Supporting Information

A Quantum Chemical Study on •Cl-initiated Atmospheric Degradation of Acrylonitrile

Jingyu Sun[1*], Youxiang Shao[2], Wenzhong Wu[3], Yizhen Tang[4], Yunju Zhang[5], Yiming Hu[1], Jiangyan Liu[1], Huiyang Yi[1], Fang Chen[1], Yinfang Cheng[1]

[1] *Hubei Collaborative Innovation Center for Rare Metal Chemistry, Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis & Reuse Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University, Cihu Road 11, Huangshi, Hubei 435002, P. R. China*

[2]*School of Materials Science and Engineering, MOE Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, P. R. China*

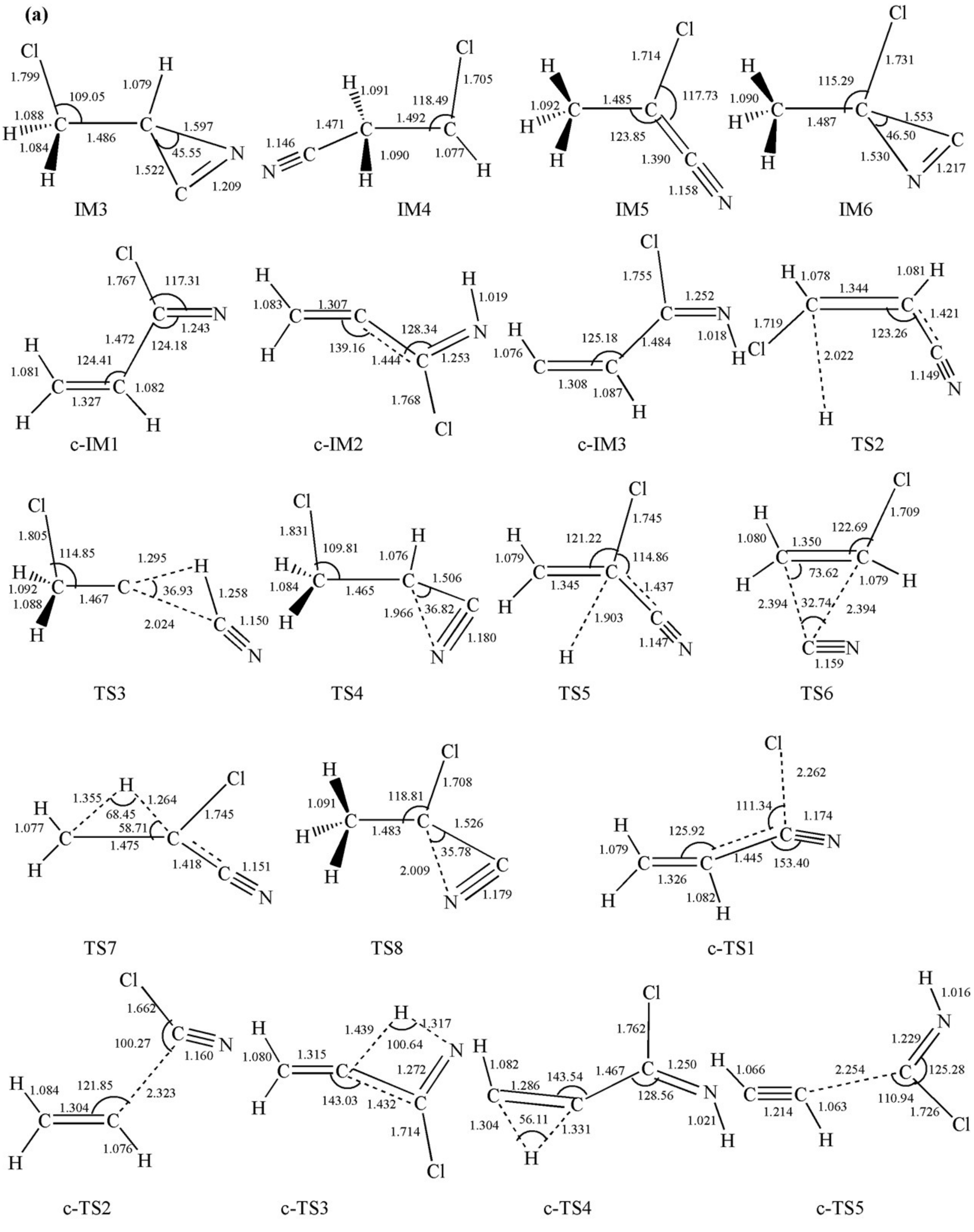
[3]*College of Foreign Languages, Hubei Normal University, Cihu Road 11, Huangshi, Hubei 435002, P. R. China*

[4]*School of Environmental and municipal Engineering, Qingdao Technological University, Fushun Road 11. Qingdao, Shandong, 266033 P.R. China.*

