

Atmosphärischer Abbau von C₃-Formaldehydacetalen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
(Dr. rerum naturalium)
des
Fachbereichs 9 - Chemie
der
Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von
Claudia G. Sauer
aus
Wuppertal
im
November 1999

Für meine Eltern

*Ihr seid das Beste,
was mir im Leben passieren konnte.*

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1996 bis November 1999 im Fachbereich 9 - Physikalischen Chemie der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr. K.-H. Becker angefertigt.

Referrent: Prof. Dr. K.-H. Becker

Korreferent: Prof. Dr. E. H. Fink

Herrn Prof. Dr. K.-H. Becker danke ich für die Überlassung des Themas und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. E. H. Fink danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. I. Barnes gilt mein Dank für sein großes Interesse, sowie die wertvollen Diskussionen und kritischen Anmerkungen bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herr Dr. K. J. Brockmann und der ‚geniale Ingenieur‘ Herr Dipl. Ing. V. Kriesche haben den Europäischen Photoreaktor konstruiert. Ohne sie und die Unterstützung durch Herrn Dr. K. Wirtz und Herrn Dipl. Chem. L. Thüner vor Ort wären die Smogkammer-Experimente in Valencia nicht möglich gewesen.

Herrn Dipl. Ing. W. Nelsen und Herrn R. Giese danke ich für die technische Unterstützung und die schnelle Hilfe bei ‚kleinen Katastrophen‘.

Herrn Dr. H. Geiger und Herrn Dipl. Chem. T. Maurer danke ich für ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima. Die bereitwillige Weitergabe von technischen Tips und Tricks, Hilfe bei Softwareproblemen und sachbezogene Diskussionen haben mir bei der Anfertigung dieser Arbeit sehr geholfen.

Besonders bedanken muß ich mich bei meinen Bürokollegen, die meine Monologe mit dem Computer über sich ergehen lassen mussten.

Ein letzter Dank gilt der TT-Runde, der Wu-Tai Chi-Gruppe sowie meinem Tanzpartner, die für das Gleichgewicht zwischen psychischer und physischer Beanspruchung gesorgt haben.

Abstract

The bimolecular rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with formaldehyde acetals and derived carbonyl compounds were measured in the gas phase using the relative rate method. The results at (299 ± 4) K and (1000 ± 50) mbar total pressure are (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$):

	k_{OH}	k_{Cl}
dimethoxy methane	$(4.89 \pm 0.19) \cdot 10^{-12}$	$(1.41 \pm 0.14) \cdot 10^{-10}$
1,3-dioxolane	$(1.04 \pm 0.16) \cdot 10^{-11}$	$(1.62 \pm 0.15) \cdot 10^{-10}$
1,3,5-trioxane	$(6.42 \pm 0.61) \cdot 10^{-12}$	$(9.56 \pm 0.51) \cdot 10^{-11}$
methoxymethyl formate	$(1.33 \pm 0.16) \cdot 10^{-12}$	$(3.38 \pm 0.17) \cdot 10^{-11}$
dimethyl carbonate	$(3.78 \pm 0.84) \cdot 10^{-13}$	$(2.04 \pm 0.42) \cdot 10^{-12}$
ethylene carbonate	$\leq 1,0 \cdot 10^{-13}$	$(5.34 \pm 0.80) \cdot 10^{-12}$
methylene diformate	—	$(5.56 \pm 0.39) \cdot 10^{-13}$

Quantitative gas-phase UV-spectra were recorded for ethylene carbonate, dimethyl carbonate, methoxymethyl formate, and methylene diformate. All of these exhibit absorption maxima around or below 216 nm with absorption cross sections of $(1-2) \cdot 10^{-20}$, $(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-22}$, $(6.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-20}$, and $(4.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, respectively, at 216 nm. Only ethylene carbonate absorbs above 290 nm and thus is expected to photolyse in the atmosphere.

Product studies were performed investigating the gas-phase oxidations of the three acetals dimethoxy methane, 1,3-dioxolane, and 1,3,5-trioxane and of the primary reaction products methoxymethyl formate, dimethyl carbonate, ethylene carbonate, and methylene diformate.

The gas-phase oxidation of dimethoxy methane in 1 bar of synthetic air in the presence of nitrogen monoxide led to the formation of methoxymethyl formate, dimethyl carbonate, methyl formate, and formaldehyde with molar yields of 0.707 ± 0.072 , 0.261 ± 0.019 , 0.040 ± 0.019 , and 0.043 ± 0.018 , respectively. The yield of methoxymethyl formate decreased with decreasing oxygen partial pressure. In the absence of nitrogen oxides all product yields except that of dimethyl carbonate were dependent on the overall radical concentration in the system.

The gas-phase oxidation of 1,3-dioxolane in 1 bar of synthetic air in the presence of nitrogen monoxide led to the formation of methylene diformate and ethylene carbonate with molar yields of 0.518 ± 0.027 and 0.469 ± 0.076 , respectively, for the reaction with OH-radicals, and 0.567 ± 0.048 and 0.418 ± 0.035 , respectively, for the reaction with Cl-atoms. The yield of methylene diformate decreased with decreasing oxygen partial pressure.

The gas-phase oxidation of 1,3,5-trioxane in 1 bar of synthetic air in the presence of nitrogen monoxide led to the quantitative formation of methylene diformate. The yield of methylene diformate was independent from oxygen partial pressure in the range 7–900 mbar O_2 for the reaction with hydroxyl radicals, while it decreased with decreasing oxygen partial pressure for the reaction with chlorine atoms.

The gas-phase oxidation of methoxymethyl formate in 1 bar of O₂/N₂-diluent gas led to the quantitative formation of methylene diformate, independent of oxygen partial pressure in the range 15–200 mbar O₂.

The gas-phase oxidation of dimethyl carbonate in 1 bar of synthetic air led to the formation of methyl formyl carbonate and carbon monoxide with molar yields of 0.93 ± 0.07 and 0.14 ± 0.07 , respectively. The yield of methyl formyl carbonate decreased with decreasing oxygen partial pressure while that of carbon monoxide increased.

Diformyl carbonate was the main product in the gas phase oxidations of methyl formyl carbonate, methylene diformate, and ethylene carbonate. In the last two systems formic acid anhydrid and 2,4-dioxo-1,3-dioxolane, respectively, were also observed. The gas-phase oxidation of diformyl carbonate in 1 bar of O₂/N₂-diluent gas finally led to the formation of carbon dioxide.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe	1
1.2	Stand des Wissens	4
1.3	Untersuchte Verbindungen	5
1.4	Ziel dieser Arbeit	6
2	Experimentelles	7
2.1	Reaktoren	7
2.1.1	1080 l-Reaktor	7
2.1.2	480 l-Reaktor	8
2.1.3	405 l-Reaktor	10
2.1.4	20 l-Reaktor	11
2.1.5	EUPHORE	12
2.2	Durchführung und Auswertung	13
2.2.1	Allgemeines	13
2.2.2	Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	14
2.2.3	UV-Spektren	15
2.2.4	Produktanalysen	16
2.2.5	Bildung von Peroxynitratem	18
2.2.6	EUPHORE-Experimente	19
3	Kinetische Untersuchungen	23
3.1	Reaktionen mit Hydroxylradikalen	23
3.1.1	Ergebnisse	23
3.1.2	Diskussion	25
3.2	Reaktionen mit Chloratomen	31
3.2.1	Ergebnisse	31
3.2.2	Diskussion	34
4	UV-Spektren	35
4.1	Ergebnisse	35

