

Supplementary Information For Influence of Water on the $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ Reaction

Subhasish Mallick,[†] Amit Kumar,[†] Brijesh Kumar Mishra,[‡] and Pradeep
Kumar^{*,†}

[†]*Department of Chemistry, Malaviya National Institute of Technology Jaipur, Jaipur,
302017, India*

[‡]*Department of Chemistry, International Institute of Information Technology Bangalore,
Bangalore, 560100, India*

E-mail: pradeep.chy@mnit.ac.in

Sl. No.	Contents
1	Formal proof for the same value of termolecular rate constant for the paths A, B and C
2	Table S1 :Optimized geometries in cartesian coordinates and all normal mode frequencies calculated at the MN15-L/aug-cc-pVTZ theory
3	Table S2 :Termolecular rate constant (k_t) in $\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ for WM catalyzed reaction within temperature range (213 K - 900 K)
4	Table S3 :Absolute energies (hartree) for all the species calculated at MN15L/aug-cc-pVTZ theory
5	Table S4 : Relative energies (ΔE_{WM}) including ZPE (kcal mol^{-1}) for the complexes of water catalyzed channels with respect to the isolated reactants at the MN15-L/aug-cc-pVTZ
6	Details of post-CCSD(T) calculations
7	Table S5 :Absolute energies (hartree) for TS_{SHAT} and isolated reactants calculated at CCSD(T) level of theory
8	Table S6 :Absolute energies (hartree) for and isolated reactants calculated at post-CCSD(T) level of theory
9	Table S7 : Contribution from post-CCSD(T) corrections to the energy barrier for SHAT channel
10	Table S8 : Ratio between CVT and TST (Γ) and tunneling coefficient (κ_{SCT}) for SHAT and DHAT path at various different temperatures
11	Table S9 : Tunneling coefficient for SHAT and DHAT path at various different temperatures.
12	Table S10 : Rate constants for uncatalyzed channel obtained at CVT/SCT, TST/ZCT and TST/Eckart method at various temperature range
13	References

1 Formal proof for the same value of termolecular rate constant for the paths A, B and C



For path A,

$$K_{eq1} = \frac{[M-O]}{[M][O]} \quad (1)$$

and

$$K_{eq2} = \frac{[RC_{SHAT}]}{[M-O][W]} \quad (2)$$

Therefore,

$$K_{eq1} \times K_{eq2} = \frac{[RC_{SHAT}]}{[M][O][W]} \quad (3)$$

Similarly, for path B,

$$K_{eq1} \times K_{eq2} = \frac{[M-W]}{[M][W]} \times \frac{[RC_{SHAT}]}{[M-W][O]} \quad (4)$$

$$K_{eq1} \times K_{eq2} = \frac{[RC_{SHAT}]}{[M][O][W]} \quad (5)$$

and similarly, for path C,

$$K_{eq1} \times K_{eq2} = \frac{[O - W]}{[O][W]} \times \frac{[RC_{SHAT}]}{[O - W][M]} \quad (6)$$

$$K_{eq1} \times K_{eq2} = \frac{[RC_{SHAT}]}{[M][O][W]} \quad (7)$$

From the equations 3, 5 and 7, it is clear that, the product of K_{eq1} and K_{eq2} is same for path A, B and C. As the k_{uni} for path A, B and C are also same, it gives same trimolecular rate k_t .

Table S1: Optimized geometries in Cartesian coordinates and normal mode frequencies of all species calculated at MN15L/aug-cc-pVTZ theory

