于该反应的高维度、高复杂性及传统理论模型的局限性。同时，由于实验测量的灵敏度与构象异构体选择的性限制，目前只有反应速率的上限值见诸报道。

该团队采用自主研发的高重频时间分辨激光诱导荧光技术，结合基于基本不变量-神经网络方法构建的高精度全

维即27维势能面与动力学计算，发现 $\text{syn-CH}_3\text{CHOO}$ 与 H_2

O的反应速率常数比先前传统理论预测的最大值高出约两个数量级。这一加速效应源于反应入口通道中复杂中间体结构和强长程偶极-

偶极相互作用导致的“漫游

机理”。研究发现，在典型大气环境下， syn-CH_3

CHOO与水蒸气的双分子反应对其总消耗的影响程度与生成OH自由基的单分子分解途径相当。

上述表现表明，传统的“单分子分解主导 syn-CH_3

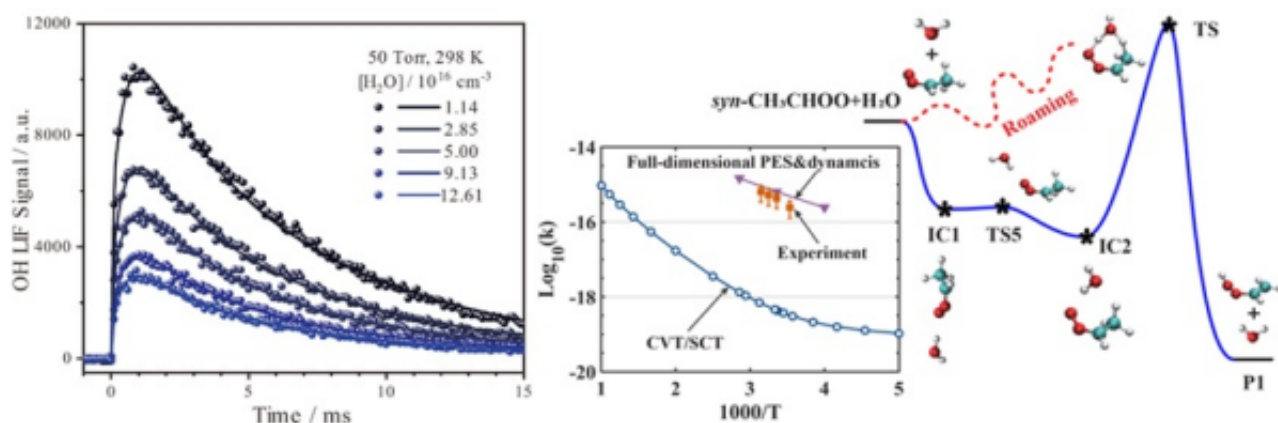
CHOO清除”的观点需要重新审视。该研究凸显了精确实验测量与全维动力学模拟相结合的重要

性，将提升对复杂化学反应的预测能力和准确性。更广泛地看，“漫游机理”可能普遍存在于涉及复杂长程相互作用的化学反应中，因此该研究对燃烧化学和天体化学等领域也具有重要意义。

近日，相关研究成果以Reactivity of *syn*-CH₃CHOO with H₂O enhanced through a roaming mechanism in the entrance channel为题，发表在《自然-化学》(Nature Chemistry

)上。研究工作得到国家自然科学基金、科技创新2030-重大项目和中国科学院科研仪器设备研制项目等的支持。

[论文链接](#)



研究发现“漫游机理”加速克里奇中间体与水的反应

研究团队单位：大连化学物理研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发