

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.02.001

烯烃气相臭氧化反应机理的研究进展*

袁 成 马 嫣** 陈敏东

(江苏省大气环境监测控制高新技术研究重点实验室,南京信息工程大学环境科学与工程学院,南京,210044)

摘 要 气相条件下的烯烃臭氧化反应是大气中极其重要的反应之一,是多种自由基以及二次有机气溶胶的重要来源,与大气环境和人类生活密切相关.综合以往的研究成果,对早期提出的 Criegee 机理做了简介,着重阐述了 Criegee 中间体(CI)的结构及其相关反应、羟自由基的形成机理及烯烃臭氧化形成二次有机气溶胶产物的机理.最后,对未来的研究方向进行了探讨.

关键词 烯烃,气相臭氧化,Criegee 中间体,·OH 自由基,二次有机气溶胶.

在气相条件下的烯烃臭氧化反应是大气对流层中发生的极为重要的反应^[1],因而得到了人们的充分关注.此类反应是大气中自由基和二次有机气溶胶的重要来源,对大气中不饱和化合物的氧化过程有很大的影响,可产生一系列活性中间体,如 Criegee 中间体(Criegee Intermediate, CI)、羟自由基(·OH)、过氧烷基自由基(RO₂·)、氢过氧化自由基(HO₂·),以及具有光化活性的醛、酮、有机氢过氧化物等^[2].其中,Criegee 中间体可参与一系列的双分子反应,如将 SO₂ 氧化为 SO₃ 继而产生酸雨及硫酸盐气溶胶;以及与水分子反应产生有机酸、对植物有毒性的 H₂O₂ 和羟基氢过氧化物(hydroxy hydroperoxide)等^[3].而羟自由基是对流层中最活泼的氧化剂,几乎可以与大气中所有的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs) 反应.此外,研究表明,臭氧化反应可产生低挥发性物质,是二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOA) 的重要来源,从而对环境、气候和人类健康产生间接影响^[4].近年来由于大量使用化石燃料、含氮化肥,大气中 NO_x 和 VOCs 含量剧增,导致对流层中由光化学反应产生的 O₃ 浓度日益提高,更凸显了对臭氧化反应开展研究的重要性.

1 烯烃的气相臭氧化反应初始阶段

气相条件下的烯烃臭氧化反应机理是相当复杂的.20 世纪 40 年代,Criegee 基于人们对于凝聚态下臭氧化反应的广泛研究,提出了著名的 Criegee 机理^[1].如图 1 所示,在气相条件下,臭氧与烯烃首先发生[3+2] 1,3-偶极环加成反应,形成一个 1,2,3-三氧戊烷的中间产物,即初级臭氧化物(Primary Ozonide, POZ),其中 C 原子与 3 个 O 原子之间以 σ 键相连.由于该反应大量放热(约 200—250 kJ·mol⁻¹),因此 POZ 极不稳定,迅速开环裂解产生一对新的活性中间体——1 个羰基化合物和 1 个羰基氧化物(carbonyl oxide),这个羰基氧化物通常被称为 CI.

关于 CI 的结构,人们作出了两种假设,一种是双自由基(biradical),另一种是两性离子(zwitterion)如图 2 所示.电子结构计算结果表明,CI 的实际电子结构介于这两种极限的电子结构之间^[1].对于不同的 CI,其结构也不同,例如·CH₂OO·是最简单的 CI,其结构更偏向于一个双自由基^[5];而(CH₃)₂·COO·含有两个甲基取代基,具有更多两性离子的性质^[6].

2 Criegee 中间体的反应途径

由于在气相烯烃臭氧化反应中直接检测 CI 十分困难,因此 CI 的性质及其反应引起了人们很多的关注和争论^[7].在凝聚态下,溶液中存在笼效应,POZ 裂解后,羰基化合物和羰基氧化物碎片之间距离很

2012 年 4 月 11 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(40905057);江苏省属高校自然科学研究项目(09KJB170004)资助.

** 通讯联系人, E-mail:mayan@nuist.edu.cn

近,可重新结合形成一个1,2,4-三氧戊烷分子,即二次臭氧化物(Secondary Ozonide, SOZ).而在气相条件下,分子密度非常低且没有笼效应,因而POZ的裂解产物彼此之间的距离较大,重组为SOZ的可能性很小.在POZ裂解反应后依然有相当一部分能量存在于其裂解产物中,使CI处于激发态.以往的研究结果表明,激发态的CI可能发生单分子反应,也可能碰撞稳定化,形成稳定的Criegee中间体(SCI),继而进一步发生反应^[1].

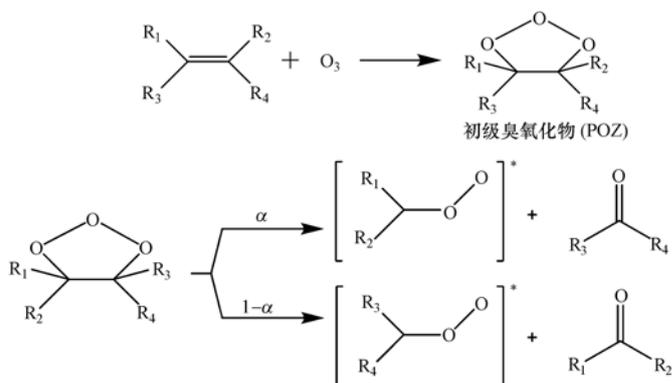


图1 烯烃臭氧化反应的初始阶段(Criegee机理)

Fig. 1 The initial stage of alkene ozonolysis reaction (Criegee mechanism)

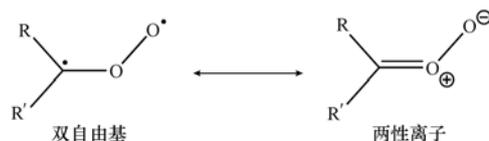


图2 CI电子结构的极限构型

Fig. 2 The limiting forms of the electronic structure of CI

2.1 单分子反应

单分子反应包括分解反应和异构化反应.对于非取代的CI,即 $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$,其在大气条件下的单分子反应机理研究已相对成熟^[8],反应机理如图3所示.