species	cartesian coordinate(Å)			frequency(cm ⁻¹)			
CH ₃ O	O	-0.010886	0.790359	0.00	630	972	1139
	C	-0.010886	-0.571036	0.00	1363	1364	1512
	H	1.064364	-0.873809	0.00	2887	2958	2998
	H	-0.455982	-1.011423	0.917135			
	H	-0.455982	-1.011423	-0.917135			
O ₂	O	0.00	0.00	0.603041	1682		
	O	0.00	0.00	-0.603041			
H ₂ O	O	0.00	0.00	0.118681	1666	3866	
	H	0.00	0.758828	-0.474724			
	H	0.00	-0.758828	-0.474724			
CH ₂ O	C	0.00	0.00	-0.527095	1199	1255	1532
	H	0.00	0.949407	-1.122282	1847	2856	2897
	H	0.00	-0.949407	-1.122282			
	O	0.00	0.00	0.675892			
HO ₂	O	0.055586	-0.608155	0.00	1199	1463	3645
	H	-0.889376	-0.865124	0.00			
	O	0.055586	0.716295	0.00			
O-W	O	-2.1019	-0.00194	-0.001023	34	71	79
	H	-1.494939	-0.750262	0.00298	102	156	1666
	H	-1.521848	0.76748	0.004235	1681	3865	3972
	O	1.237853	-0.603193	0.000223			
	O	1.241145	0.602981	-0.000102			
M-W	C	-1.194411	-0.543131	-0.000001	138	152	156
	H	-0.660308	-0.991577	0.869242	161	196	294
	H	-2.262247	-0.835344	0.000127	563	1053	1199
	H	-0.66055	-0.991499	-0.869434	1332	1413	1487
	O	1.834903	-0.151039	0.000014	1666	2902	2953
	O	-0.979627	0.804231	0.00001	3026	3826	3956
	H	1.206048	0.583505	-0.000097			
	H	2.701309	0.268167	-0.000026			
M-O	C	1.282028	0.460709	0.00	175	243	341
	H	1.486644	-0.143796	0.903472	431	684	1051
	H	1.936139	1.348969	0.00	1170	1178	1381
	H	1.486644	-0.143796	-0.903472	1429	1438	1502
	O	0.00	1.003376	0.00	2976	3052	3095
	O	-1.042463	-0.177303	0.00			
	O	-0.532736	-1.304277	0.00			

species	cartesian coordinate(Å)			frequency(cm ⁻¹)			
RC _{DHAT}	O	0.503389	-1.505174	-0.58743	35	67	83
	O	0.630647	-1.416163	0.608272	86	96	103
	H	2.151609	0.677876	0.567767	114	133	140
	C	-1.394059	1.059565	0.090565	188	210	765
	H	-0.767429	1.014709	1.008168	980	1137	1339
	H	-1.94091	2.023029	0.018746	1367	1511	1664
	O	-2.1874	-0.033305	-0.070532	1680	2884	2953
	O	1.910396	1.336681	-0.093485	2995	3861	3969
	H	2.723683	1.831585	-0.241458			
	H	-0.658851	1.039106	-0.751213			
RC _{SHAT}	C	-1.422785	-0.840207	-0.544291	35	67	83
	H	-2.507856	-0.733842	-0.78656	86	96	103
	H	-1.149541	-1.898299	-0.736841	114	133	140
	H	-0.891147	-0.14563	-1.227999	188	210	765
	O	1.394481	-0.576439	0.621504	980	1137	1339
	O	1.689623	-0.582737	-0.546043	1367	1511	1664
	O	-0.091287	2.067444	-0.184768	1680	2884	2953
	O	-1.302363	-0.485694	0.768953	2995	3861	3969
	H	-0.510506	1.524342	0.497059			
	H	0.072134	2.914077	0.242918			
TS _{SHAT}	O	-0.737822	-1.072386	0.591976	-592	69	111
	O	-0.866089	-1.173219	-0.606338	149	159	247
	H	-0.693866	0.256726	-1.028963	270	302	405
	C	-0.537604	1.33158	-0.4738	454	580	834
	H	0.391016	1.659238	-0.995958	1096	1266	1274
	H	-1.467228	1.869616	-0.771712	1353	1513	1589
	O	-0.424083	1.012366	0.775733	1661	1873	2890
	O	2.085685	-0.200077	-0.156602	2973	3821	3956
	H	2.937333	-0.466553	0.203806			
	H	1.59684	0.15803	0.597478			
TS _{DHAT}	O	-1.422321	-1.019279	-0.074316	-1569	60	88
	O	-2.073366	0.028446	0.097352	110	183	230
	H	-0.824351	1.0859	0.108607	301	335	400
	C	2.030908	-0.094354	0.073561	487	617	828
	H	2.630072	0.273494	-0.799654	1086	1154	1212
	H	2.469699	0.13956	1.076339	1390	1443	1491
	O	1.284066	-1.110284	-0.064274	1569	1659	2823
	O	0.026875	1.61822	0.034353	2892	3020	3835
	H	0.007633	2.042033	-0.837438			
	H	1.009471	0.888318	0.065863			
PC	O	0.989098	-1.26043	0.017269	34	41	78
	O	2.136387	-0.605005	0.067525	99	136	158
	H	1.859173	0.347518	0.017206	187	226	257
	O	0.726267	1.738878	-0.165839	371	587	629
	H	0.704227	2.4904	0.435105	1214	1239	1263
	H	-0.140283	1.310035	-0.062034	1529	1577	1680
	C	-2.200225	-0.696878	-0.110888	1827	2891	2976
	O	-1.918961	0.442294	0.177177	3395	3738	3940
	H	-3.224749	-1.102946	0.078803			
	H	-1.459347	-1.389643	-0.572811			