4.2	Diskussion	36
5	Atmosphärischer Abbau von Dimethoxymethan	39
5.1	Produkte in Gegenwart von NO	39
5.1.1	Ergebnisse	39
5.1.2	Diskussion	42
5.2	Produkte in Abwesenheit von Stickoxiden	48
5.2.1	Ergebnisse	48
5.2.2	Diskussion	49
5.3	Produkte in Gegenwart von NO ₂	53
5.3.1	Ergebnisse	53
5.3.2	Diskussion	53
6	Atmosphärischer Abbau von Methoxymethylformiat	55
6.1	Ergebnisse	55
6.2	Diskussion	57
7	Atmosphärischer Abbau von Dimethylcarbonat	59
7.1	Ergebnisse	59
7.2	Diskussion	61
8	Atmosphärischer Abbau von 1,3-Dioxolan	67
8.1	Produkte in Gegenwart von NO	67
8.1.1	Ergebnisse	67
8.1.2	Diskussion	70
8.2	Produkte in Gegenwart von NO ₂	74
8.2.1	Ergebnisse	74
8.2.2	Diskussion	74
9	Atmosphärischer Abbau von 1,3,5-Trioxan	77
9.1	Produkte in Gegenwart von NO	77
9.1.1	Ergebnisse	77
9.1.2	Diskussion	80
10	Atmosphärischer Abbau der Folgeprodukte	85
10.1	Methylformylcarbonat	85
10.1.1	Ergebnisse	85
10.1.2	Diskussion	87
10.2	Methylendiformiat	88
10.2.1	Ergebnisse	88
10.2.2	Diskussion	88
10.3	Ethylencarbonat	90
10.3.1	Ergebnisse	90
10.3.2	Diskussion	90
10.4	Diformylcarbonat	91

10.4.1 Ergebnisse	91
10.4.2 Diskussion	91
11 Zusammenfassung	93
A Abkürzungsverzeichnis	97
B Experimentelle Parameter	99
C Absorptionsquerschnitte	103
D Synthesen	107
D.1 Methylnitrit	107
D.2 Methoxymethylformiat	107
D.3 Methylendiformiat	108
D.3.1 Anthracen-Vinylencarbonat-Addukt	108
D.3.2 Anthracen-Ethendiol-Addukt	109
D.3.3 Anthracen-Dioxol-Addukt	110
D.3.4 1,3-Dioxol	110
D.3.5 Methylendiformiat	111
E Verwendete Gase und Chemikalien	113
Literaturverzeichnis	115

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe

Das immer häufigere Auftreten von Photosmog im Sommer ist eines der drängenden Umweltprobleme unserer Zeit. Im Gegensatz zu der seit Jahrhunderten bekannten und heute als London-Smog bezeichneten Luftverschmutzung, die durch hohe Konzentrationen an Schwefeldioxid und Partikeln in Kombination mit Nebel gekennzeichnet ist, liegt das Hauptproblem bei der „photochemischen Luftverschmutzung“ in der Bildung von erhöhten Ozon-Konzentrationen. Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel und schädigt als solches organische Materialien und Gewebe [1, 2]. Tatsächlich waren Ernteeinbußen bei Blattgemüsen im Bereich von Los Angeles in den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts eines der ersten beachteten Symptome und der Anlaß zur Untersuchung dieser seitdem als Los-Angeles-Smog bezeichneten Luftverschmutzung [1]. Beim Menschen wirken hohe Ozonkonzentrationen u. a. reizend auf Augen und Atemwege und beeinträchtigen die Lungenfunktion [3].

Ursache für die Bildung von Photosmog ist das Zusammenkommen von hohen Kohlenwasserstoff- und Stickoxid-Konzentrationen mit starker Sonneneinstrahlung. Das Sonnenlicht induziert komplexe chemische Abbaureaktionen der Primärschadstoffe, wobei Ozon und andere Photooxidantien als Sekundärschadstoffe entstehen [4, 5]. Hohe Kohlenwasserstoff- und Stickoxid-Konzentrationen wiederum treten vor allem in Ballungsgebieten auf, da die Verbrennung von fossilen Energieträgern, hauptsächlich in Automotoren, bisher die bedeutendste anthropogene Quelle war. In der letzten Dekade hat die Gesamtemission von Nichtmethankohlenwasserstoffen (NMVOC = non methane volatile organic compounds) in Deutschland kontinuierlich abgenommen. Dies ist vor allem auf die Einführung des geregelten Drei-Wege-Katalysators, neue Motoren mit geringerem Treibstoffverbrauch und Maßnahmen zur Minderung von Verdunstungsverlusten („Tankschnorchel“) zurückzuführen [6, 7]. Im selben Zeitraum sind die Lösemittlemissionen vergleichsweise wenig zurückgegangen, so daß ihre relative Bedeutung stetig zunahm. Mittlerweile ist die Verwendung von Lösemitteln die Hauptquelle für anthropogen emittierte Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe (Abbildung 1.1).

1 Einleitung

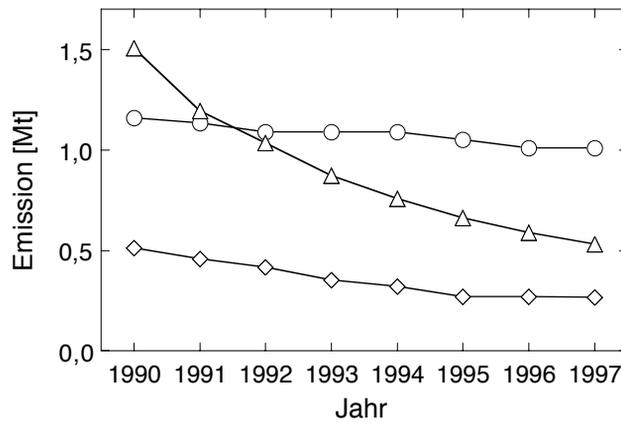


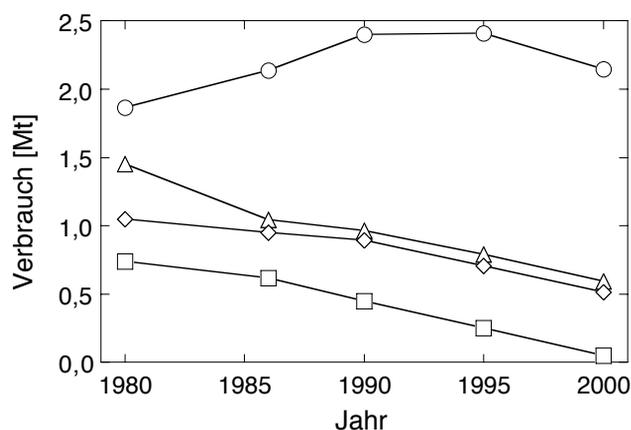
Abbildung 1.1:
Anthropogene Emissionen von Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen in Deutschland durch Lösemittelanwendung (○), aus dem Straßenverkehr (Δ) und aus anderen Quellen (◇) [6, 8].

Die Anwendungspalette von Lösemitteln ist sehr vielfältig. Farben und Lacke aller Art enthalten bis zu 80 % Lösemittel, die bei der Trocknung in die Luft gelangen. Ähnliches gilt für Klebstoffe. Lösemittel werden desweiteren eingesetzt zum Entfetten von Metalloberflächen, zur Textilreinigung, sowie als Extraktionsmittel und Reaktionsmedium in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Sie werden daher sowohl in der Industrie als auch in privaten Haushalten in großen Mengen emittiert.