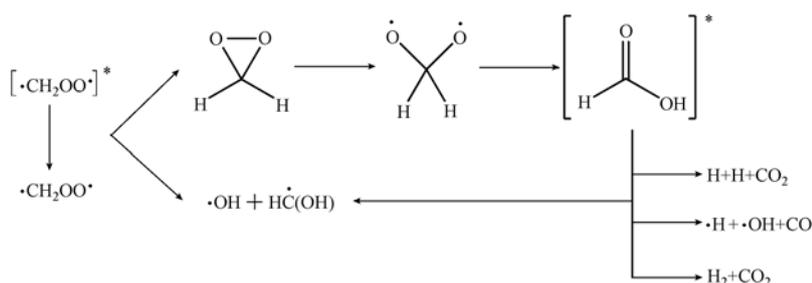


图3 羟自由基的主要形成机理

Fig. 3 The main formation mechanism of $\cdot\text{OH}$ radical

实验中观察到的稳定产物有 $\text{HC}(\text{O})\text{H}$ 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 和 $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$,同时不少研究也直接或间接表明反应过程中有 $\cdot\text{OH}$ 形成.早期理论通常认为乙烯臭氧化反应中 $\cdot\text{OH}$ 的形成是一个协同反应过程(concerted reaction),即CI发生重排形成一个四元过渡态(transition state)而后分解产生 $\cdot\text{OH}$ ^[7].然而近年来的相关电子结构计算结果指出这并不是 $\cdot\text{OH}$ 的主要来源, $\cdot\text{OH}$ 形成的主要途径如图3所示, $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$ 发生闭环反应(ring closure)形成环二氧丙烷(dioxirane),而后异构化成一个活化的(activated)甲酸分子,接着发生裂解,形成 $\cdot\text{OH}$ 和其它产物^[9].

对于含有取代基的CI,根据烷基取代基的数量,可分为单取代物($\text{R}\cdot\text{CHOO}\cdot$)和二取代物($\text{RR}'\cdot\text{COO}\cdot$).而单取代CI由于烷基取代基和末端氧的相对位置不同,存在顺反异构,如图4所示.例

如对于甲羰基氧化物 ($\text{CH}_3\cdot\text{CHOO}\cdot$), 电子结构计算结果发现在其顺式和反式构型之间存在大约 $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量差, 这表示 CI 中的 C—O 键有典型的 π 键特征, 因此存在不同的化学构型^[1].

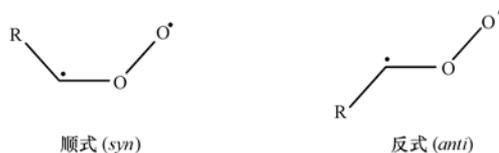


图 4 单取代 CI 的顺反异构

Fig. 4 Conformation of *syn* and *anti* monosubstituted CI

CI 的化学构型不同, 其单分子反应途径也不同. 对于顺式 CI (包括顺式单取代的和双取代的 CI), 氢过氧化物通道 (hydroperoxide channel) 是其主要反应途径, 即通过 1,4-氢位移生成一个有机氢过氧化物, 而后分解产生 $\cdot\text{OH}$ 和乙烯氧自由基 (vinyloxy radical), 如图 5 所示. 而反式 CI 不能通过氢过氧化物通道分解, 实验观察到的产物 (包括甲烷、二氧化碳、乙烯酮、水、甲醇、一氧化碳等) 表明反式 CI 的主要反应途径是通过“热酸” (或称酯化) 通道 (“hot acid” or esterification channel) 分解^[1,10], 如图 6 所示.

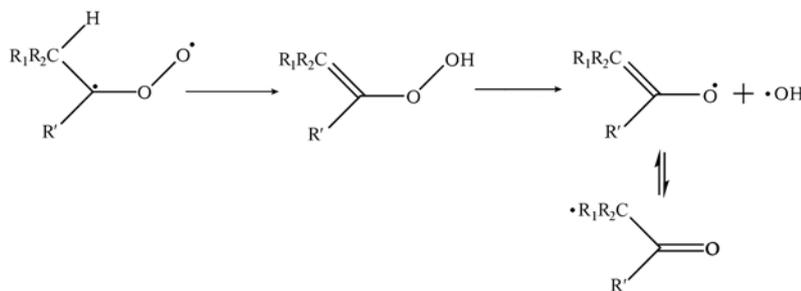


图 5 顺式 CI 的单分子反应途径 (氢过氧化物通道)

Fig. 5 The monomolecular reaction pathway of *syn*-CI (hydroperoxide pathway)

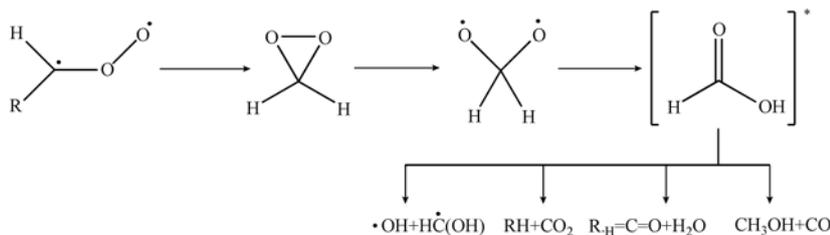


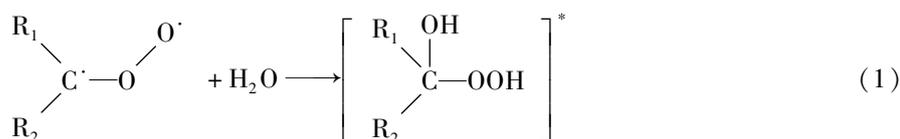
图 6 反式 CI 的单分子反应途径 (“热酸” (酯化) 通道)