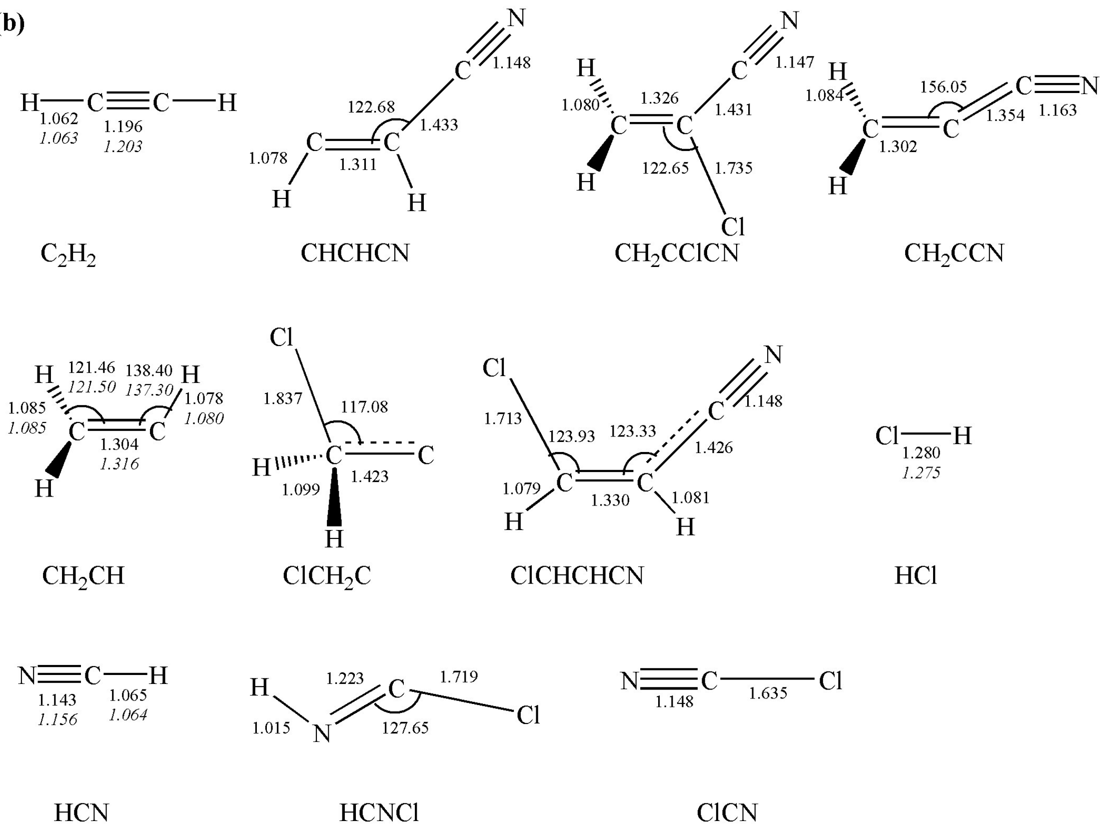
[5]*Key Laboratory of Photoinduced Functional Materials, Mianyang Normal University, Mianyang 621000, PR China*

∗ Corresponding author. Email address: sunjy231@gmail.com Tel.:; Fax: 0714-6515602

Fig. S1 Optimized geometries (length in Å and angle in degree) for other intermediates, transition states, and products as shown in (a) and (b). The experimental data are in *Italic*.

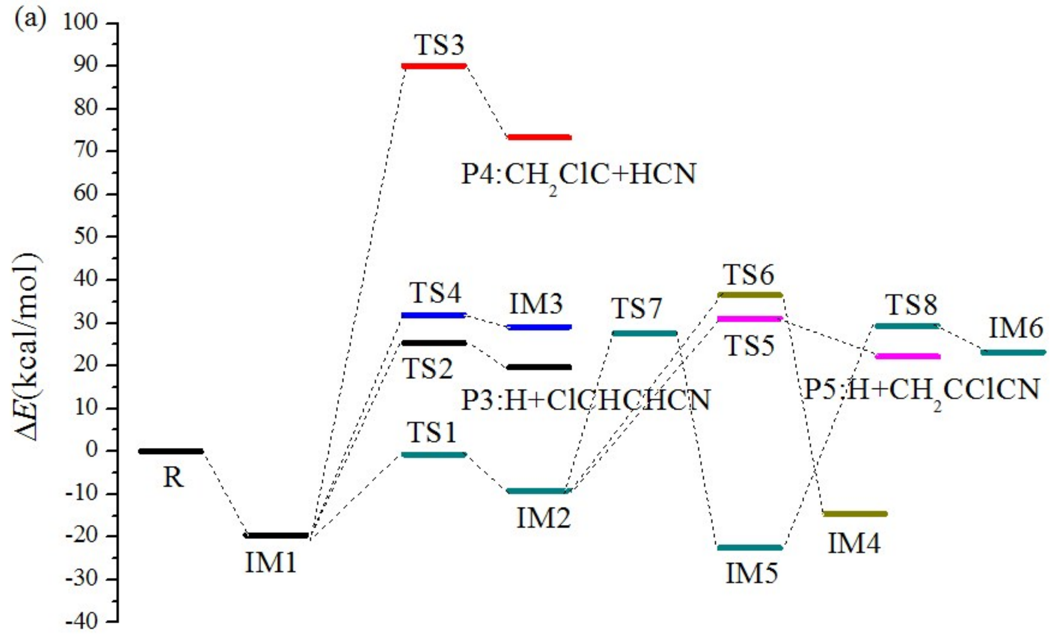


(b)