Viele der verwendeten Lösemittel haben sich jedoch als schädlich für den Menschen herausgestellt. So schädigen Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) die Ozonschicht und sind verantwortlich für das „Ozonloch“ über der Antarktis [9]. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aromaten und einige Glykolether sind toxisch [10, 11, 12]. Aromaten tragen außerdem wesentlich zum Photosmog bei [13]. Daher wird versucht, diese kritischen Substanzen im Gebrauch einzuschränken oder durch weniger gefährliche zu ersetzen. So werden zunehmend Farben und Lacke auf Wasserbasis oder ganz ohne Lösemittel (Pulverlacke) entwickelt. FCKW sind aufgrund des Montrealer Protokolls, das den Ausstieg aus der Produktion dieser Substanzen regelt, fast gänzlich von Markt verschwunden [14]. Der Anteil chlorierter Verbindungen am Gesamtlösemittelverbrauch nimmt kontinuierlich ab, ebenso wie der der Aromaten und Aliphaten. Der Trend geht eindeutig hin zu sauerstoffhaltigen Lösemitteln (Abbildung 1.2). Dabei werden zum einen bewährte Verbindungen wie niedere Alkohole, Ketone und aliphatische Ether eingesetzt. Deren physikalische und chemische Eigenschaften erfüllen aber nicht immer die jeweiligen Anforderungen, so daß nach neuen Substanzen gesucht wird. Die Forschung konzentriert sich dabei auf bi- und polyfunktionelle sauerstoffhaltige Verbindungen (OVOC).

Nach der Verwendung von Lösemitteln ist der Straßenverkehr die bedeutendste Quelle für Kohlenwasserstoffe. Die VOC-Emissionen bestehen dabei zu 50-70 % aus Verbindungen, die auch im Kraftstoff enthalten sind, sowohl was die direkten Verdunstungsverluste im Fahrbetrieb und beim Betanken angeht als auch die Abgasemissionen [15]. Die Änderung der Treibstoffzusammensetzung bzw. der Zusatz von Additiven bietet Möglichkeiten, die Verdunstungsverluste und das luft-

Abbildung 1.2:
Prognostizierter Verbrauch von Lösemitteln in Westeuropa aufgesplittet in sauerstoffhaltige (○), aliphatische (△), aromatische (◇) und chlorierte (□) Kohlenwasserstoffe [11].



chemische Verhalten der bei der Verbrennung entstehenden Abgase zu beeinflussen [16, 17]. Die gebräuchlichsten Zusätze im Hinblick auf die Emissionsminderung und die Reduzierung des Ozonbildungspotentials der Abgase sind Alkohole und Ether [16]. Nahezu alle reformulierten Ottokraftstoffe enthalten Methyl-*tert*-butylether (MTBE), der sich durch seine hohe Oktanzahl auszeichnet und somit gleichzeitig zur Reduzierung des Aromatenanteils im Kraftstoff beitragen kann [15]. Mittlerweile wurde diese Verbindung im U.S.-Bundesstaat Kalifornien wieder verboten: Es hat sich herausgestellt, daß MTBE durch Lecks in den unterirdischen Tankanlagen ins Erdreich gelangt und so zahlreiche Brunnen verseucht hat [18]. Außer Methyl-*tert*-butylether sind weitere sauerstoffhaltige Verbindungen im Gebrauch bzw. in der Entwicklung. Hierzu gehören Ethyl-*tert*-Butylether und *tert*-Amylmethylether mit vergleichbarer Oktancharakteristik, aber auch Verbindungen mit niedrigerem Molekulargewicht, wie Methanol, Ethanol, kurzkettige aliphatische Ether, cyclische Ether und organische Carbonate [19]. Einige kurzkettige Ether und Acetale, wie z. B. Dimethylether und Dimethoxymethan, werden auch als Alternativen zu konventionellen Automobilkraftstoffen diskutiert [20, 21]. Für die Verwendung in Dieselmotoren sind aus Gründen der Mischbarkeit und der Cetancharakteristik vor allem längerkettige aliphatische Ether (z. B. Di-*n*-pentylether) und Acetale (z. B. Dipentoxymethan) von Interesse [22]. Allerdings ist der Einsatz sauerstoffhaltiger Additive in Dieselmotoren bislang wesentlich weniger verbreitet als bei Ottokraftstoffen.

Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe sind also sowohl als Lösemittel als auch als Treibstoffadditive schon jetzt weitverbreitet, und die gegenwärtige Entwicklung deutet auf eine weiter zunehmende Verwendung hin. Der potentielle Einsatz großer Mengen dieser Substanzen wirft jedoch Fragen auf. Um frühere Fehler nicht zu wiederholen, sollten die jeweiligen Verbindungen sorgfältig ausgewählt werden. Dazu ist es unerlässlich, ihre Eigenschaften genau zu kennen. Neben den physikalischen und chemischen Kenndaten, die die praktische Anwendung bestimmen, sind auch Angaben über die Toxizität und das chemische Verhalten in der Atmosphäre wichtig.

1.2 Stand des Wissens

Der Hauptabbauweg für organische Verbindungen in der Atmosphäre ist die Reaktion mit Hydroxylradikalen [4, 5]. Um den Einfluß einer Verbindung auf die Atmosphäre abzuschätzen, ist daher ein detailliertes Verständnis der Kinetik und des Mechanismus des durch OH-Radikale initiierten Abbaus nötig.

Das luftchemische Verhalten von kurzkettigen Alkoholen und einigen Ethern in synthetischer Luft ist bereits gut bekannt [23, 24], für viele Ether mit längerketigen Resten und Polyether aber bisher kaum untersucht worden. In den letzten Jahren wurden daher die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Hydroxylradikalen mit einer Reihe von Acetalen und Polyethern gemessen [25, 26, 27, 28]. Dabei stellte sich heraus, daß diese nicht den Erwartungen entsprechen. Für monofunktionelle Verbindungen wurde von Kwok und Atkinson [29, 30] eine Methode entwickelt, mit der die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Hydroxylradikalen vorausberechnet werden können. Diese versagt jedoch für polyfunktionelle Verbindungen. Die Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung betragen bis zu zwei Größenordnungen. Der Einfluß einer Verbindung auf die Chemie der Atmosphäre kann allerdings sehr unterschiedlich sein, je nachdem ob die Lebensdauer bezüglich der OH-Reaktion einige Stunden oder einige Wochen beträgt. Im ersten Fall wird der Abbau sehr rasch und nahezu ausschließlich durch Reaktion mit Hydroxylradikalen in der Nähe der Quelle erfolgen, so daß auch die Auswirkungen auf die Luftqualität lokal begrenzt sind. Im letzteren Fall ist dagegen ein Transport in weit entfernte Regionen möglich; ein Effekt auf die Luftqualität macht sich erst nach Tagen bzw. in großer Entfernung von der eigentlichen Quelle bemerkbar.