Table S2: Termolecular rate constant (k_t) in $\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ for WM catalyzed reaction within temperature range (213 K - 900 K)

Temp(K)	pathA			pathB			pathC			pathD		
	K_{opt}	K_{eq2}	k_{uni}	K_{opt}	K_{eq2}	k_{uni}	K_{opt}	K_{eq2}	k_{uni}	K_{opt}	K_{eq2}	k_{uni}
213	2.11×10^{-27}	4.39×10^{-19}	6.89×10^7	3.26×10^{-22}	2.84×10^{-23}	7.65×10^{-37}	3.09×10^{-37}	2.99×10^{-23}	6.89×10^{23}	7.05×10^{-37}	4.23×10^{-24}	1.98×10^{-9}
216	2.11×10^{-27}	3.73×10^{-19}	7.45×10^7	2.93×10^{-22}	2.69×10^{-23}	7.03×10^{-37}	3.12×10^{-37}	2.52×10^{-23}	7.45×10^{23}	7.02×10^{-37}	3.85×10^{-24}	3.12×10^{-9}
219	2.11×10^{-27}	3.18×10^{-19}	8.03×10^7	2.63×10^{-22}	2.55×10^{-23}	6.47×10^{-37}	3.14×10^{-37}	2.14×10^{-23}	8.03×10^7	6.47×10^{-37}	3.52×10^{-24}	4.89×10^{-9}
224	2.12×10^{-27}	2.47×10^{-19}	9.07×10^7	2.22×10^{-22}	2.35×10^{-23}	5.69×10^{-37}	3.19×10^{-37}	1.64×10^{-23}	9.07×10^7	5.69×10^{-37}	3.04×10^{-24}	1.04×10^{-8}
230	2.13×10^{-27}	1.85×10^{-19}	1.04×10^8	1.84×10^{-22}	1.98×10^{-23}	4.91×10^{-37}	3.24×10^{-37}	1.21×10^{-23}	1.04×10^8	4.92×10^{-37}	2.58×10^{-24}	2.34×10^{-8}
235	2.13×10^{-27}	1.47×10^{-19}	1.16×10^8	1.58×10^{-22}	1.62×10^{-23}	4.38×10^{-37}	3.29×10^{-37}	9.54×10^{-24}	1.16×10^8	4.39×10^{-37}	2.27×10^{-24}	4.58×10^{-8}
250	2.15×10^{-27}	7.95×10^{-20}	1.58×10^8	1.05×10^{-22}	1.62×10^{-23}	3.24×10^{-37}	3.45×10^{-37}	4.96×10^{-24}	1.58×10^8	3.24×10^{-37}	1.60×10^{-24}	2.99×10^{-7}
259	2.16×10^{-27}	5.72×10^{-20}	1.86×10^8	8.47×10^{-23}	1.46×10^{-23}	2.77×10^{-37}	3.55×10^{-37}	3.48×10^{-24}	1.86×10^8	2.77×10^{-37}	1.33×10^{-24}	8.39×10^{-7}
265	2.17×10^{-27}	4.66×10^{-20}	2.07×10^8	7.39×10^{-23}	1.37×10^{-23}	2.51×10^{-37}	3.63×10^{-37}	2.79×10^{-24}	2.07×10^8	2.51×10^{-37}	1.18×10^{-24}	1.61×10^{-6}
278	2.19×10^{-27}	3.10×10^{-20}	2.55×10^8	5.65×10^{-23}	1.20×10^{-23}	2.08×10^{-37}	3.79×10^{-37}	1.79×10^{-24}	2.55×10^8	2.08×10^{-37}	9.39×10^{-25}	6.06×10^{-6}
280	2.20×10^{-27}	2.93×10^{-20}	2.63×10^8	5.44×10^{-23}	1.18×10^{-23}	2.03×10^{-37}	3.82×10^{-37}	1.68×10^{-24}	2.63×10^8	2.03×10^{-37}	9.09×10^{-25}	7.35×10^{-6}
290	2.21×10^{-27}	2.22×10^{-20}	3.05×10^8	4.53×10^{-23}	1.08×10^{-23}	1.79×10^{-37}	4.05×10^{-37}	1.24×10^{-24}	3.05×10^8	1.84×10^{-37}	7.78×10^{-25}	1.87×10^{-5}
298	2.23×10^{-27}	1.80×10^{-20}	3.40×10^8	3.95×10^{-23}	1.02×10^{-23}	1.64×10^{-37}	4.07×10^{-37}	9.34×10^{-25}	3.40×10^8	1.64×10^{-37}	6.94×10^{-25}	4.77×10^{-5}
300	2.23×10^{-27}	1.72×10^{-20}	3.49×10^8	3.82×10^{-23}	1.00×10^{-23}	1.60×10^{-37}	4.10×10^{-37}	9.87×10^{-25}	3.49×10^8	1.61×10^{-37}	6.75×10^{-25}	4.77×10^{-5}
310	2.25×10^{-27}	1.36×10^{-20}	3.97×10^8	3.28×10^{-23}	9.32×10^{-24}	1.45×10^{-37}	4.25×10^{-37}	7.19×10^{-25}	3.97×10^8	1.45×10^{-37}	5.93×10^{-25}	1.01×10^{-4}
320	2.27×10^{-27}	1.09×10^{-20}	4.47×10^8	2.84×10^{-23}	8.74×10^{-24}	1.33×10^{-37}	4.41×10^{-37}	5.64×10^{-25}	4.47×10^8	1.33×10^{-37}	5.26×10^{-25}	2.20×10^{-4}