H—C≡C—H
1.062 1.196
1.063 1.203
C2H2
1.148 122.68 1.433 1.078 1.311
CHCHCN
1.147 1.080 1.326 1.431 122.65 1.735
CH2CClCN
1.084 156.05 1.354 1.163 1.302
CH2CCN
121.46 138.40 121.50 137.30 1.085 1.085 1.078 1.080 1.304 1.316
CH2CH
1.837 117.08 1.423 1.099
ClCH2C
1.713 123.93 123.33 1.148 1.426 1.079 1.330 1.081
ClCHCHCN
1.280
1.275
HCl
1.143 1.065
1.156 1.064
HCN
1.223 1.719 1.015 127.65
HCNCl
1.148 1.635
ClCN

Fig.S2 Potential energy diagram of the unimportant reaction channels (a) and (b) at the UCCSD(T)/cc-PVTZ//M05-2X/6-311++G(d,p) level.



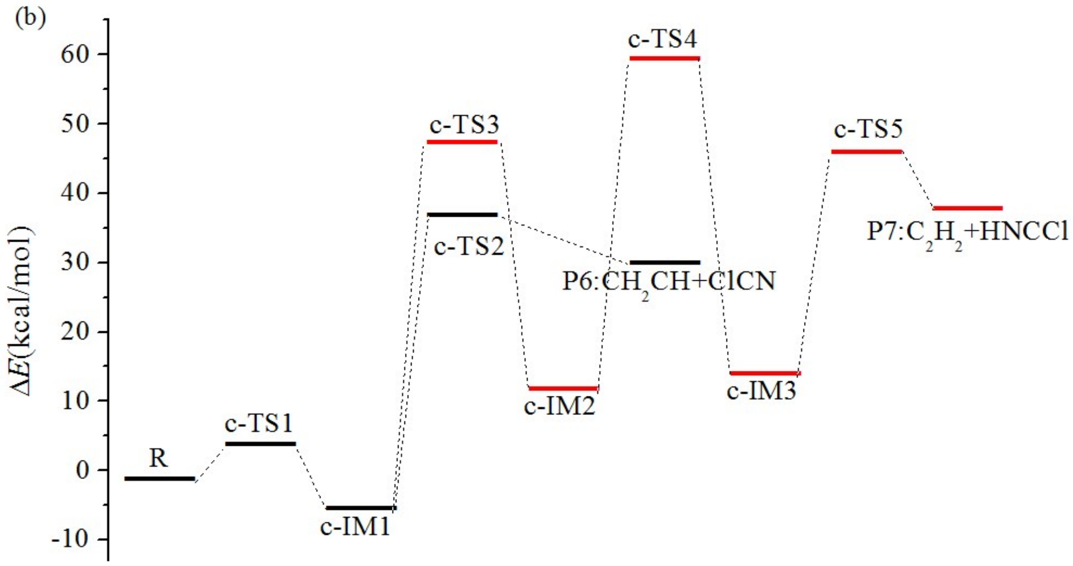
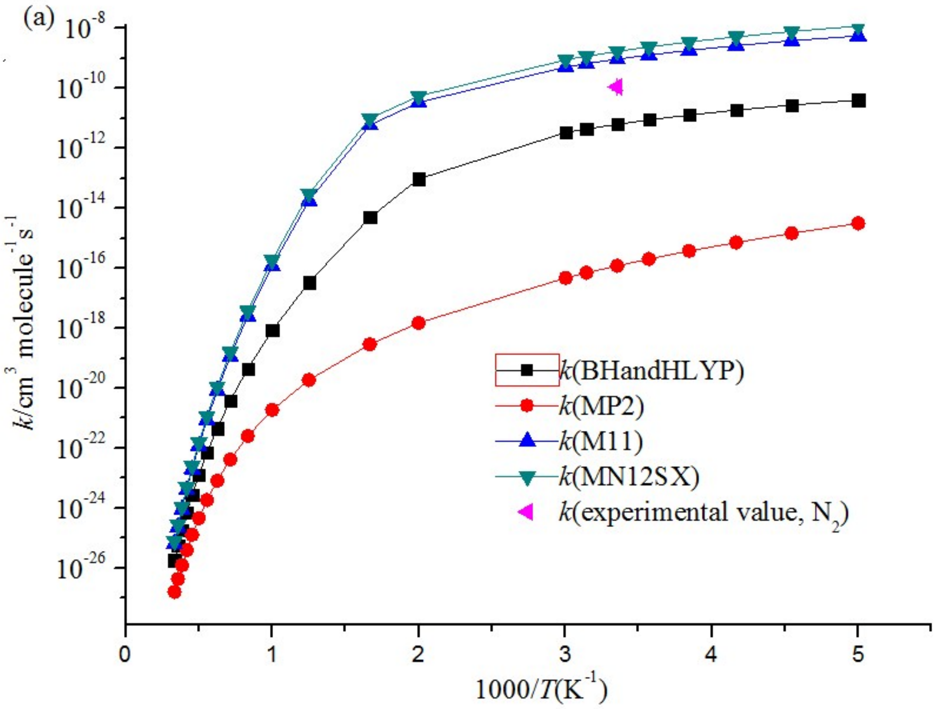