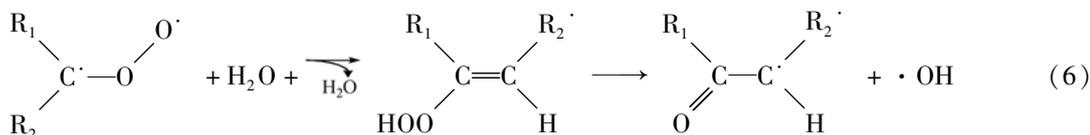
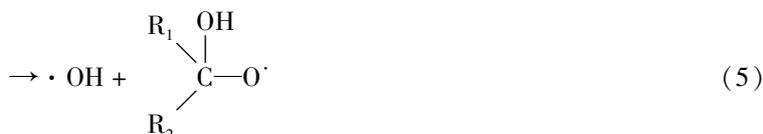
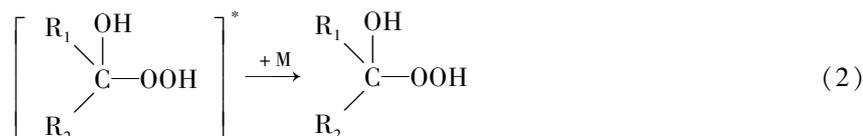
Fig. 6 The monomolecular reaction pathway of *anti*-CI (“hot acid” (esterification) pathway)

2.2 双分子反应

碰撞稳定化后的 CI 如果能存在足够长的时间, 则可能与大气中的其它微量成分发生双分子反应. 迄今为止, 很多文献已经报道了 SCI 与 H_2O 、 SO_2 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 CH_3OH 、 $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ 、 NO_2 的反应^[1-2,11], 人们通常把这些可与 SCI 发生双分子反应的物质称为“SCI 清除剂” (SCI scavenger).

对于简单链状烯烃臭氧氧化反应中产生的 SCI 与清除剂反应的动力学和产物已有大量研究. 尽管水分子的反应活性低于有机物, 但是鉴于其在大气中的含量要远大于有机物, 因此 SCI 在大气中依然优先与水蒸气发生反应, 该反应也是大气中有机酸和过氧化氢的重要来源^[12-13]. 文献中提出的 SCI 与水分子的可能反应机理如式 (1) — (5) 所示:



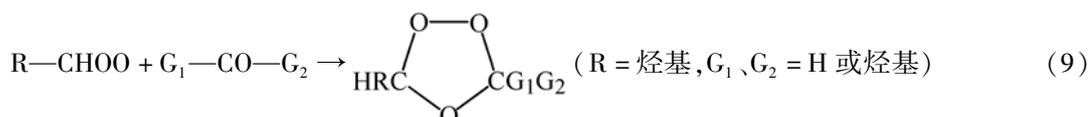
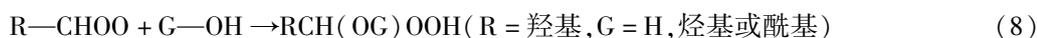


通过对链状烯炔臭氧化反应的研究,人们发现 SCI 首先与水分子反应生成一个 α -羟基氢过氧化物的初级产物(式 1)^[14-16]. 这个初级产物可能直接被稳定化(式 2);但由于其相当不稳定,极易发生均裂或异裂分解反应,生成一个含羰基的化合物和一个 H_2O_2 分子(式 3);含 α -H 的羟基氢过氧化物可能分解产生一个羧酸分子和一个 H_2O 分子(式 4)^[1]. 在近期的研究中,Anglada 等^[17]采用量子力学计算研究了水分子与 $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$ 、顺式和反式的 $\text{CH}_3\cdot\text{CHOO}\cdot$ 以及 $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COO}\cdot$ 的反应. 计算结果表明,对于 α -羟基氢过氧化物的分解反应,(式 5)比(式 4)更易发生. 然而,从能量角度考虑,最易发生的反应是分解产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{RCH}(\text{OH})\text{O}\cdot$, $\text{RCH}(\text{OH})\text{O}\cdot$ 可与 O_2 反应生成一个羧酸分子和一个 $\text{HO}_2\cdot$, 如式 5 所示. 2010 年, Tillmann 等^[18]在 α -蒎烯臭氧化反应的研究中提出, SCI 与水反应除生成 α -羟基氢过氧化物外,也可生成一种不饱和氢过氧化物,继而分解产生一个含羰基的自由基和 $\cdot\text{OH}$ (如式 6 所示).

除了与水发生双分子反应以外, CI 与 SO_2 的反应同样引起了广泛的关注. Cox 和 Penkett^[3]最早提出了相关反应机理,他们认为,烯炔臭氧化反应产生的 SCI 通过氧抽提路径与 SO_2 发生反应,生成了一个醛或酮以及 SO_3 , SO_3 可进一步转变为 H_2SO_4 气溶胶,反应过程如式(7)所示:



在实验室中, SCI 与其它一些清除剂的相关反应同样具有重要性,例如 SCI 可与一些酸性物质(如羧酸和醇)发生加合反应形成氢过氧化物,如式 8 所示,或与醛、酮反应生成 SOZ,如式 9 所示. 对于链状烯炔,在对其生成的 SCI 的研究中已经观察到了所有上述产物^[13,19-20]. 对于环烯炔,也有相关研究结果的报道,如 Ziemann^[21]发现环己烯及其同系物臭氧化生成的 SCI 可与醇反应,生成 α -烷氧基氢过氧化物; Winterhalter 等^[22]以及 Docherty 和 Ziemann^[23]的实验表明 β -蒎烯臭氧化生成的 C_9 -SCI 可与羧酸、甲醛和醇反应,分别生成 α -氢过氧化甲酸盐(α -hydroperoxy formate)、SOZ 和 α -烷氧基氢过氧化物(α -alkoxy hydroperoxides).



由于在气相中直接检测 CI 十分困难,以往的研究中大多采用相对速率法推测得到 SCI 的双分子反应速率,不同实验所得速率常数结果可相差至 4—5 个数量级^[1]. 2008 年, Taatjes 等^[24]采用二甲基亚砷与氯原子的反应产生 CH_2OO , 首度通过可调谐同步辐射光电离质谱(tunable synchrotron photoionization

mass spectrometry) 直接在气相中检测到了 CH_2OO . 2012 年, Welz 等^[25] 采用 CH_2I 与 O_2 反应这一新方法得到 CH_2OO , 并利用可调谐同步辐射光电离质谱观测到了 CH_2OO 的光电离质谱图, 而后通过监测不同反应物浓度下 CI 信号的变化, 可直接得到 CI 的双分子反应速率. 结果表明, 实验测得的 CI 与水分子的反应速率与文献报道的非常接近; 以往人们普遍认为 NO 与 CI 的反应十分迅速, 然而 Welz 等^[25] 在实验中并没有观测到此反应发生; 实验中测得的 CI 与 SO_2 及 CI 与 NO_2 反应速率远大于其它文献的报道值. 作者因此指出, CI 在大气中硫酸盐和硝酸盐的形成过程中具有重大作用.