330	2.29×10^{-27}	8.96×10^{-21}	5.00×10^8	2.49×10^{-23}	8.24×10^{-24}	1.23×10^{-37}	4.57×10^{-37}	4.99×10^{-25}	5.00×10^8	1.23×10^{-37}	4.71×10^{-25}	4.55×10^{-4}
350	2.34×10^{-27}	6.28×10^{-21}	6.13×10^8	1.98×10^{-23}	7.43×10^{-24}	1.08×10^{-37}	4.91×10^{-37}	2.99×10^{-25}	6.13×10^8	1.08×10^{-37}	3.89×10^{-25}	1.74×10^{-3}
375	2.40×10^{-27}	4.31×10^{-21}	7.67×10^8	1.55×10^{-23}	6.69×10^{-24}	9.52×10^{-38}	5.38×10^{-38}	1.93×10^{-25}	7.67×10^8	9.52×10^{-38}	3.18×10^{-25}	7.70×10^{-3}
400	2.47×10^{-27}	3.15×10^{-21}	9.32×10^8	1.26×10^{-23}	6.16×10^{-24}	8.70×10^{-38}	5.88×10^{-38}	1.32×10^{-25}	9.32×10^8	8.70×10^{-38}	2.70×10^{-25}	2.87×10^{-2}
425	2.54×10^{-27}	2.42×10^{-21}	1.11×10^9	1.07×10^{-23}	5.78×10^{-24}	8.18×10^{-38}	6.42×10^{-38}	9.59×10^{-26}	1.11×10^9	8.18×10^{-38}	2.36×10^{-25}	9.29×10^{-2}
450	2.62×10^{-27}	1.94×10^{-21}	1.29×10^9	9.26×10^{-24}	5.49×10^{-24}	7.86×10^{-38}	6.99×10^{-38}	7.27×10^{-26}	1.29×10^9	7.86×10^{-38}	2.11×10^{-25}	2.67×10^{-1}
475	2.71×10^{-27}	1.60×10^{-21}	1.48×10^9	8.23×10^{-24}	5.28×10^{-24}	7.70×10^{-38}	7.61×10^{-38}	5.71×10^{-26}	1.48×10^9	7.70×10^{-38}	1.92×10^{-25}	6.92×10^{-1}
500	2.80×10^{-27}	1.37×10^{-21}	1.67×10^9	7.45×10^{-24}	5.13×10^{-24}	7.65×10^{-38}	8.26×10^{-38}	4.63×10^{-26}	1.67×10^9	7.65×10^{-38}	1.79×10^{-25}	1.65
550	3.00×10^{-27}	1.06×10^{-21}	2.06×10^9	6.40×10^{-24}	4.95×10^{-24}	7.84×10^{-38}	9.68×10^{-38}	3.27×10^{-26}	2.06×10^9	7.84×10^{-38}	1.60×10^{-25}	7.58
600	3.21×10^{-27}	8.77×10^{-22}	2.46×10^9	5.76×10^{-24}	4.89×10^{-24}	8.32×10^{-38}	1.13×10^{-22}	2.50×10^{-26}	2.46×10^9	8.31×10^{-38}	1.49×10^{-25}	2.77×10^1
650	3.44×10^{-27}	7.65×10^{-22}	2.86×10^9	5.37×10^{-24}	4.91×10^{-24}	9.04×10^{-38}	1.30×10^{-22}	2.03×10^{-26}	2.86×10^9	9.04×10^{-38}	1.43×10^{-25}	8.51×10^1
700	3.70×10^{-27}	6.93×10^{-22}	3.26×10^9	5.14×10^{-24}	4.99×10^{-24}	1.00×10^{-37}	1.49×10^{-22}	1.72×10^{-26}	3.26×10^9	1.00×10^{-37}	1.41×10^{-25}	2.26×10^2
725	3.83×10^{-27}	6.67×10^{-22}	3.45×10^9	5.06×10^{-24}	5.05×10^{-24}	1.06×10^{-37}	1.59×10^{-22}	1.61×10^{-26}	3.45×10^9	1.06×10^{-37}	1.40×10^{-25}	3.53×10^2
775	4.11×10^{-27}	6.29×10^{-22}	3.84×10^9	4.98×10^{-24}	5.20×10^{-24}	1.19×10^{-37}	1.81×10^{-22}	1.43×10^{-26}	3.84×10^9	1.19×10^{-37}	1.41×10^{-25}	7.96×10^2
800	4.25×10^{-27}	6.16×10^{-22}	4.03×10^9	4.96×10^{-24}	5.28×10^{-24}	1.27×10^{-37}	1.92×10^{-22}	1.36×10^{-26}	4.03×10^9	1.27×10^{-37}	1.42×10^{-25}	1.15×10^3
825	4.40×10^{-27}	6.06×10^{-22}	4.22×10^9	4.96×10^{-24}	5.38×10^{-24}	1.35×10^{-37}	2.04×10^{-22}	1.31×10^{-26}	4.22×10^9	1.35×10^{-37}	1.43×10^{-25}	1.64×10^3
850	4.56×10^{-27}	5.98×10^{-22}	4.41×10^9	4.97×10^{-24}	5.49×10^{-24}	1.44×10^{-37}	2.16×10^{-22}	1.26×10^{-26}	4.41×10^9	1.44×10^{-37}	1.45×10^{-25}	2.30×10^3
875	4.72×10^{-27}	5.92×10^{-22}	4.60×10^9	4.99×10^{-24}	5.60×10^{-24}	1.54×10^{-37}	2.29×10^{-22}	1.22×10^{-26}	4.60×10^9	1.54×10^{-37}	1.47×10^{-25}	3.15×10^3
900	4.88×10^{-27}	5.88×10^{-22}	4.78×10^9	5.03×10^{-24}	5.71×10^{-24}	1.65×10^{-37}	2.42×10^{-22}	1.18×10^{-26}	4.78×10^9	1.65×10^{-37}	1.49×10^{-25}	4.26×10^3