Kinetische Informationen allein reichen nicht aus, um den Einfluß auf die Chemie der Atmosphäre bestimmen zu können, es sind außerdem Untersuchungen hinsichtlich der gebildeten Produkte und deren Chemie notwendig. Die Literatur zu mechanistischen Untersuchungen der atmosphärischen Oxidation von polyfunktionellen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen ist allgemein sehr spärlich. Es lassen sich aber einige allgemeine Reaktionsprinzipien erkennen:

- Analog zu den entsprechenden Reaktionen von einfachen Alkanen [24, 31] werden als Produkte Carbonylverbindungen gebildet, indem CH_x -Gruppen zu $\text{C}=\text{O}$ -Funktionen oxidiert werden.
- Der primäre Angriff erfolgt bevorzugt an einer CH_x -Gruppe in α -Position zu einem Ether- bzw. Acetal-Sauerstoffatom. Als Produkte resultieren Ester bzw. organische Carbonate [32, 33].
- Anders als bei den entsprechenden Reaktionen von einfachen Alkanen [24, 31] bleibt das Kohlenstoffgerüst in der Regel nicht erhalten, es tritt C-C-Bindungsspaltung auf [32, 33].
- Die Spaltung von C-O-Bindungen wird in der Regel nicht beobachtet [32, 33].

1.3 Untersuchte Verbindungen

In dieser Arbeit wird die atmosphärische Oxidation sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe, speziell von C₃-Formaldehydacetale (Tabelle 1.1), und deren Abbauprodukten untersucht.

Der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse ist Formaldehyddimethylacetal bzw. Dimethoxymethan CH₃OCH₂OCH₃. Unter der Bezeichnung „Methylal“ wird es gegenwärtig in geringem Umfang als Lösemittel eingesetzt. Da die Verbindung nicht toxisch ist [36] und zudem sehr ähnliche Lösemittelleigenschaften besitzt, ist es ein möglicher Ersatz für Aceton [37]. Zudem wird es als Zusatz oder gar Ersatz für Dieselmotortreibstoff diskutiert [21].

1,3-Dioxolan besitzt die gleiche alternierende Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette wie Dimethoxymethan, jedoch zum 5-Ring geschlossen. Dadurch enthält es im Gegensatz zum offenkettigen Analogon eine C-C-Bindung. 1,3-Dioxolan ist ähnlich wie Dimethoxymethan als Lösemittel in Gebrauch, mit der Option, die Anwendungspalette stark auszuweiten [37].

Als drittes Formaldehydacetal wird 1,3,5-Trioxan (CH₂O)₃ untersucht. Es entspricht in der Struktur dem 1,3-Dioxolan mit einem weiteren Sauerstoffatom im Ring. Analog zum Dimethoxymethan gibt es also nur Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen im Gerüst. Dieses Formaldehyd-Trimer ist bei Raumtemperatur ein Feststoff und kommt daher als Lösemittel nicht in Frage. Aufgrund seiner guten Löslichkeit wäre es jedoch als Treibstoffzusatz denkbar: Es verbindet die in dieser Hinsicht vorteilhafte Eigenschaft der rußfreien Verbrennung des Dimethoxymethans [21] mit einem höheren und daher technisch besser handhabbaren Siedepunkt. Im Rahmen dieser Arbeit ist es überwiegend aus mechanistischer Sicht interessant.

Da der Abbau von organischen Verbindungen in der Atmosphäre nicht bei den Primärprodukten stehenbleibt, werden in dieser Arbeit auch die weiteren Reaktionen dieser Verbindungen untersucht.

Tabelle 1.1: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Formaldehydacetale [34, 35].

Verbindung	Dimethoxymethan	1,3-Dioxolan	1,3,5-Trioxan
Struktur			
CAS	[109-87-5]	[646-06-0]	[110-88-3]
Molmasse in g/mol	76,10	74,08	90,08
Schmelzpunkt in °C	-105	-95	61
Kochpunkt in °C	41	75	113
Flammpunkt in °C	-17	1	45
Dichte in g/ml	0,86	1,06	

1.4 Ziel dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Kinetik und der Abbaumechanismen der atmosphärischen Oxidation von Dimethoxymethan, 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan sowie von deren Abbauprodukten. Alle drei Verbindungen sind symmetrische Formaldehydacetale mit jeweils drei Kohlenstoffatomen, die sich im Grundgerüst jedoch unterscheiden (Abschnitt 1.3). Es soll untersucht werden, ob und gegebenenfalls wie sich die strukturellen Unterschiede auf Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion mit Hydroxylradikalen auswirken.

Eine häufig angewandte experimentelle Methode ist die Verwendung von Chloratomen anstelle von Hydroxylradikalen, um die Oxidation einzuleiten, da davon ausgegangen wird, daß die Folgereaktionen in beiden Systemen identisch sind. Um dies zu überprüfen, werden die Experimente in dieser Arbeit sowohl mit OH-Radikalen als auch mit Cl-Atomen durchgeführt.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Reaktoren

2.1.1 1080 l-Reaktor

Die Mehrzahl der Versuche wurde in einem 1080 l-Quarzglasreaktor durchgeführt; der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Reaktor hat eine Gesamtlänge von 6,2 m, einen Innendurchmesser von 47 cm und eine Wandstärke von 5 mm. Er besteht aus zwei je 3 m langen Quarzzylindern, die in der Mitte durch einen emaillierten Flanschring mit Flachdichtungen aus Silikongummi verbunden sind. An diesem Mittelflansch befindet sich ein durchführungsfreier Teflon-Radialventilator, der über eine Magnetkupplung angetrieben wird und für eine schnellere Durchmischung des Reaktorinhaltes sorgt. Ebenfalls an diesem Ringflansch ist ein Turbomolekular-Pumpstand (Leybold-Heraeus PT 450) angeschlossen, mit dem der Reaktor auf ein Endvakuum von 10^{-3} mbar evakuiert werden kann. Die Temperatur im Reaktor wird durch ein am Mittelflansch in das Reaktionsvolumen eingeführtes Thermoelement gemessen; Druckmessungen erfolgen mit kalibrierten Kapazitätsvakuummetern (MKS-Baratron).

An den beiden Enden des Reaktors befinden sich mit O-Ringen abgedichtete emaillierte Aluminiumendflansche, an denen Gaseinlässe, mit Septen verschlossene Öffnungen zum Einspritzen gasförmiger und flüssiger Substanzen, Anschlüsse für Druckmeßgeräte, sowie Ein- und Austrittsfenster (KBr) für das Spektrometer angebracht sind. Feststoffe können im Vakuum verdampft und in einem Gasstrom in den Reaktor eingebracht werden.

Rund um den Reaktor befinden sich 32 superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL05/40 W, $320 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$), und 32 Hg-Niederdrucklampen (Philips TUV/40 W, $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$), jeweils in 4 Segmenten zu je 8 Lampen. Um eine gleichmäßige Bestrahlung des Reaktors zu erreichen, sind die jeweils 8 Fluoreszenz- und Hg-Lampen jedes Segmentes wechselweise angeordnet. Die Lampen sind durch Reflektorbleche aus Aluminium nach außen abgeschirmt und können wahlweise paarweise oder gesamt geschaltet werden.