Fig. S3 Temperature dependence of the rate constants at other theoretical methods (a) at 760 Torr N_2; (b) at 1 Torr He.



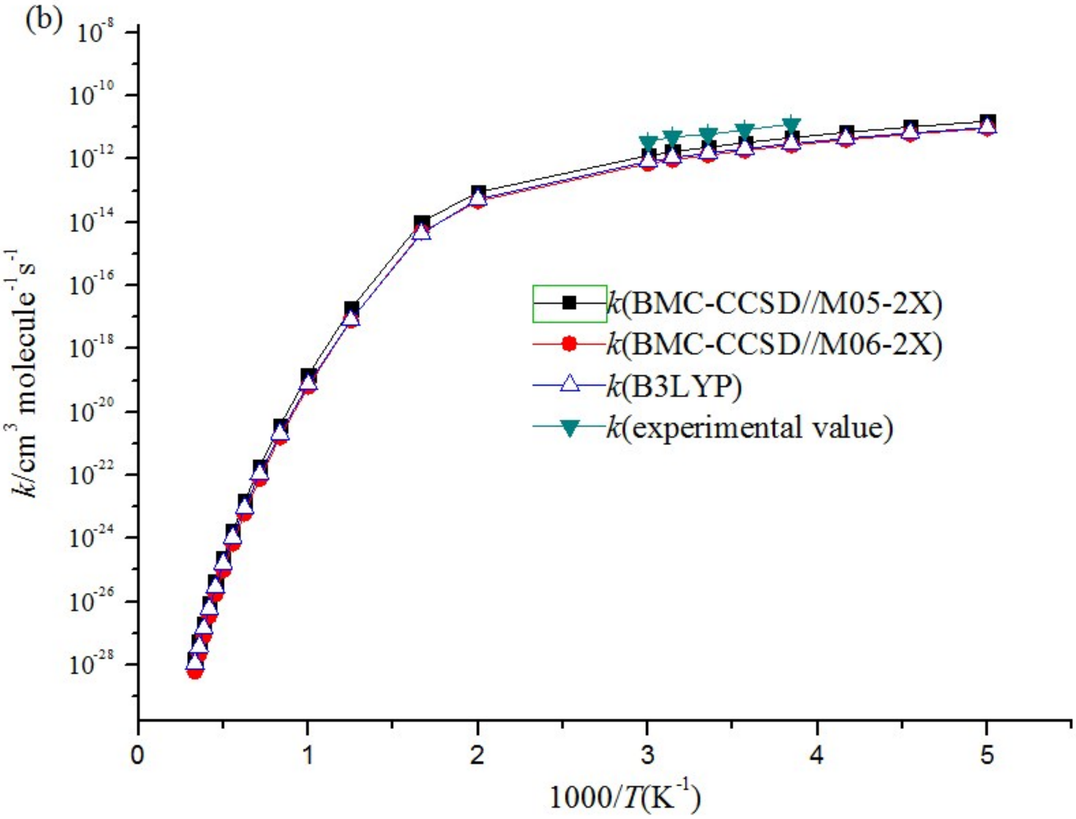


Table S1. Relative energies(ΔE) for the other species (energies in kcal mol^{-1}).

Species	ΔE^a	ΔE^b
R: CH_2=CHCN+Cl	0.00	0.00
P3:H+ClCHCHCN	18.02	19.63
P4:CH_2ClC+HCN	71.85	73.30
P5:H+CH_2CClCN	20.95	22.12
P6:CH_2CH+ClCN	33.19	31.19
P7:C_2H_2+HNCCl	38.14	39.09
IM3	23.65	29.10
IM4	-18.20	-14.62
IM5	-26.69	-22.49
IM6	17.49	23.19
TS2	25.08	25.31
TS3	90.16	90.06
TS4	28.16	31.91
TS5	31.09	31.07
TS6	33.34	36.50
TS7	23.72	27.56
TS8	26.34	29.27
c-IM1	-8.70	-4.28
c-IM2	8.28	12.97
c-IM3	10.57	15.15
c-TS1	1.40	5.03
c-TS2	36.67	38.05
c-TS3	44.14	48.55
c-TS4	56.92	60.70
c-TS5	43.82	47.22

[a]M05-2X/6-311++G(d,p);[b]UCCSD-ccPVTZ//M05-2X/6-311++G(d,p)