Table S3: Absolute energies in hartree for all the species calculated at MN15L/aug-cc-pVTZ theory

Species	MN15L/aug-cc-pVTZ
M-O	-265.2150075
M-W	-191.3597637
O-W	-226.6140132
RC _{DHAT}	-341.5956539
RC _{SHAT}	-341.6002647
TS _{DHAT}	-341.5555252
TS _{SHAT}	-341.5942673
PC	-341.6543078

Table S4: Relative energies (ΔE_{WM}) including ZPE (kcal mol⁻¹) for the complexes of water catalyzed channels with respect to the isolated reactants at the MN15-L/aug-cc-pVTZ

complexes	ΔE_{WM}
M-O	0.54
M-W	-3.36
O-W	-0.37
RC _{DHAT}	-3.43
RC _{SHAT}	-5.29
TS _{DHAT}	20.11
TS _{SHAT}	-1.86
PC	-37.78
product	-26.09

2 Post-CCSD(T) Calculations

Further to check the viability of energetics obtained at MN15-L/aug-cc-pVTZ theory, we have calculated the energies of some species using ab initio method. At first, we have performed the CCSD(T) single point calculations in conjunction with aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ basis sets considering the MN15-L/aug-cc-pVTZ geometry. Using these energies, we have extrapolated the energies to corresponding CBS limit using the method, proposed and developed by Varandas and Pansini.¹ The obtained CCSD(T)/CBS energies have been further improved by adding the following corrections.

1. The contribution of full triple excitations estimated at CCSDT/cc-pVDZ level of theory

using MRCC code.² Here the correction is denoted as ΔE_T .

$$\Delta E_T = [E_{CCSDT} - E_{CCSD(T)}]$$

2. The contribution of partial quadratic excitations have been estimated at CCSDT(Q)/cc-pVDZ level of theory using MRCC code.² Here the correction is denoted as $\Delta E_{(Q)}$.

$$\Delta E_{(Q)} = [E_{CCSDT(Q)} - E_{CCSDT}]$$

Table S5: Absolute energies (Hartree) for the TS_{SHAT} and isolated reactants at CCSD(T) level of theory.