3 ·OH 自由基的形成机理

·OH 是对流层中重要的氧化剂, 是近乎所有 VOCs 反应的引发剂, 因此对于大气对流层化学具有特别的意义. 目前, 关于烯烃臭氧氧化反应中 ·OH 的形成已有大量研究. 1972 年, Finlayson 等^[26] 在低压 (1 torr) 实验中直接观察到了处于振动激发态的自由基, 首度提出了烯烃臭氧氧化反应可生成 ·OH 这一理论. 之后, Herron 和 Huie^[27] 以及 Martinez 等^[28] 采用 4 torr 的低压流动管 (flow tube) 实验证实了反应过程中有 ·OH 生成, 作者认为, ·OH 是由激发态的 CI 分解产生的 ·H 与 O_3 反应得到.

3.1 间接法研究

1987 年, Niki 等^[29] 研究了 2,3-二甲基-2-丁烯在大气压下的气相臭氧氧化反应, 发现其化学计量比 ($\Delta[\text{烯烃}]/\Delta[\text{臭氧}]$) 为 1.7 ± 0.1 , 烯烃的过量消耗为体系中 ·OH 的形成提供了间接证据. 作者提出, ·OH 是由处于激发态的 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOO}\cdot$ 通过氢过氧化物通道产生, 如式 10 所示.



这些早期理论发表之后, 人们展开了广泛的研究, 大量的实验结果也间接证明了烯烃臭氧氧化体系中 ·OH 的形成. 同时, 研究中得到了链烯烃、环烯烃、萜烯、共轭二烯等约 50 种烯烃臭氧氧化反应中 ·OH 的产率. 实验中通常采用的测量 ·OH 产率的间接方法有两种: “·OH 清除剂法” 和 “示踪剂法 (tracer)”. “·OH 清除剂法” 是先加入高浓度的 “清除剂” (如环己烷、2-丁醇、正辛烷、CO 等) “清除” ·OH, 再通过测量 “·OH-清除剂” 反应产物的量获得 ·OH 产率 (例如, 使用环己烷作为清除剂时, 测量其反应产物环己酮和环己醇的产量, 如图 7 所示); 或是通过定量分析不同浓度的 ·OH 清除剂对于反应计量数的影响来推算得到. “示踪剂法” 是先加入低浓度的 “示踪剂” (通常为碳氢化合物, 如 1,3,5-三甲苯^[30]) 与 ·OH 反应, 再测量臭氧和烯烃反应中示踪剂的消耗量, 结合已知的 ·OH 与示踪剂和烯烃反应的相对速率, 即可推算出体系中 ·OH 的产率. 采用这两种方法测出的 ·OH 产率彼此之间通常比较吻合.

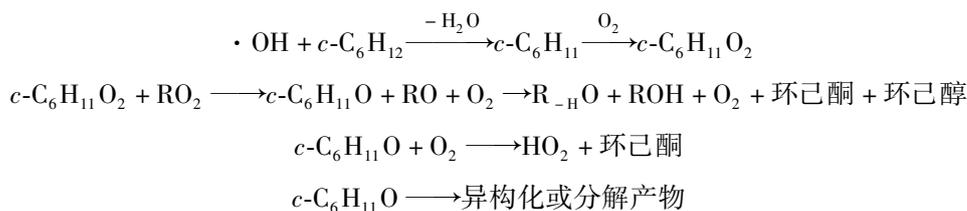


图 7 ·OH 自由基与清除剂 (环己烷) 的反应

Fig. 7 Reactions of ·OH radical with cyclohexane scavenger

3.2 直接法研究

除上述间接测量方法外, 近年来也有一些学者采用直接测量法研究了气相臭氧氧化反应中 ·OH 的形成. 其中最具有代表性的是在高压流动系统中通过激光诱导荧光 (LIF) 检测 ·OH, 这种测量方法可达到 10 ms 的时间分辨率. Kroll 等^[9,31] 使用快速流动反应装置配合 LIF 检测器, 测量了一系列烯烃臭氧氧化反应中 ·OH 的产率 (测量时间为反应进行 10 ms 时, 测量压力为 1—400 Torr). 作者根据实验结果指出, ·OH 的形成有两种机理: 1) 由处于激发态的 CI 快速分解产生; 2) 由 SCI 以较慢速度 (0.1—1 s 内) 分解产生. 在形成 ·OH 的过程中, 激发态的 CI 可能发生单分子分解或碰撞稳定化成为 SCI, 这两个反应是相互竞争的. 根据实验结果, 当气压 ≥ 400 Torr 时, 处于激发态的 CI 大部分碰撞稳定化, 因此可推知, 在正常大气条件下 ·OH 自由基几乎全部由稳定化的 CI 分解产生. 这一发现改变了人们过去对 ·OH 形成机理的理解, 即 ·OH 全部由处于激发态的 CI 分解而产生. 同时也引出一种可能性: 顺式 CI 在进行单分子

分解之前可能被稳定化继而发生双分子反应,则大气条件下 $\cdot\text{OH}$ 的产率便会大大降低(由于稳定化的CI与 H_2O 、 SO_2 、 NO_x 等大气物种的反应)。

随后, Presto 和 Donahue^[32]采用 NO_2 作为清除剂,通过测量其与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成的 HNO_3 的量来得到 $\cdot\text{OH}$ 产率.相较于LIF直接检测法,此方法的测量压力上限可提高至700 Torr.同时, NO_2 可清除所有的SCI(反应生成 $\text{NO}_3\cdot$ 和羰基产物),因此,采用此方法测得的 $\cdot\text{OH}$ 不包括SCI分解产生的部分.实验中观测到的链烯烃的 $\cdot\text{OH}$ 产率均随压力增加而下降,与Kroll等的研究结果一致.他们认为,如果SCI的双分子反应速率足够快,则可与SCI的单分子分解反应构成竞争关系,从而对 HO_x 的形成产生重要影响.