Table S2 The coordinates, rotational constants, and harmonic frequencies of reactants and IM1

Species	Coordinates(Atom, X, Y, Z)				Rotational constants(cm^{-1})	Frequencies
CH_2=CHCN	C	-0.005245	0.000000	-0.005592	1.669, 0.168, 0.152	237, 353, 586, 720, 892, 1014, 1027, 1124, 1333, 1463,1717, 2413, 3197, 3230, 3294
	H	0.005412	0.000000	1.074545		
	H	0.942153	0.000000	-0.525485		
	C	-1.157515	0.000000	-0.667452		
	H	-2.111380	0.000000	-0.158610		
	C	-1.208053	0.000000	-2.099112		
	N	-1.264285	0.000000	-3.245738		
Cl	Cl	-2.192771	-0.373494	0.000000		
IM1	C	0.492511	0.720855	0.471412	0.392, 0.065, 0.059	53, 215, 290, 428, 561, 636, 720, 870, 1042, 1153, 1217, 1303, 1416, 1505, 2240, 3134, 3213, 3250
	H	0.226236	0.441788	1.483835		
	H	0.957050	1.701085	0.450880		
	C	-0.657625	0.642953	-0.452590		
	H	-0.581900	1.062469	-1.443967		
	C	-1.812983	-0.052112	-0.112001		
	N	-2.778996	-0.615915	0.187887		
	Cl	1.781101	-0.443004	-0.068243		

Table S3 The rate constants at various methods in the temperature of 200-3000 K and at 760 Torr N_2. (k is in cm^3 $molecule^{-1}s^{-1}$)

T(K)	k^a	k^b	k^c	k^d	k^e	k^f	k^g	k^h	k^i	k^j	k^m	k^n
200	3.15×10^{-10}	4.09×10^{-11}	3.14×10^{-15}	5.61×10^{-9}	1.19×10^{-8}	1.92×10^{-9}	1.78×10^{-9}	1.98×10^{-9}	1.66×10^{-9}	1.31×10^{-9}	8.74×10^{-10}	
220	2.55×10^{-10}	2.76×10^{-11}	1.47×10^{-15}	3.85×10^{-9}	7.82×10^{-9}	1.43×10^{-9}	1.29×10^{-9}	1.49×10^{-9}	1.27×10^{-9}	9.62×10^{-10}	6.09×10^{-10}	
240	2.0×10^{-10}	1.88×10^{-11}	7.25×10^{-16}	2.65×10^{-9}	5.21×10^{-9}	1.06×10^{-9}	9.31×10^{-10}	1.12×10^{-9}	9.65×10^{-10}	7.04×10^{-10}	4.26×10^{-10}	
260	1.60×10^{-10}	1.28×10^{-11}	3.75×10^{-16}	1.84×10^{-9}	3.51×10^{-9}	7.90×10^{-10}	6.75×10^{-10}	8.36×10^{-10}	7.30×10^{-10}	5.15×10^{-10}	2.99×10^{-10}	
280	1.25×10^{-10}	8.82×10^{-12}	2.03×10^{-16}	1.29×10^{-9}	2.39×10^{-9}	5.85×10^{-10}	4.89×10^{-10}	6.24×10^{-10}	5.51×10^{-10}	3.76×10^{-10}	2.11×10^{-10}	
298	9.9×10^{-10}	6.33×10^{-12}	1.21×10^{-16}	9.36×10^{-10}	1.70×10^{-9}	4.46×10^{-10}	3.66×10^{-10}	4.78×10^{-10}	4.27×10^{-10}	2.83×10^{-10}	1.54×10^{-10}	$(1.11\pm0.23)\times10^{-10}$
318	7.62×10^{-10}	4.39×10^{-12}	7.04×10^{-17}	6.61×10^{-10}	1.18×10^{-9}	3.30×10^{-10}	2.66×10^{-10}	3.56×10^{-10}	3.21×10^{-10}	2.07×10^{-10}	1.10×10^{-10}	
333	6.24×10^{-10}	3.35×10^{-12}	4.79×10^{-17}	5.11×10^{-10}	8.98×10^{-10}	2.63×10^{-10}	2.10×10^{-10}	2.85×10^{-10}	2.59×10^{-10}	1.64×10^{-10}	8.49×10^{-11}	
500	6.09×10^{-12}	9.51×10^{-14}	1.50×10^{-18}	3.39×10^{-11}	5.48×10^{-11}	2.20×10^{-11}	1.58×10^{-11}	2.45×10^{-11}	2.36×10^{-11}	1.28×10^{-11}	5.49×10^{-12}	
600	9.53×10^{-13}	4.90×10^{-15}	2.92×10^{-19}	5.91×10^{-12}	9.79×10^{-12}	4.03×10^{-12}	2.48×10^{-12}	4.71×10^{-12}	4.98×10^{-12}	2.14×10^{-12}	6.38×10^{-13}	
800	3.00×10^{-15}	3.38×10^{-17}	1.88×10^{-20}	1.79×10^{-14}	3.06×10^{-14}	1.30×10^{-14}	7.04×10^{-15}	1.60×10^{-14}	2.10×10^{-14}	6.89×10^{-15}	1.91×10^{-15}	
1000	2.85×10^{-17}	8.40×10^{-19}	1.89×10^{-21}	1.19×10^{-16}	1.85×10^{-16}	9.37×10^{-17}	5.72×10^{-17}	1.11×10^{-16}	1.40×10^{-16}	5.68×10^{-17}	2.03×10^{-17}	
1200	7.81×10^{-19}	4.46×10^{-20}	2.53×10^{-22}	2.55×10^{-18}	3.73×10^{-18}	2.13×10^{-18}	1.41×10^{-18}	2.45×10^{-18}	3.00×10^{-18}	1.41×10^{-18}	6.06×10^{-19}	
1400	4.17×10^{-20}	3.84×10^{-21}	4.21×10^{-23}	1.15×10^{-19}	1.60×10^{-19}	9.96×10^{-20}	7.00×10^{-20}	1.12×10^{-19}	1.35×10^{-19}	7.06×10^{-20}	3.44×10^{-20}	