Species	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	CCSD(T)/CBS
TS _{SHAT}	-341.3606506	-341.4485031	-341.5031767843
O ₂	-114.8846772	-114.9135429	-114.9312154326
CH ₃ O•	-150.140951	-150.1786758	-150.2021958701
H ₂ O	-76.3423196	-76.3635505	-76.3768008477

Table S6: Absolute energies (Hartree) for the TS_{SHAT} and isolated reactants at post CCSD(T) level of theory.

Species	CCSD(T)/cc-pVDZ	CCSDT/cc-pVDZ	CCSDT(Q)/cc-pVDZ
TS _{SHAT}	-340.974295	-340.9836417801	-340.9914067017
O ₂	-149.9856931155	-149.9858841529	-149.9877946909
CH ₃ O•	-114.7550722855	-114.7557353041	-114.7562151674
H ₂ O	-76.2411932234	-76.241357176	-76.2418487324

Table S7: Contribution from post-CCSD(T) corrections (kcal mol⁻¹) to the energy barrier for SHAT channel

Complexes	$\Delta E_{CCSD(T)/CBS}$	ΔE_T	$\Delta E_{(Q)}$	Final Barrier
CH ₃ O+O ₂ +H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_{SHAT}	4.41	-5.23	-3.06	-3.88

Table S8: Ratio between CVT and TST (Γ) and tunneling coefficient (κ_{SCT}) for SHAT and DHAT path at various different temperatures.

Temp(K)	SHAT				DHAT			
	TST	CVT	Γ	κ_{SCT}	TST	CVT	Γ	κ_{SCT}
213	3.89×10^7	3.77×10^7	0.97	1.97	7.75×10^{-15}	4.93×10^{-15}	0.64	4.02×10^5
216	4.29×10^7	4.17×10^7	0.97	1.93	1.63×10^{-14}	1.04×10^{-14}	0.64	3.00×10^5
219	4.71×10^7	4.58×10^7	0.97	1.90	3.37×10^{-14}	2.16×10^{-14}	0.64	2.27×10^5
224	5.47×10^7	5.34×10^7	0.98	1.84	1.08×10^{-13}	6.95×10^{-14}	0.65	1.46×10^5
230	6.49×10^7	6.35×10^7	0.98	1.78	4.06×10^{-13}	2.64×10^{-13}	0.65	8.89×10^4
235	7.42×10^7	7.28×10^7	0.98	1.74	1.17×10^{-12}	7.61×10^{-13}	0.65	6.04×10^4
250	1.07×10^8	1.06×10^8	0.99	1.62	2.12×10^{-11}	1.41×10^{-11}	0.66	2.13×10^4
259	1.31×10^8	1.30×10^8	0.99	1.57	1.03×10^{-10}	6.86×10^{-11}	0.67	1.23×10^4
265	1.48×10^8	1.47×10^8	0.99	1.54	2.77×10^{-10}	1.86×10^{-10}	0.67	8.70×10^3
278	1.90×10^8	1.89×10^8	0.99	1.48	2.04×10^{-9}	1.38×10^{-9}	0.68	4.40×10^3
280	1.97×10^8	1.96×10^8	0.99	1.47	2.73×10^{-9}	1.85×10^{-9}	0.68	3.99×10^3
290	2.35×10^8	2.34×10^8	1.00	1.43	1.10×10^{-8}	7.48×10^{-9}	0.68	2.50×10^3
298	2.67×10^8	2.66×10^8	1.00	1.40	3.12×10^{-8}	2.14×10^{-8}	0.69	1.77×10^3
300	2.75×10^8	2.75×10^8	1.00	1.39	4.01×10^{-8}	2.75×10^{-8}	0.69	1.63×10^3
310	3.20×10^8	3.19×10^8	1.00	1.36	1.35×10^{-7}	9.29×10^{-8}	0.69	1.10×10^3
320	3.67×10^8	3.67×10^8	1.00	1.34	4.19×10^{-7}	2.90×10^{-7}	0.69	7.59×10^2
330	4.18×10^8	4.18×10^8	1.00	1.31	1.21×10^{-6}	8.46×10^{-7}	0.70	5.40×10^2
350	5.28×10^8	5.28×10^8	1.00	1.27	8.47×10^{-6}	5.95×10^{-6}	0.70	2.93×10^2
375	6.82×10^8	6.82×10^8	1.00	1.23	7.15×10^{-5}	5.07×10^{-5}	0.71	1.52×10^2
400	8.51×10^8	8.50×10^8	1.00	1.20	4.60×10^{-4}	3.29×10^{-4}	0.72	8.75×10^1
425	1.03×10^9	1.03×10^9	1.00	1.18	2.37×10^{-3}	1.71×10^{-3}	0.72	5.45×10^1
450	1.22×10^9	1.22×10^9	1.00	1.16	1.02×10^{-2}	7.36×10^{-3}	0.72	3.63×10^1
475	1.42×10^9	1.42×10^9	1.00	1.14	3.73×10^{-2}	2.72×10^{-2}	0.73	2.55×10^1
500	1.63×10^9	1.62×10^9	0.99	1.12	1.20×10^{-1}	8.79×10^{-2}	0.73	1.88×10^1
550	2.05×10^9	2.04×10^9	0.99	1.10	9.03×10^{-1}	6.66×10^{-1}	0.74	1.14×10^1
600	2.49×10^9	2.46×10^9	0.99	1.08	4.84	3.60	0.74	7.73
650	2.93×10^9	2.88×10^9	0.98	1.07	2.01×10^1	1.50×10^1	0.75	5.69
700	3.36×10^9	3.30×10^9	0.98	1.06	6.78×10^1	5.08×10^1	0.75	4.46
725	3.58×10^9	3.51×10^9	0.98	1.06	1.17×10^2	8.79×10^1	0.75	4.02
775	4.01×10^9	3.92×10^9	0.98	1.05	3.15×10^2	2.37×10^2	0.75	3.37
800	4.22×10^9	4.12×10^9	0.98	1.05	4.92×10^2	3.71×10^2	0.75	3.12
825	4.42×10^9	4.32×10^9	0.98	1.04	7.50×10^2	5.66×10^2	0.75	2.91
850	4.63×10^9	4.52×10^9	0.98	1.04	1.12×10^3	8.43×10^2	0.76	2.73
875	4.83×10^9	4.71×10^9	0.97	1.04	1.62×10^3	1.23×10^3	0.76	2.57
900	5.04×10^9	4.91×10^9	0.97	1.04	2.31×10^3	1.75×10^3	0.76	2.44