Drozd 等^[33]在最新的研究中采用六氟丙酮(HFA)作为SCI清除剂(生成具有特定结构的SOZ),测量了50—700 Torr压力范围内2,3-二甲基-2-丁烯臭氧化反应中SCI的产率.结果表明,体系中的SCI产率与压力呈高度正相关;约15%的CI形成时所含的能量不足以发生单分子反应,直接形成SCI,其余为激发态.通过与LIF和 NO_2 清除剂法的测量结果相比,作者提出臭氧化反应中 $\cdot\text{OH}$ 的一个重要形成途径是通过稳定化的乙烯基氢过氧化物(vinylhydroperoxide, VHP)中间体的分解.

结合以往研究结果,可以总结:处于激发态的CI可通过快速异构化形成激发态的VHP(VHP^*),在低压下快速分解产生 $\cdot\text{OH}$ 和乙烯氧自由基.而在高压下 VHP^* 发生碰撞稳定形成稳定化的VHP(VHP^\dagger),而后以较慢的速度分解产生 $\cdot\text{OH}$ (约300 ms).随压力增加,越来越多的激发态CI直接被碰撞稳定化,成为SCI,SCI异构化成 VHP^\dagger 后可产生 $\cdot\text{OH}$;在有高浓度或高活性清除剂存在的条件下,SCI也可发生双分子反应,如图8所示.

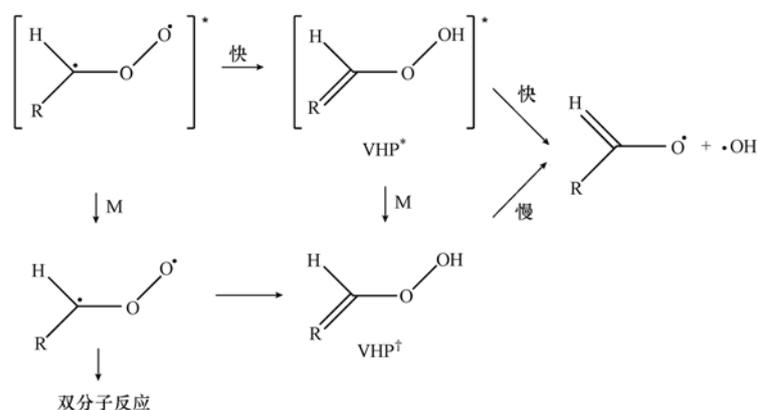


图8 激发态CI的反应机理

Fig. 8 The reaction mechanism of the excited CI

一般认为,只有顺式的CI才能通过氢过氧化物通道产生 $\cdot\text{OH}$,并且 $\cdot\text{OH}$ 中的H原子来源于烯丙基氢,但这无法解释非取代或反式的CI也能产生 $\cdot\text{OH}$.Kroll 等^[10]测量了顺式和反式3-己烯臭氧化反应中的 $\cdot\text{OH}$ 产率,分别为0.30和0.53;然后,他们使用氘替代了顺式和反式3-己烯分子中3,4号碳上的乙烯氢,测得 $\cdot\text{OH}$ 产率分别为0.23和0.49, $\cdot\text{OD}$ 产率分别为0.11和0.07,表明反式CI可通过乙烯氢的位移产生 $\cdot\text{OH}$,其最可能的途径为通过环二氧化丙烷中间体异构化成为一个活化的羧酸分子,而后裂解形成 $\cdot\text{OH}$ 和其它产物,如图9所示.

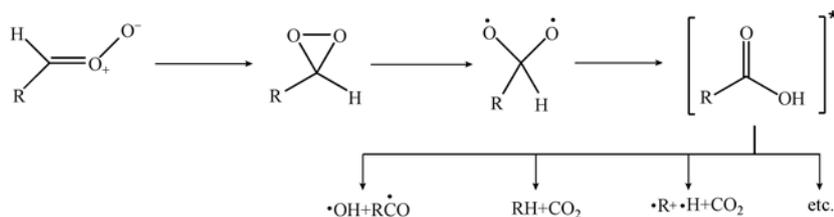


图9 Kroll 等^[10]提出的的羟自由基形成机理

Fig. 9 The mechanism of $\cdot\text{OH}$ radical formation proposed by Kroll et al. ^[10]

4 二次有机气溶胶产物的形成机理

二次有机气溶胶是大气中的一些挥发性有机物或半挥发性有机物 (semi-volatile organic compounds, SVOCs) 经大气氧化和气/粒分配等过程形成的颗粒物, 而臭氧氧化反应是其重要的来源之一。其中, 萜烯类物质因排放量大、反应活性高、形成 SOA 能力强, 近几十年来其臭氧氧化反应备受人们关注。目前对于其反应动力学的研究已相对成熟, 近年来分析技术的发展也使得人们更好地从分子层面上定性定量地了解了萜烯臭氧氧化反应的产物^[34]。然而, 由于这些反应的复杂性, 目前对其反应机理, 尤其是生成低挥发性 SOA 产物的化学机理的了解仍十分有限。

大部分的萜烯来自于生物排放, 一般都含有双键结构。其中 α -萜烯和 β -萜烯分别是含环内双键和环外双键的单萜烯代表, 也是自然界排放量最高的萜烯类化合物, 因此对于 SOA 产物和机理的研究大多集中于这两种萜烯的臭氧氧化反应。反应生成的 SOA 产物主要为多官能团物质, 包括低挥发性的醛酸、酮酸、醇酸、二酸、二羰基化合物等^[35]。

多官能有机酸是 SOA 产物的重要组分, 并被认为是气粒转化的关键物种, 因此人们重点研究了这类产物的形成机理^[36-40]。以往研究普遍认为萜酸是由一次产物与 $\cdot\text{OH}$ 或 O_3 发生二次氧化反应生成, 然而 Koch 等^[37]指出, 萜酸可作为一次产物, 由气相反应直接生成。根据已知的气相反应机理, α -萜烯臭氧氧化可生成两个 CI, CI1 和 CI2。CI2 通过氢过氧化物途径分解产生 $\cdot\text{OH}$, 同时通过一系列自由基反应, 可生成一个 C_9 -酰基过氧自由基。在无 NO_x 存在的条件下, 此酰基过氧自由基可与体系中的 $\text{HO}_2\cdot$ 或 $\text{RO}_2\cdot$ 发生反应; Koch 和 Winterhalter 等^[37]假设, C_9 -酰基过氧自由基通过与 $\text{HO}_2\cdot$ 的反应生成萜酸, 然而 Jenkin 等^[38]通过对 α -萜烯臭氧氧化的计算研究提出, 萜酸是由酰基过氧自由基与 $\text{RO}_2\cdot$ 反应生成的酰基氧自由基异构化形成。Ma 等^[41]通过烟雾箱模拟实验进一步验证了 Jenkin 等提出的反应机理。如图 10 所示, CI2 的单分子分解还可产生降萜酸 (norpinic acid)、萜醛酸 (pinalic acid)、羟基萜酮酸 (OH-pinonic acid)、羟基萜醛酸 (OH-pinalic acid) 等。而降萜酮酸 (norpinonic acid) 来源于 CI1 的单分子分解。CI1 也可与水分子作用, 生成萜酮酸 (pinonic acid) 和萜酮 (pinonaldehyde)。