1600	3.50×10^{-21}	4.61×10^{-22}	8.27×10^{-24}	8.44×10^{-21}	1.14×10^{-20}	7.56×10^{-21}	5.56×10^{-21}	8.40×10^{-21}	9.91×10^{-21}	5.64×10^{-21}	3.02×10^{-21}	
1800	4.06×10^{-22}	7.10×10^{-23}	1.86×10^{-24}	8.85×10^{-22}	1.16×10^{-21}	8.13×10^{-22}	6.18×10^{-22}	8.92×10^{-22}	1.04×10^{-21}	6.30×10^{-22}	3.64×10^{-22}	
2000	6.01×10^{-23}	1.32×10^{-23}	4.69×10^{-25}	1.21×10^{-22}	1.55×10^{-22}	1.13×10^{-22}	8.87×10^{-23}	1.23×10^{-22}	1.43×10^{-22}	9.08×10^{-23}	5.57×10^{-23}	
2200	1.08×10^{-23}	2.87×10^{-24}	1.30×10^{-25}	2.04×10^{-23}	2.57×10^{-23}	1.94×10^{-23}	1.55×10^{-23}	2.09×10^{-23}	2.40×10^{-23}	1.59×10^{-23}	1.03×10^{-23}	
2400	2.27×10^{-24}	7.04×10^{-25}	3.93×10^{-26}	4.05×10^{-24}	5.03×10^{-24}	3.91×10^{-24}	3.19×10^{-24}	4.19×10^{-24}	4.79×10^{-24}	3.29×10^{-24}	2.21×10^{-24}	
2600	5.42×10^{-25}	1.92×10^{-25}	1.27×10^{-26}	9.22×10^{-25}	1.13×10^{-24}	9.02×10^{-25}	7.47×10^{-25}	9.61×10^{-25}	1.09×10^{-24}	7.73×10^{-25}	5.37×10^{-25}	
2800	1.44×10^{-25}	5.72×10^{-26}	4.40×10^{-27}	2.36×10^{-25}	2.87×10^{-25}	2.33×10^{-25}	1.95×10^{-25}	2.47×10^{-25}	2.80×10^{-25}	2.03×10^{-25}	1.45×10^{-25}	
3000	4.21×10^{-26}	1.84×10^{-26}	1.61×10^{-27}	6.64×10^{-26}	8.00×10^{-26}	6.62×10^{-26}	5.62×10^{-26}	6.99×10^{-26}	7.90×10^{-26}	5.85×10^{-26}	4.30×10^{-26}	

[a]B3LYP/6-311++G(d,p);[b]BHandHLYP/6-311++G(d,p);[c]MP2/6-311++G(d,p);[d]M11/6-311++G(d,p);[e]MN12SX/6-311++G(d,p);[f]M06-2X/6-311++G(d,p); [g]BMC-CCSD//M06-2X/6-311++G(d,p);[h]UCCSD(T)/cc-PVTZ//M06-2X/6-311++G(d,p);[i]M05-2X/6-311++G(d,p);[j]BMC-CCSD//M05-2X/6-311++G(d,p); [m]UCCSD(T)/cc-PVTZ//M05-2X/6-311++G(d,p);[n]experimental data

Table S4 The rate constants at various methods in the temperature of 200-3000 K and at 1.0 Torr He. (k is in cm^3 molecule^{-1}s^{-1})