Zur Analyse der im Reaktor durchgeführten Experimente ist dieser mit einem

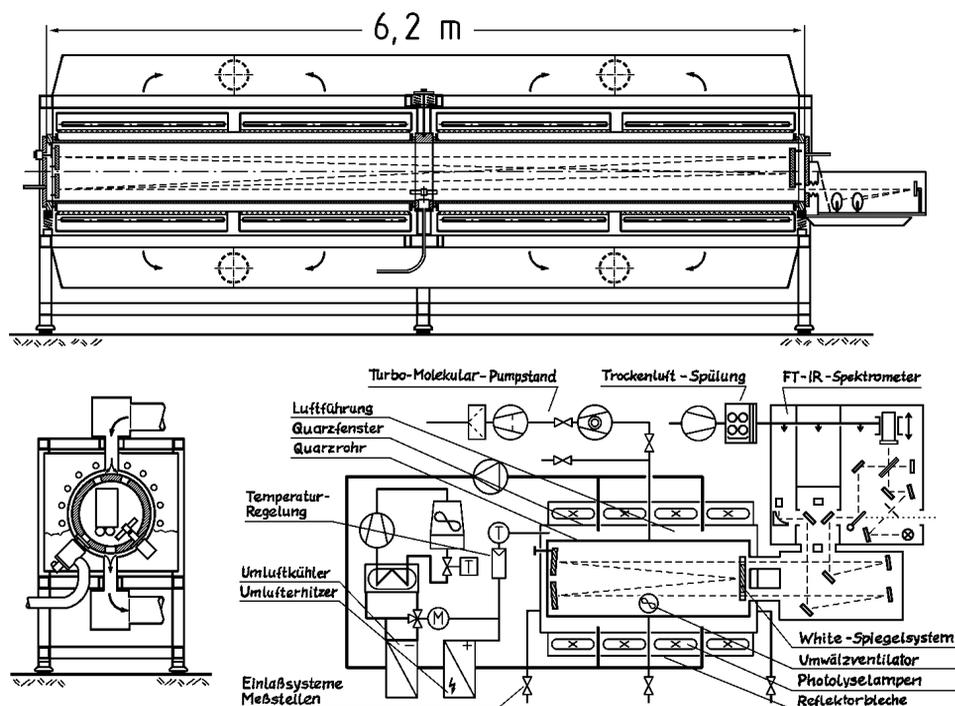


Abbildung 2.1: Aufbau des 1080 l-Reaktors

FTIR-Spektrometer vom Typ Bruker IFS-88 gekoppelt. Alternativ kann auch ein hochauflösendes Gerät vom Typ Bruker IFS-120 eingesetzt werden. Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit verfügt der Reaktor über ein Spiegelsystem nach White mit einer Basislänge von $(5,907 \pm 0,010)$ m, das bis 1996 mit insgesamt 98 Strahldurchgängen betrieben wurde und seit Januar 1997 mit 82 Strahldurchgängen betrieben wird. Hiermit wurde bzw. wird inklusive Transferweg zwischen Spektrometer und Reaktor von $(0,30 \pm 0,01)$ m ein optischer Lichtweg von $(579,2 \pm 1,0)$ m bzw. $(484,7 \pm 0,9)$ m realisiert. Die Spiegel sind zur Erhöhung der Reflektivität goldbedampft. Das Spektrometer ist mit einem MCT-Detektor (mercury/cadmium/tellurium) ausgestattet, der mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wird. Als IR-Strahlungsquelle dient ein Globar. Das Spektrometer wie auch die gekapselte Transferoptik, die es mit dem Reaktor verbindet, werden mit Trockenluft gespült. Die unmittelbare Verarbeitung der Daten erfolgt mit einem Microcomputer des Typs ASPECT 1000. Zur Interpretation der Spektren werden diese auf einen PC transferiert und mit der Spektroskopiesoftware OPUS der Firma Bruker ausgewertet.

2.1.2 480 l-Reaktor

Die Aufnahme von Gasphasen-UV-Spektren sowie einige Produktuntersuchungen wurden in einem 480 l-Photoreaktor durchgeführt; der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Reaktor ist im Wesentlichen analog wie der

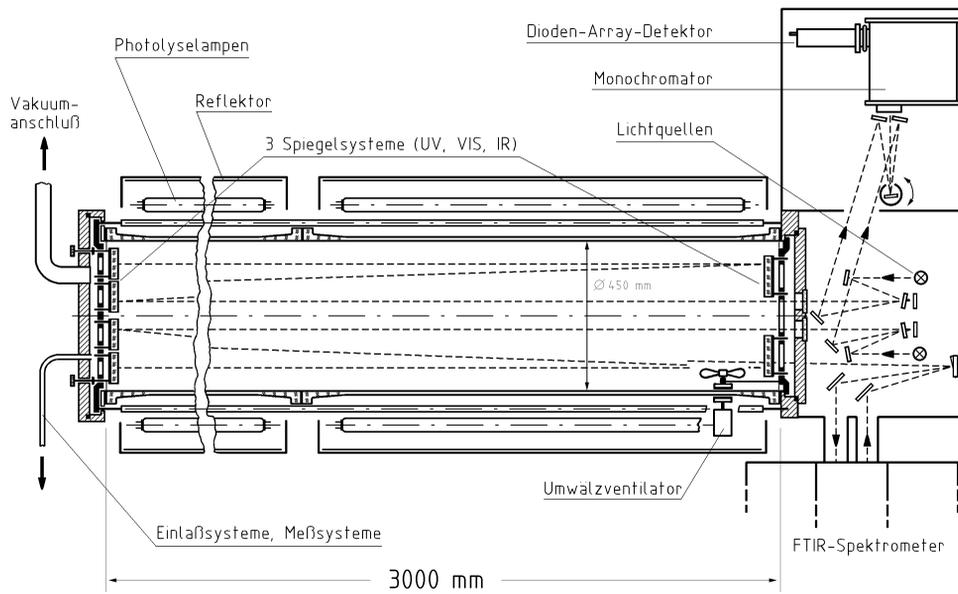


Abbildung 2.2: Aufbau des 480 I-Reaktors

in Abschnitt 2.1.1 beschriebene 1080 I-Reaktor aufgebaut mit folgenden Abweichungen. Der Grundkörper besteht aus zwei je 1,5 m langen Duranglaszylindern von 45 cm Innendurchmesser. Zusätzlich zu den Ein- und Austrittsfenstern aus KBr für den IR-Bereich ist ein Paar aus Quarz für den UV/VIS-Bereich an der Spektrometerseite des Reaktors angebracht. Am gegenüberliegenden Flansch ist ein Ventilator montiert. Die Evakuierung des Reaktors erfolgt mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe bei einer Saugleistung von ca. $200 \text{ m}^3/\text{h}$. Eine zusätzliche Wälzkolben-Pumpe ($500 \text{ m}^3/\text{h}$) ermöglicht die Erreichung eines Enddrucks von 10^{-3} mbar. Rund um den Reaktor befinden sich 32 superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL05/40 W), die durch Reflektorbleche nach außen abgeschirmt sind. Das FTIR-Spektrometer ist vom Typ Nicolet 520. Zusätzlich ist der Reaktor mit einem Dioden-Array-Spektrometer gekoppelt. Dieses besteht aus einem modifizierten 22 cm-Monochromator (SPEX Minimate) und einem Photodiodenarray-Detektor (EG & G PAR 1412). Die spektrale Auflösung beträgt 1 nm und wird erreicht durch ein Gitter mit 1024 Linien/mm, die auf dem Diodenarray einen Bereich von 60 nm abdecken. Die Wellenlängenkalibrierung erfolgte anhand der Emissionslinien einer Hg-Niederdrucklampe. Bedingt durch die UV-Absorption des Luftsauerstoffs können Spektren erst bei Wellenlängen oberhalb ca. 216 nm aufgenommen werden. Als UV-Strahlungsquelle dient eine Deuteriumlampe. Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit verfügt der Reaktor über drei Spiegelsysteme nach White mit Basislängen von $(2,85 \pm 0,01)$ m (IR und VIS) bzw. $(2,773 \pm 0,010)$ m (UV), die mit 18, 10 und 10 Strahldurchgängen betrieben werden. Hiermit werden, inklusive Transferweg zwischen Spektrometer und Reaktor von $(0,30 \pm 0,01)$ m, optische

Lichtwege von $(51,6 \pm 0,2)$ m, $(28,8 \pm 0,1)$ m und $(28,0 \pm 0,1)$ m realisiert. Die Spiegel sind zur Erhöhung der Reflektivität gold- (IR) bzw. aluminiumbedampft (UV). Die unmittelbare Verarbeitung der FTIR-Spektren erfolgt auf einem PC mit der Spektroskopiesoftware OMNIC der Firma Nicolet. Zur Interpretation der Spektren werden diese mit der Spektroskopiesoftware OPUS der Firma Bruker ausgewertet. Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mit dem Programm OMAVIS, die Auswertung mit der Tabellenkalkulation EXCEL der Firma Microsoft.