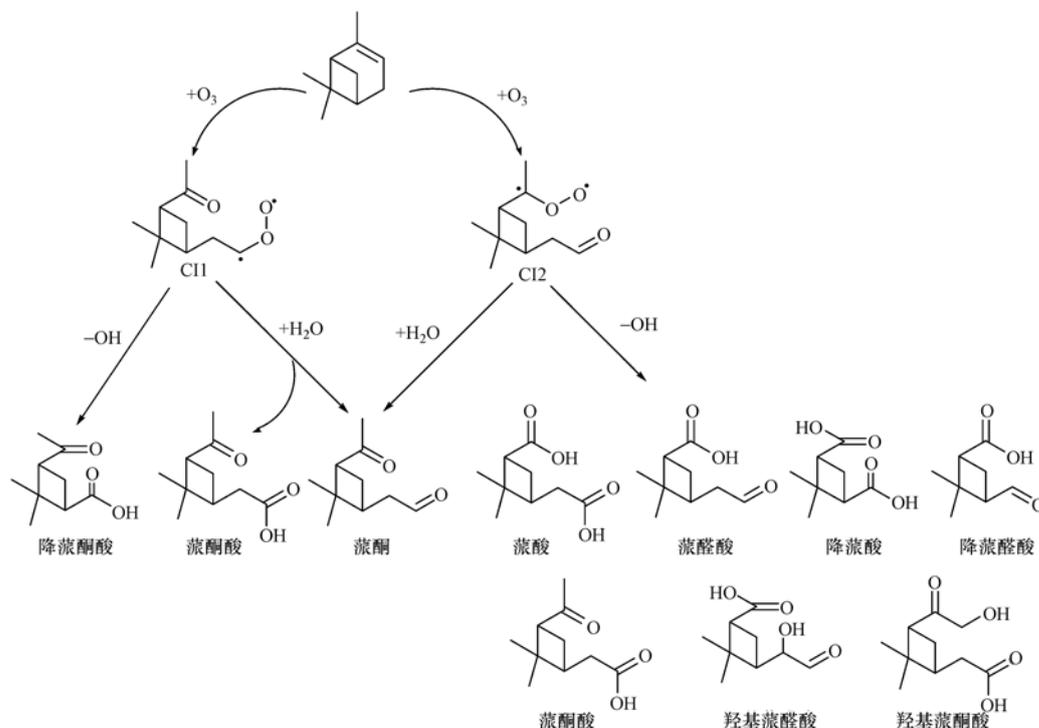


图 10 α -萜烯臭氧氧化生成有机酸的反应途径

Fig. 10 The reaction pathway of organic acid formation from α -pinene ozonolysis

近期的研究还观察到了其它低挥发性 SOA 产物。在对 α -萜烯臭氧氧化反应的烟雾箱模拟研究中, Kückelmann 等^[42]采用大气常压-化学电离质谱 (API-CIMS) 发现了多官能团羧酸 (包括萜酸、降萜酸和

蒎酮酸)均聚或杂聚的二聚物,他们认为这些化合物是气溶胶形成过程中的主要成核物质. Claeys 等^[43]通过液相色谱/(-)电喷雾电离质谱((LC)/(-)ESI-MS)发现了萜烯基酸(terpenylic acid)、2-羟基萜烯基酸(2-hydroxyterpenylic acid)及萜烯基酸乙酸酯(diaterpenylic acid acetate)3种新的 SOA 产物. Gao 等^[44]通过串联质谱(MSⁿ)鉴定了 C₈H₁₂O₄(萜烯基酸)和 C₉H₁₄O₄(蒎酸)的二聚物. Winterhalter 等^[36]使用 LC-MS((-)ESI 或(+)APCI 模式)检测到了氢过氧化物,包括 2-氢过氧基-3-羟基蒎烷(2-hydroperoxy-3-hydroxypinane)以及 3-氢过氧基-2-羟基蒎烷(3-hydroperoxy-2-hydroxypinane). Edney 等^[45]以及 Kubátová 等^[46]在城市和城乡结合部的气溶胶中新发现了一种 α-蒎烯臭氧氧化产物—C₈三酸. Claeys 等^[47]在森林地区的细颗粒物(PM_{2.5})中发现了新的 α-蒎烯光氧化形成 SOA 的示踪化合物——羟基二酸,包括 2-羟基-4-异丙基己二酸,3-羟基戊二酸,和 3-羟基-4,4-二甲基戊二酸. 他们结合烟雾箱实验进一步指出,2-羟基-4-异丙基己二酸是蒎酸水解开环的产物,表明 α-蒎烯氧化生成的一次产物可发生二次反应产生极性更强的化合物.

除均相反应外,近几年的研究表明,非均相反应也可促使分配平衡向颗粒相移动,促进低挥发型 SOA 产物的生成,从而提高 SOA 产率. Iinuma 等^[48]发现在酸催化剂存在下,α-蒎烯臭氧氧化生成的颗粒相中有机物的产率可提高 40%,同时有大量 MW(分子量) > 300 的化合物生成,他们认为其可能原因是反应中生成的半挥发性醛(如蒎醛)通过羟醛缩合或聚合而生成挥发性更低的大分子. Tolocka 等^[49]和 Gao 等^[50]在 α-蒎烯臭氧氧化产物中检测到了多种聚合物,他们指出,这些聚合物可能是由臭氧氧化一次产物,如降蒎酸、蒎酸、蒎酮醛、蒎酮等单体化合物通过羟醛缩合反应、羰基间的缩醛和半缩醛反应、羟基间的缩合反应、酸催化脱水等反应产生. Gao 等^[50]发现,酸性晶种的存在对这些非均相反应有明显的催化作用,但在无晶种存在的条件下,也有低聚物生成,其可能原因为 α-蒎烯的一次产物中存在酸性物质,使气溶胶本身具有一定酸度. Docherty^[23]在多种萜烯的臭氧氧化反应产物中检测到了大量低挥发性有机过氧化物,他们指出,这些过氧化物主要为过氧半缩醛(peroxyhemiacetal),由一次产物中的过氧化物和醛的非均相反应生成.