T(K)	k^a	k^b	k^c	k^d	k^e	k^f	k^g	k^h
200	3.08×10^{-11}	1.56×10^{-11}	2.72×10^{-12}	2.97×10^{-11}	9.33×10^{-12}	1.44×10^{-11}	9.91×10^{-12}	
220	2.04×10^{-11}	1.03×10^{-11}	1.78×10^{-12}	1.95×10^{-11}	6.05×10^{-12}	9.45×10^{-12}	6.58×10^{-12}	
240	1.37×10^{-11}	6.89×10^{-12}	1.19×10^{-12}	1.30×10^{-11}	4.00×10^{-12}	6.32×10^{-12}	4.44×10^{-12}	
260	9.38×10^{-12}	4.70×10^{-12}	8.12×10^{-13}	8.85×10^{-12}	2.70×10^{-12}	4.29×10^{-12}	3.04×10^{-12}	$(1.27\pm0.08)\times10^{-11}$
280	6.49×10^{-12}	3.25×10^{-12}	5.59×10^{-13}	6.10×10^{-12}	1.84×10^{-12}	2.96×10^{-12}	2.11×10^{-12}	$(8.2\pm0.9)\times10^{-12}$
298	4.71×10^{-12}	2.35×10^{-12}	4.04×10^{-13}	4.40×10^{-12}	1.32×10^{-12}	2.14×10^{-12}	1.53×10^{-12}	$(6.0\pm0.9)\times10^{-12}$
318	3.33×10^{-12}	1.66×10^{-12}	2.84×10^{-13}	3.10×10^{-12}	9.25×10^{-13}	1.50×10^{-12}	1.08×10^{-12}	$(5.0\pm0.3)\times10^{-12}$
333	2.58×10^{-12}	1.28×10^{-12}	2.19×10^{-13}	2.39×10^{-12}	7.12×10^{-13}	1.16×10^{-12}	8.33×10^{-13}	$(3.5\pm0.2)\times10^{-12}$
500	1.86×10^{-13}	8.88×10^{-14}	1.38×10^{-14}	1.65×10^{-13}	4.66×10^{-14}	8.07×10^{-14}	5.41×10^{-14}	
600	2.88×10^{-14}	1.01×10^{-14}	1.02×10^{-15}	2.09×10^{-14}	4.75×10^{-15}	1.08×10^{-14}	4.35×10^{-15}	
800	5.33×10^{-17}	1.83×10^{-17}	2.14×10^{-18}	3.42×10^{-17}	7.84×10^{-18}	1.79×10^{-17}	7.97×10^{-18}	
1000	3.46×10^{-19}	1.49×10^{-19}	2.27×10^{-20}	2.43×10^{-19}	6.30×10^{-20}	1.22×10^{-19}	7.49×10^{-20}	
1200	7.45×10^{-21}	3.72×10^{-21}	6.79×10^{-22}	5.56×10^{-21}	1.56×10^{-21}	2.72×10^{-21}	2.06×10^{-21}	
1400	3.35×10^{-22}	1.86×10^{-22}	3.87×10^{-23}	2.61×10^{-22}	7.78×10^{-23}	1.25×10^{-22}	1.10×10^{-22}	
1600	2.47×10^{-23}	1.49×10^{-23}	3.40×10^{-24}	1.98×10^{-23}	6.18×10^{-24}	9.35×10^{-24}	9.26×10^{-24}	
1800	2.59×10^{-24}	1.66×10^{-24}	4.10×10^{-25}	2.13×10^{-24}	6.88×10^{-25}	9.94×10^{-25}	1.08×10^{-24}	
2000	3.55×10^{-25}	2.40×10^{-25}	6.28×10^{-26}	2.97×10^{-25}	9.87×10^{-26}	1.37×10^{-25}	1.59×10^{-25}	
2200	5.99×10^{-26}	4.21×10^{-26}	1.16×10^{-26}	5.09×10^{-26}	1.73×10^{-26}	2.33×10^{-26}	2.86×10^{-26}	
2400	1.19×10^{-26}	8.67×10^{-27}	2.48×10^{-27}	1.02×10^{-26}	3.54×10^{-27}	4.67×10^{-27}	6.01×10^{-27}	
2600	2.72×10^{-27}	2.04×10^{-27}	6.04×10^{-28}	2.36×10^{-27}	8.30×10^{-28}	1.07×10^{-27}	1.43×10^{-27}	
2800	6.96×10^{-28}	5.35×10^{-28}	1.63×10^{-28}	6.10×10^{-28}	2.17×10^{-28}	2.75×10^{-28}	3.81×10^{-28}	
3000	1.96×10^{-28}	1.54×10^{-28}	4.82×10^{-29}	1.73×10^{-28}	6.24×10^{-29}	7.77×10^{-29}	1.11×10^{-28}	

[a]M05-2X/6-311++G(d,p);[b]BMC-CCSD//M05-2X/6-311++G(d,p);[c]UCCSD(T)/cc-PVTZ//M05-2X/6-311++G(d,p);[d]M06-2X/6-311++G(d,p);
[e]BMC-CCSD//M06-2X/6-311++G(d,p);[f]UCCSD(T)/cc-PVTZ//M06-2X/6-311++G(d,p);[g]B3LYP/6-311++G(d,p);[h]experimental data

Table S5 The rate constants at various methods in the pressures of 10^{-5}-10^{9} Torr He and at 298 K