2.1.3 405 l-Reaktor

Einige Experimente wurden in einem 405 l-Reaktor durchgeführt; der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Der Reaktor ist im Wesentlichen analog wie der in Abschnitt 2.1.1 beschriebene 1080 l-Reaktor aufgebaut mit folgenden Abweichungen. Der Grundkörper besteht aus einem 1,5 m langen Duranglasrohr mit einem Innendurchmesser von 60 cm. Darin ist azentrisch ein 1,6 m langes Quarzrohr von 10 cm Innendurchmesser eingebaut. Der Ventilator befindet sich an einem der Endflansche. Die Evakuierung des Reaktors erfolgt mittels eines Pumpsystems, bestehend aus einer zweistufigen Sperrschiebervorpumpe (Leybold D 40 B) und einer zweistufigen Wälzkolbenpumpe (Balzer WK 500), auf ein Endvakuum von ca. 10^{-4} mbar. Rund um den Reaktor befinden sich 18 superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL05/40 W), die durch Reflektorbleche aus Aluminium nach außen abgeschirmt und mittels Luftgebläse kühlbar sind; innerhalb des Quarzrohres befinden sich 3 Hg-Niederdrucklampen (Philips TUV/40 W). Das FTIR-Spektrometer ist vom Typ Nicolet Magna 500. Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit verfügt der Reaktor über ein Spiegelsystem nach White mit einer

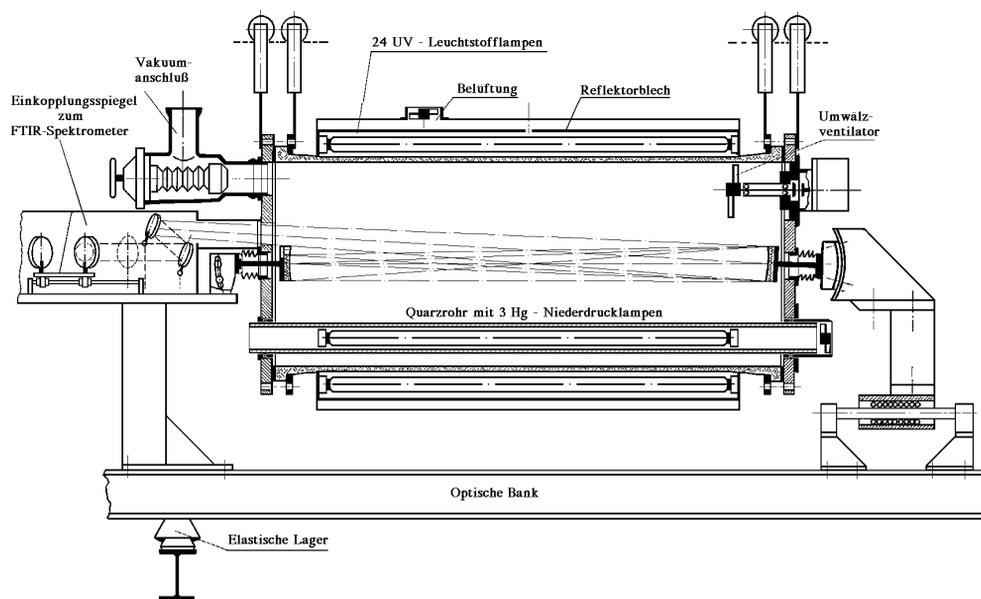


Abbildung 2.3: Aufbau des 405 l-Reaktors

Basislänge von $(1,40 \pm 0,01)$ m, das mit insgesamt 36 Strahldurchgängen betrieben wird. Hiermit wird ein optischer Lichtweg von $(50,4 \pm 0,4)$ m realisiert. Die unmittelbare Verarbeitung der Daten erfolgt auf einem PC mit der Spektroskopiesoftware OMNIC der Firma Nicolet. Zur Interpretation der Spektren werden diese mit der Spektroskopiesoftware OPUS der Firma Bruker ausgewertet.

Kinetische Untersuchungen wurden gaschromatographisch verfolgt. Verwendet wurde dabei ein Gaschromatograph des Typs Hewlett Packard HP 5890, ausgestattet mit einer Kapillarsäule von Restek (RTx1: $30 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm} \times 1,2 \mu\text{m}$) oder von Alltech (m-AT 1701: $30 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm} \times 1,2 \mu\text{m}$) sowie einem Flammenionisations-Detektor und gekoppelt an einen Integrator des Typs HP 3396.

2.1.4 20l-Reaktor

Einige Experimente wurden in einem 20l-Reaktor durchgeführt; der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Der Reaktor besteht aus einem Duranglaskolben und einem teflonbeschichteten Aluminiumflansch. An diesem befinden sich Gasein- und Gasauslaß, mit Septen verschlossene Öffnungen zum Einspritzen gasförmiger und flüssiger Substanzen sowie zur Probennahme und ein 1000 mbar-Kapazitätsvakuometer zur Druckmessung. Der Reaktor kann mittels eines Pumpsystems, bestehend aus einer zweistufigen Sperrschiebervorpumpe (Leybold D 40 B) und einer zweistufigen Wälzkolbenpumpe (Balzer WK 500), auf ein Endvakuum von ca. 10^{-4} mbar evakuiert werden. Die Durchmischung des Reaktorinhalts erfolgt mittels eines 10 cm langen, teflummantelten Magnetrührstabs. Rund um den Reaktor befinden sich 4 superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL05/40 W), die durch Reflektorbleche nach außen abgeschirmt und mittels Luftgebläse kühlbar sind. Die Analyse der im Reaktor durchgeführten Experimente erfolgte gaschromatographisch mit dem in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen System.