5 总结

烯烃的臭氧氧化反应是 Criegee 中间体、自由基和二次有机气溶胶的重要来源,对于地球的大气环境有着不容忽视的作用. 近 40 年来,对于烯烃臭氧氧化反应的产物及机理的研究已取得了许多进展,大量间接研究结果证明反应会生成一个活性中间体(CI),CI 可以继续发生单分子或双分子反应,生成一系列自由基和稳定产物. 随着近几年分析技术的提高,对于 CI 的直接观测及其双分子反应动力学的直接测量已见报道. 同时,通过对·OH 自由基的高时间分辨率的直接观测,人们对 CI 单分子分解产生·OH 的反应机理也有了进一步了解. 根据近期研究结果,CI 的双分子反应十分显著,可能与其单分子分解反应构成竞争,则实验室测量的·OH 产率便不适用于大气模型. 因此,对于 CI 的反应机理和动力学的研究仍有待不断深入. 例如,目前对 CI 的直接观测仅限于最简单的 CI—·CH₂OO·,对于更复杂的、含取代基的 CI 的直接研究将大大有助于我们了解不同结构的 CI 的反应性,尤其是与其单分子反应之间的竞争关系;同时,CI 与不同大气分子(CI 清除剂)的反应途径和速率也有待进一步研究,这将有助于我们理解 CI 对不同分子的反应活性的差异.

近年来科学家们在烯烃臭氧氧化反应中 SOA 形成和产物组成等方面开展了大量研究,尤其是 α-蒎烯臭氧化的反应. 但由于生成 SOA 的反应十分复杂,对于详细反应机理仍需深入研究. 目前文献中提出的机理多基于假设,需要更多地通过实验手段检验并深入研究反应中主要颗粒相产物的形成机理,包括气相反应途径和非均相反应途径. 除单萜烯和异戊二烯外,倍半萜烯大气臭氧氧化反应的重要性已引起人们的重视. 此类 C₁₅H₂₄ 化合物一般含二个或多个双键,与单萜烯相比具有更高的反应活性和 SOA 生成潜势,因此需要对其大气化学反应机理深入探索. 所得结果可帮助我们进一步了解烯烃臭氧氧化生成 SOA 的机制,有助于建立包含 SOA 产物组成和形成途径的详细对流层化学模型.

参 考 文 献

- [1] Calvert J G, Atkinson R, Kerr J A, et al. The mechanisms of atmospheric oxidation of alkenes [M]. Oxford: Oxford University Press, 2000: 172-335
- [2] Johnson D, Marston G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37: 699-716
- [3] Cox R A, Penkett S A. Aerosol formation from sulphur dioxide in the presence of ozone, olefinic hydrocarbons [J]. Journal of Chemical Society, 1972, 68:1735-1753 DOI: 10.1039/F19726801735
- [4] 汪午, 王省良, 李黎, 等. 天然源二次有机气溶胶的研究进展 [J]. 地球化学, 2008, 37(1): 77-86
- [5] Cremer D. Theoretical determination of molecular structure and conformation. 6. The criegee intermediate evidence for a stabilization of its syn form by alkyl substituents [J]. Journal of American Chemical Society, 1979, 101(24): 7199-7205
- [6] Cremer D, Gauss J, Kraka E, et al. A CCSD(T) investigation of carbonyl oxide and dioxirane. 3. Equilibrium geometries, dipole moments, infrared spectra, heats of formation and isomerization energies [J]. Chemical Physics Letters, 1993, 209(5/6): 547-556
- [7] 于静, 沈敏敏, 哈成勇, 等. 烯烃臭氧氧化反应中两性离子反应新进展 [J]. 化工进展, 2010, 29(2): 328-333
- [8] Horie O, Moortgat G K. Gas-phase ozonolysis of alkenes. Recent advances in mechanistic investigations [J]. Accounts of Chemical Research, 1998, 31(7): 387-396
- [9] Kroll J H, Sahay S R, Anderson J G, et al. Mechanism of HO_x formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(18): 4446-4457
- [10] Kroll J H, Donahue N M, Cee V J, et al. Gas-phase ozonolysis of alkenes: Formation of OH from anti carbonyl oxides [J]. Journal of American Chemical Society, 2002, 124(29): 8518-8519
- [11] Hatakeyama S, Akimoto H. Reactions of criegee intermediates in the gas phase [J]. Research on Chemical Intermediates, 1994, 20(3/5): 503-524
- [12] Fenske J D, Hasson A S, Ho A W, et al. Measurement of absolute unimolecular and bimolecular rate constants for CH₃CHOO generated by the trans-2-butene reaction with ozone in the gas phase [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(44): 9921-9932
- [13] Tobias H J, Ziemann P J. Kinetics of the gas-phase reactions of alcohols, aldehydes, carboxylic acids, and water with the C₁₃ stabilized criegee intermediate formed from ozonolysis of 1-tetradecene [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(25): 6129-6135
- [14] Horie O, Neeb P, Limbach S, et al. Geophysical formation of formic acid and organic peroxides in the ozonolysis of ethene with added water vapour [J]. Geophysical Research Letters, 1994, 21(44): 1523-1526
- [15] Tobias H J, Docherty K S, Beving D E, et al. Effect of relative humidity on the chemical composition of secondary organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O₃ [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(11): 2116-2125
- [16] Baker J, Aschmann S M, Arey J, et al. Reactions of stabilized criegee intermediates from the gas-phase reactions of O₃ with selected alkenes [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2002, 34(2): 73-85
- [17] Anglada J M, Aplincourt P, Bofill J M, et al. Atmospheric formation of OH radicals and H₂O₂ from alkene ozonolysis under humid conditions [J]. Chemical Physics Physical Chemistry, 2002, 3(2): 215-221
- [18] Tillmann R, Hallquist M, Jonsson A M, et al. Influence of relative humidity and temperature on the production of pinonaldehyde and OH radicals from the ozonolysis of α -pinene [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10: 7057-7072 DOI: 10.5194/acp-10-7057-2010
- [19] Neeb P, Horie O, Moortgat G K. Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of hydroxylic compounds [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1996, 28(10): 721-730
- [20] Tobias H J, Ziemann P J. Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O₃ in the presence of alcohols and carboxylic acids [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(11): 2105-2115
- [21] Ziemann P J. Formation of alkoxyhydroperoxy aldehydes and cyclic peroxyhemiacetals from reactions of cyclic alkenes with O₃ in the presence of alcohols [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107(12): 2048-2060
- [22] Winterhalter R, Neeb P, Grossmann D, et al. Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β -pinene [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2000, 35(2): 165-197
- [23] Docherty K S, Ziemann P J. Effects of stabilized criegee intermediate and OH radical scavengers on aerosol formation from reactions of β -pinene with O₃ [J]. Atmospheric Science & Technology, 2003, 37(11): 877-891
- [24] Taatjes C A, Meloni G, Selby T M, et al. Direct observation of the gas-phase criegee intermediate (CH₂OO) [J]. Journal of American Chemical Society, 2008, 130(36): 11883-11885
- [25] Welz O, Savee J D, Osborn D L, et al. Direct kinetic measurements of criegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂ [J]. Science, 2012, 335(6065): 204-207
- [26] Finlayson B J, Pitts J N, Akimoto H. Production of vibrationally excited OH in chemiluminescent ozone-olefin reactions [J]. Chemical Physics Letters, 1972, 12(3): 495-498
- [27] Herron J T, Huie R E. Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase propene and isobutene [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1978, 10(10): 1019-1041