Table S9: Tunneling coefficient for SHAT and DHAT path at various different temperatures.

Temp(K)	SHAT			DHAT		
	κ_{SCT}	κ_{ZCT}	κ_{Eckart}	κ_{SCT}	κ_{ZCT}	κ_{Eckart}
213	1.97	1.65	2.21	4.02×10^5	2.02×10^5	1.02×10^6
216	1.93	1.63	2.17	3.00×10^5	1.57×10^5	5.80×10^5
219	1.90	1.61	2.13	2.27×10^5	1.22×10^5	3.38×10^5
224	1.84	1.57	2.07	1.46×10^5	8.25×10^4	1.44×10^5
230	1.78	1.53	2.01	8.89×10^4	5.27×10^4	5.59×10^4
235	1.74	1.50	1.96	6.04×10^4	3.70×10^4	2.69×10^4
250	1.62	1.43	1.84	2.13×10^4	1.41×10^4	4.00×10^3
259	1.57	1.39	1.78	1.23×10^4	8.38×10^3	1.53×10^3
265	1.54	1.37	1.75	8.70×10^3	6.06×10^3	8.68×10^2
278	1.48	1.33	1.68	4.40×10^3	3.17×10^3	3.00×10^2
280	1.47	1.33	1.67	3.99×10^3	2.89×10^3	2.59×10^2
290	1.43	1.30	1.63	2.50×10^3	1.85×10^3	1.34×10^2
298	1.40	1.28	1.60	1.77×10^3	1.33×10^3	8.54×10^1
300	1.39	1.28	1.59	1.63×10^3	1.23×10^3	7.70×10^1
310	1.36	1.26	1.56	1.10×10^3	8.38×10^2	4.81×10^1
320	1.34	1.24	1.53	7.59×10^2	5.89×10^2	3.24×10^1
330	1.31	1.22	1.50	5.40×10^2	4.24×10^2	2.31×10^1
350	1.27	1.19	1.46	2.93×10^2	2.35×10^2	1.36×10^1
375	1.23	1.17	1.41	1.52×10^2	1.25×10^2	8.49
400	1.20	1.15	1.37	8.75×10^1	7.33×10^1	6.06
425	1.18	1.13	1.34	5.45×10^1	4.65×10^1	4.72
450	1.16	1.11	1.31	3.63×10^1	3.14×10^1	3.90
475	1.14	1.10	1.29	2.55×10^1	2.24×10^1	3.35
500	1.12	1.09	1.27	1.88×10^1	1.67×10^1	2.97
550	1.10	1.07	1.23	1.14×10^1	1.03×10^1	2.47
600	1.08	1.06	1.21	7.73	7.08	2.17
650	1.07	1.05	1.19	5.69	5.28	1.96
700	1.06	1.04	1.17	4.46	4.18	1.82
725	1.06	1.04	1.16	4.02	3.79	1.76
775	1.05	1.04	1.15	3.37	3.19	1.66
800	1.05	1.03	1.15	3.12	2.97	1.63
825	1.04	1.03	1.14	2.91	2.78	1.59
850	1.04	1.03	1.13	2.73	2.61	1.56
875	1.04	1.03	1.13	2.57	2.47	1.53
900	1.04	1.03	1.13	2.44	2.35	1.51