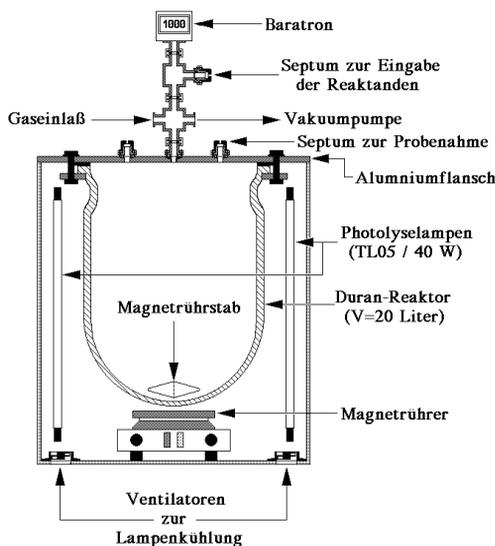


Abbildung 2.4: Aufbau des 20l-Reaktors

2.1.5 Der europäische Photoreaktor

Einige Experimente wurden im europäischen Photoreaktor EUPHORE in Valencia/Spanien durchgeführt. Bei dieser Einrichtung handelt es sich um eine in Europa einmalige Anlage zur Untersuchung luftchemischer Vorgänge unter realistischen atmosphärischen Bedingungen. Insbesondere kann hier für Untersuchungen der zur Bildung von Ozon und anderen Photooxidantien führenden Reaktionen natürliches Sonnenlicht verwendet werden; man ist nicht wie in Labormessungen auf künstliche Lichtquellen angewiesen. Eine detaillierte Beschreibung des europäischen Photoreaktors EUPHORE sowie der dort zur Verfügung stehenden Analyseverfahren ist von Becker [38] beschrieben. Für die Analytik wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die FTIR-Spektrometrie eingesetzt. Zusätzlich zu diesem in situ-Meßverfahren wurden diverse externe Analysenverfahren eingesetzt.

Das FTIR-Spektrometer, ein Nicolet Magna 550, ist zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit an ein Spiegelsystem nach White gekoppelt. Bei einer Basislänge von 8,17 m und 40 Strahldurchgängen wurde ein optischer Lichtweg von 326,8 m realisiert. Die Spiegel haben Durchmesser von 406 mm und sind zur Erhöhung der Reflektivität goldbedampft.

Kohlenwasserstoffe wurden neben der optischen Bestimmung gaschromatographisch gemessen. Verwendet wurde dafür ein Gaschromatograph des Typs Hewlett Packard HP 6890, ausgestattet mit einer Kapillarsäule des Typs TRB-1701 (30 m \times 0,32 mm \times 1 μ m) und einem Flammenionisations-Detektor. Es erfolgte eine einminütige Kryoanreicherung der Probe bei -30°C . Zur Analyse wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: -30°C (1 min); $60^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ (2 min); $15^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 160^{\circ}\text{C}$ (8 min).

Die Partikeldichte in der Kammerluft wurde mit einem Kondensationspartikelzähler TSI 3022 A gemessen.

Die Ozonkonzentrationen wurden aus den FTIR-Spektren bestimmt, da während der Meßkampagne im April 1997 kein separater Ozonmonitor zur Verfügung stand.

Die Bestimmung von Stickoxiden (NO_x) im Konzentrationsbereich von 50 ppt bis 500 ppb erfolgte über Chemilumineszenz mit einem NO_x -Analysator (ECO-Physics CLD 770 AL ppt) mit photolytischem Konverter (PLC 760).

Zur Messung der Strahlungsintensität der Sonne standen zwei $\text{J}(\text{NO}_2)$ -Filterradiometer zur Verfügung, von denen eines zur Messung der direkten Sonnenstrahlung, das andere zur Messung des vom Kammerboden reflektierten Lichtes benutzt wurde.

Die Temperaturmessung in der Kammer erfolgte mit drei Thermoelementen PT 100. Eines der Thermoelemente befand sich im Schatten eines der Ventilatoren in der Kammer, ein weiteres in der Mitte der Kammer, wo es direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt war. Das letzte befand sich zur Messung der Bodentemperatur unter einer der Bodenplatten. Die Daten der NO_x - und Strahlungsmeßgeräte sowie die Temperaturdaten wurden in einer zentralen Datenerfassung gesammelt und zur Weiterverarbeitung digital gespeichert.

2.2 Durchführung und Auswertung

2.2.1 Allgemeines

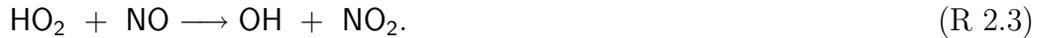
Bei der Durchführung der Versuche wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurden die für das Experiment benötigten Substanzen in den evakuierten Reaktor gegeben. Gase wurden dabei mit gasdichten Spritzen, Flüssigkeiten mit Microliterspritzen durch die Septen hindurch entweder direkt in den evakuierten Reaktor oder in das einströmende Badgas (s. u.) injiziert. Feststoffe wurden entweder im Vakuum erwärmt und direkt in den Reaktor hinein verdampft oder während des Auffüllens des Reaktors mit Badgas in dessen Strom verdampft und so in den Reaktor eingebracht. Die Anfangskonzentrationen betragen im 1080l-Reaktor typischerweise einige ppm ($1 \text{ ppm} = 2,43 \cdot 10^{13} \text{ Teilchen/cm}^3$ bei 1 bar und 298 K), in den anderen Reaktoren einige 10 ppm. Anschließend wurde mit synthetischer Luft auf einen Enddruck von $(1000 \pm 50) \text{ mbar}$ aufgefüllt. Dieses Intervall umfaßt alle durchgeführten Experimente. Für einzelne Versuchsreihen sind die Bereiche gesondert angegeben. Bei Experimenten mit Sauerstoff/Stickstoff-Mischungen anderer Zusammensetzung wurde der evakuierte Reaktor zunächst mit Sauerstoff bis zum gewünschten Partialdruck befüllt. Nach Zugabe der Reaktanden wurde mit synthetischer Luft oder Stickstoff auf den Enddruck aufgefüllt. Die Experimente wurden frühestens 5 min nach Befüllung des Reaktors gestartet, um eine homogene Durchmischung sowie die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zu gewährleisten. Alle Experimente erfolgten bei $(298 \pm 5) \text{ K}$, wobei dieses Intervall alle durchgeführten Experimente umfaßt. Für einzelne Versuchsreihen sind die Bereiche gesondert angegeben.

Während der Experimente wurden in regelmäßigen Abständen FTIR-Spektren im Bereich $690\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen. Das Experiment wurde dabei jeweils nach Aufnahme des ersten Spektrums durch Einschalten der Photolyselampen gestartet. Die Anzahl der eingesetzten Lampen variierte von 4 bis 32, wobei entweder nur Fluoreszenz- oder nur Hg-Lampen verwendet wurden. In der Regel wurden 15 Spektren je Versuch aufgenommen. Die Integrationszeit der Spektren sowie die Wartezeit zwischen zwei Spektren wurden dabei so gewählt, daß die Gesamtzeit für die Messungen in etwa der Lebensdauer der Analysesubstanz entsprach. Falls die Reaktion langsamer war als abgeschätzt, wurden weitere Spektren aufgenommen. Längere Meßzeiten wurden auch gewählt, um den weiteren Abbau der gebildeten Primärprodukte zu beobachten.

Einige der Experimente zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten wurden gaschromatographisch analysiert (Abschnitt 2.2.2).