- [28] Martinez R I, Herron J T, Huie R E. The mechanism of ozone-alkene reactions in the gas phase. A mass spectrometric study of the reactions of eight linear and branched-chain alkenes [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1981, 103(13): 3807-3820
- [29] Niki H, Maker P D, Savage C M, et al. FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(4):941-946
- [30] Rickard A R, Johnson D, McGill C D, et al. OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(38):7656-7664
- [31] Kroll J H, Clarke J S, Donahue N M, et al. Mechanism of HO_x formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(9):1554-1560
- [32] Presto A A, Donahue N M. Ozonolysis fragment quenching by nitrate formation: The pressure dependence of prompt OH radical formation [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(42):9096-9104
- [33] Drozd G T, Kroll J H, Donahue N M. 2,3-dimethyl-2-butene (TME) ozonolysis: Pressure dependence of stabilized criegee intermediates and evidence of stabilized vinyl hydroperoxides [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(2):161-166
- [34] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change* [M]. USA: Wiley-Interscience, 1998, 647-649
- [35] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, et al. Organic aerosol and global climate modelling: A review [J]. *Atmospheric Chemical Physics* 2005, 5(4):1053-1123
- [36] Winterhalter R, Dingenen R Van, Larsen B R, et al. LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene by ozone and OH radicals [J]. *Atmospheric Chemical Physics Discussion*, 2003, 3:1-39
- [37] Koch S, Winterhalter R, Uherek E. Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes [J]. *Atmosphere Environment*, 2000, 34(23):4031-4042
- [38] Jenkin M E, Shallcross D E, Harvey J N. Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene [J]. *Atmosphere Environment*, 2000, 34(18): 2837-2850
- [39] Christoffersen T S, Hjorth J, Horie O, et al. Cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene [J]. *Atmosphere Environment*, 1998, 32(10):1657-1661
- [40] Jaoui M, Kamens R M. Mass balance of gaseous and particulate products from β -pinene/O₃/air in the absence of light and β -pinene/NO_x/air in the presence of natural sunlight [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003, 45(2):101-141
- [41] Ma Y, Russell A T, Marston G. Mechanisms for the formation of secondary organic aerosol components from the gas-phase ozonolysis of α -pinene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(29):4294-4312
- [42] Kückelmann U, Warscheid S, Hoffmann T. On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytic Chemistry*, 2000, 72(8):1905-1912
- [43] Claeys M, Iinuma Y, Szmigielski R, et al. Terpenylic acid and related compounds from the oxidation of α -Pinene: Implications for new particle formation and growth above forests [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 41(18): 6976-6982
- [44] Gao Y Q, Wiley A H, IV, Murray V J, et al. Molecular composition of monoterpene secondary organic aerosol at low mass loading [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20): 7897-7902
- [45] Edney E O, Kleindienst T E, Conner T S, et al. Polar organic oxygenates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States [J]. *Atmosphere Environment*, 2003, 37(28): 3947-3965
- [46] Kubátová A, Vermeylen R, Claeys M, et al. Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds [J]. *Atmosphere Environment*, 2000, 34(29/30):5037-5051
- [47] Claeys M, Szmigielski R, Kourtchev I, et al. Hydroxydicarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5):1628-1634
- [48] Iinuma Y, Ito O B, Gnauk T, et al. Aerosol chamber study of the α -pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(5): 761-773
- [49] Tolocka M P, Jang M, Ginter J M, et al. Formation of oligomers in secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5):1428-1434
- [50] Gao S, Keywood M, Ng N L, et al. Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and α -pinene [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, 108(46):10147-10164

Advances in the studies of the mechanisms of gas-phase alkene ozonolysis

YUAN Cheng *MA Yan* * *CHEN Mindong*

(Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China)

ABSTRACT

The gas-phase reactions of ozone with alkenes are very important reactions in the atmosphere. They are significant sources of secondary organic aerosol and a number of free radicals, and they are closely related to air quality and human life. Based on previous research findings, this article introduced the Criegee mechanism for the ozonolysis reaction, followed by discussions on the structure and reaction pathways of Criegee intermediates, the mechanisms of formation of the $\cdot\text{OH}$ radical, and the formation mechanisms of secondary organic aerosol products. Aspects of further research were then suggested.

Keywords: alkene, gas-phase ozonolysis, Criegee intermediate, $\cdot\text{OH}$ radical, secondary organic aerosol.