P(Torr)	k^a	k^b	k^c	k^d	k^e	k^f	k^g	k^h
10^{-5}	4.78×10^{-17}	2.37×10^{-17}	4.05×10^{-18}	1.77×10^{-17}	1.33×10^{-17}	2.15×10^{-17}	1.67×10^{-17}	
10^{-4}	4.78×10^{-16}	2.37×10^{-16}	4.05×10^{-17}	1.77×10^{-16}	1.33×10^{-16}	2.15×10^{-16}	1.67×10^{-16}	
10^{-3}	4.78×10^{-15}	2.37×10^{-15}	4.05×10^{-16}	1.77×10^{-15}	1.33×10^{-15}	2.15×10^{-15}	1.67×10^{-15}	
0.01	4.78×10^{-14}	2.37×10^{-14}	4.05×10^{-15}	1.77×10^{-14}	1.33×10^{-14}	2.15×10^{-14}	1.67×10^{-14}	
0.5	2.37×10^{-12}	1.18×10^{-12}	2.02×10^{-13}	8.84×10^{-13}	6.63×10^{-13}	1.07×10^{-12}	7.94×10^{-13}	$(3.0\pm0.9)\times10^{-12}$
1	4.71×10^{-12}	2.35×10^{-12}	4.04×10^{-13}	1.76×10^{-12}	1.32×10^{-12}	2.14×10^{-12}	1.53×10^{-12}	$(6.0\pm0.9)\times10^{-12}$
1.5	7.02×10^{-12}	3.52×10^{-12}	6.06×10^{-13}	2.63×10^{-12}	1.98×10^{-12}	3.20×10^{-12}	2.22×10^{-12}	$(7.6\pm1.1)\times10^{-12}$
2	9.29×10^{-12}	4.67×10^{-12}	8.07×10^{-13}	3.50×10^{-12}	2.64×10^{-12}	4.25×10^{-12}	2.88×10^{-12}	$(7.00\pm1)\times10^{-12}$
2.5	1.15×10^{-11}	5.82×10^{-12}	1.01×10^{-12}	4.36×10^{-12}	3.29×10^{-12}	5.30×10^{-12}	3.51×10^{-12}	$(8.8\pm0.9)\times10^{-12}$
3	1.38×10^{-11}	6.96×10^{-12}	1.21×10^{-12}	5.22×10^{-12}	3.95×10^{-12}	6.35×10^{-12}	4.12×10^{-12}	$(1.14\pm0.9)\times10^{-11}$
100	2.53×10^{-10}	1.57×10^{-10}	3.64×10^{-11}	1.25×10^{-10}	1.06×10^{-10}	1.54×10^{-10}	5.99×10^{-11}	
400	5.47×10^{-10}	3.85×10^{-10}	1.18×10^{-10}	3.27×10^{-10}	2.95×10^{-10}	3.96×10^{-10}	1.31×10^{-10}	
760	7.20×10^{-10}	5.36×10^{-10}	1.89×10^{-10}	4.75×10^{-10}	4.38×10^{-10}	5.64×10^{-10}	1.77×10^{-10}	
1000	7.97×10^{-10}	6.08×10^{-10}	2.28×10^{-10}	5.48×10^{-10}	5.11×10^{-10}	6.45×10^{-10}	3.83×10^{-10}	
10^{4}	1.36×10^{-9}	1.23×10^{-9}	7.56×10^{-10}	1.29×10^{-9}	1.27×10^{-9}	1.40×10^{-9}	4.82×10^{-10}	
10^{5}	1.58×10^{-9}	1.56×10^{-9}	1.34×10^{-9}	1.81×10^{-9}	1.82×10^{-9}	1.85×10^{-9}	5.03×10^{-10}	
10^{6}	1.62×10^{-9}	1.63×10^{-9}	1.58×10^{-9}	1.95×10^{-9}	1.98×10^{-9}	1.96×10^{-9}	5.06×10^{-10}	
10^{7}	1.63×10^{-9}	1.64×10^{-9}	1.62×10^{-9}	1.96×10^{-9}	2.00×10^{-9}	1.97×10^{-9}	5.06×10^{-10}	
10^{8}	1.63×10^{-9}	1.64×10^{-9}	1.63×10^{-9}	1.97×10^{-9}	2.00×10^{-9}	1.97×10^{-9}	5.06×10^{-10}	
10^{9}	1.63×10^{-9}	1.64×10^{-9}	1.63×10^{-9}	1.97×10^{-9}	2.00×10^{-9}	1.97×10^{-9}	1.77×10^{-10}	

[a]M05-2X/6-311++G(d,p);[b]BMC-CCSD//M05-2X/6-311++G(d,p);[c]UCCSD(T)/cc-PVTZ//M05-2X/6-311++G(d,p);[d]M06-2X/6-311++G(d,p);
[e]BMC-CCSD//M06-2X/6-311++G(d,p);[f]UCCSD(T)/cc-PVTZ//M06-2X/6-311++G(d,p);[g]B3LYP/6-311++G(d,p);[h]experimental data