Table S10: Bimolecular rate constant values (k_{uncat} in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for uncatalyzed channel obtained at CVT/SCT, TST/ZCT and TST/Eckart method at various temperature range.

Temp (K)	CVT/SCT	TST/ZCT	TST/Eckart
213	5.63×10^{-16}	5.21×10^{-16}	3.26×10^{-16}
216	5.89×10^{-16}	5.48×10^{-16}	3.50×10^{-16}
219	6.16×10^{-16}	5.77×10^{-16}	3.75×10^{-16}
224	6.63×10^{-16}	6.28×10^{-16}	4.19×10^{-16}
230	7.23×10^{-16}	6.93×10^{-16}	4.77×10^{-16}
235	7.76×10^{-16}	7.51×10^{-16}	5.30×10^{-16}
250	9.55×10^{-16}	9.44×10^{-16}	7.09×10^{-16}
259	1.08×10^{-15}	1.08×10^{-15}	8.34×10^{-16}
265	1.16×10^{-15}	1.17×10^{-15}	9.24×10^{-16}
278	1.37×10^{-15}	1.39×10^{-15}	1.14×10^{-15}
280	1.41×10^{-15}	1.43×10^{-15}	1.18×10^{-15}
290	1.58×10^{-15}	1.62×10^{-15}	1.37×10^{-15}
298	1.74×10^{-15}	1.79×10^{-15}	1.53×10^{-15}
300	1.78×10^{-15}	1.83×10^{-15}	1.58×10^{-15}
310	1.99×10^{-15}	2.05×10^{-15}	1.80×10^{-15}
320	2.22×10^{-15}	2.30×10^{-15}	2.05×10^{-15}
330	2.46×10^{-15}	2.56×10^{-15}	2.32×10^{-15}
350	3.01×10^{-15}	3.13×10^{-15}	2.91×10^{-15}
375	3.79×10^{-15}	3.95×10^{-15}	3.77×10^{-15}
400	4.69×10^{-15}	4.89×10^{-15}	4.77×10^{-15}
425	5.73×10^{-15}	5.96×10^{-15}	5.90×10^{-15}
450	6.89×10^{-15}	7.16×10^{-15}	7.19×10^{-15}
475	8.20×10^{-15}	8.50×10^{-15}	8.62×10^{-15}
500	9.65×10^{-15}	9.98×10^{-15}	1.02×10^{-14}
550	1.30×10^{-14}	1.34×10^{-14}	1.39×10^{-14}
600	1.70×10^{-14}	1.74×10^{-14}	1.82×10^{-14}
650	2.17×10^{-14}	2.22×10^{-14}	2.32×10^{-14}
700	2.71×10^{-14}	2.76×10^{-14}	2.91×10^{-14}
725	3.01×10^{-14}	3.06×10^{-14}	3.23×10^{-14}
775	3.67×10^{-14}	3.73×10^{-14}	3.93×10^{-14}
800	4.04×10^{-14}	4.09×10^{-14}	4.32×10^{-14}
825	4.42×10^{-14}	4.47×10^{-14}	4.73×10^{-14}
850	4.83×10^{-14}	4.88×10^{-14}	5.16×10^{-14}
875	5.25×10^{-14}	5.31×10^{-14}	5.61×10^{-14}
900	5.71×10^{-14}	5.76×10^{-14}	6.09×10^{-14}

References

- (1) Varandas, A.; Pansini, F. Narrowing the error in electron correlation calculations by basis set re-hierarchization and use of the unified singlet and triplet electron-pair extrapolation scheme: Application to a test set of 106 systems. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 224113.
- (2) Kállay, M.; Rolik, Z.; Csontos, J.; Ladjánszki, I.; Szegedy, L.; Ladóczki, B.; Samu, G.; Petrov, K.; Farkas, M.; Nagy, P. et al. MRCC, a quantum chemical program suite. *URL: <http://www.mrcc.hu>* **2016**,