Als Quelle für Hydroxylradikale diente die Photolyse von Methylnitrit in Gegenwart von Sauerstoff, wobei zusätzlich Stickstoffmonoxid zugesetzt wurde, um Verluste durch Reaktionen mit im Photooxidantiensystem entstehenden Peroxylradikalen zu kompensieren sowie zur Unterdrückung der Bildung von Ozon:

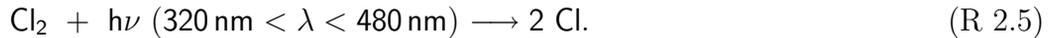




In stickoxidfreien Reaktionssystemen wurden OH-Radikale durch die Photolyse von Wasserstoffperoxid erzeugt:



Als Quelle für Chloratome diente die Photolyse von molekularem Chlor:



2.2.2 Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

Experimente zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten wurden sowohl im 1080 l-Reaktor (Abschnitt 2.1.1) mit FTIR-Analytik als auch in den 405 l- und 20 l-Reaktoren (Abschnitt 2.1.3 bzw. 2.1.4) mit GC-Analytik durchgeführt. Im letzteren Fall wurde jedes System aus Probensubstanz und Referenzverbindung zunächst auf etwaige Koelutionen von Edukten und Produkten untersucht. Nur falls dieser Test negativ verlief, wurden die eigentlichen Experimente zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt. Vor und während der Reaktion wurden dazu in regelmäßigen Abständen mit einer gasdichten 1 ml-Spritze manuell Proben des Reaktorinhaltes entnommen und gaschromatographisch analysiert. Dabei wurde die Säulentemperatur den Retentionszeiten der jeweiligen Kohlenwasserstoffe angepaßt.

Die Messungen der Geschwindigkeitskonstanten der OH- und Cl-Reaktionen wurden nach der Relativmethode durchgeführt, wobei das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der Probe und der bekannten Geschwindigkeitskonstanten einer Referenzsubstanz gemessen wird; es gilt [39, 40]:

$$\ln \frac{[\text{Probe}]_{t_0}}{[\text{Probe}]_t} = \frac{k_{\text{Probe}}}{k_{\text{Referenz}}} \cdot \ln \frac{[\text{Referenz}]_{t_0}}{[\text{Referenz}]_t}. \quad (2.1)$$

Hierbei sind $[\text{Probe}]_{t_0}$ bzw. $[\text{Referenz}]_{t_0}$ die Konzentrationen der zu analysierenden Substanz bzw. der Referenzsubstanz zu Beginn der Messung, $[\text{Probe}]_t$ bzw. $[\text{Referenz}]_t$ deren Konzentrationen zum Zeitpunkt t . Eine graphische Auftragung von $\ln([\text{Probe}]_{t_0}/[\text{Probe}]_t)$ als Funktion von $\ln([\text{Referenz}]_{t_0}/[\text{Referenz}]_t)$ sollte somit eine Ursprungsgerade ergeben, deren Steigung das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der zu analysierenden Substanz, k_{Probe} , zur Geschwindigkeitskonstante der Referenzsubstanz, k_{Referenz} , ergibt. Zeigt die Proben- und/oder die Referenzsubstanz neben dem Abbau durch die zu untersuchende Reaktion Verlustprozesse 1. Ordnung, z. B. durch Wandadsorption oder Photolyse, so müssen entsprechende Korrekturterme eingeführt werden; es gilt [23]:

$$\ln \frac{[\text{Probe}]_{t_0}}{[\text{Probe}]_t} - k_{\text{Probe}}^{\text{Verlust}} \cdot t = \frac{k_{\text{Probe}}}{k_{\text{Referenz}}} \cdot \left(\ln \frac{[\text{Referenz}]_{t_0}}{[\text{Referenz}]_t} - k_{\text{Referenz}}^{\text{Verlust}} \cdot t \right), \quad (2.2)$$

wobei t die Reaktionszeit und $k_{\text{Probe}}^{\text{Verlust}}$ bzw. $k_{\text{Referenz}}^{\text{Verlust}}$ die Summen der jeweiligen Verlustprozesse für die Probe bzw. die Referenzsubstanz sind. In den durchgeführten Experimenten wurden jeweils Referenzsubstanzen gewählt, die keinen zusätzlichen Verlustprozessen unterworfen waren, so daß der Term $k_{\text{Referenz}}^{\text{Verlust}} \cdot t$ vernachlässigt werden konnte. Der Term $k_{\text{Probe}}^{\text{Verlust}} \cdot t$ wurde, sofern er nicht vernachlässigbar war, für jedes Experiment neu bestimmt.

Bei den in dieser Arbeit angegebenen Fehlern von Geschwindigkeitskonstanten handelt es sich jeweils um die doppelte Standardabweichung der linearen Regression. Eventuelle Unsicherheiten in den Geschwindigkeitskonstanten der Referenzsubstanzen wurden nicht berücksichtigt. Wurde eine Geschwindigkeitskonstante gegen mehrere Referenzen gemessen, so wird als endgültiger Wert das arithmetische Mittel der Einzelmessungen angegeben. Der Fehlerbereich ist dabei so gewählt, daß er die Extreme der Einzelmessungen umfaßt.

2.2.3 UV-Spektren

Alle UV-Spektren wurden in der Gasphase bei (299 ± 2) K und (1000 ± 30) mbar Gesamtdruck im 4801-Reaktor gemessen. Dabei wurde zunächst ein Untergrundspektrum des mit 1 bar Stickstoff gefüllten Reaktors aufgenommen. Nach dem Evakuieren wurde eine geringe Menge der zu untersuchenden Verbindung in den Reaktor gegeben und dieser mit Stickstoff auf Atmosphärendruck aufgefüllt. Nach Aufnahme der Probenspektren wurde die Mischung schrittweise, durch teilweises Evakuieren und Wiederauffüllen mit Stickstoff, verdünnt. Von jeder Mischung wurden dabei zwei Probenspektren gemessen. Nach Abschluß der Verdünnungsreihe wurde erneut ein Untergrundspektrum aufgenommen, um die Stabilität des Signals zu überprüfen. Es stellte sich heraus, daß das Untergrundsignal in der Regel stabil ist, gelegentlich jedoch Schwankungen zeigt. Diese treten innerhalb weniger Minuten auf und klingen nur langsam wieder ab. In den Spektren äußert sich dies in einer sinusförmigen Struktur, die der eigentlichen Absorption überlagert ist und geringe Absorptionen völlig überdeckt. Dies setzt zwar die Nachweisgrenze herauf, beeinträchtigt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen jedoch nicht.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte in situ durch die zeitgleiche Aufnahme von FTIR-Spektren; die Absorptionsquerschnitte für den IR-Bereich waren zuvor im 10801-Reaktor separat bestimmt worden.

Die dekadischen UV-Absorptionsquerschnitte $\sigma_{10}(\lambda)$ wurden für jede Diode separat gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$\log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sigma_{10}(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.3)$$

als Steigung einer Auftragung der dekadischen Extinktion $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ gegen das Produkt aus Konzentration c und optischer Weglänge d berechnet. I_0 und I sind dabei die Lichtintensitäten für reinen Stickstoff bzw. die Kohlenwasserstoff-Stickstoffmischung als Reaktorfüllungen. Für jede Messung von I_0 bzw. I wurde über 10–16

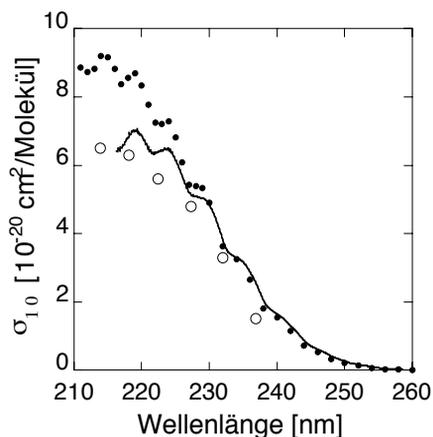


Abbildung 2.5:
Vergleich von in dieser Arbeit gemessenen Gasphasen-UV-Absorptionsquerschnitten für Methylformiat (Linie) mit Literaturdaten: [41, ●] bzw. [42, ○].

Scans (ca. 1 min) gemittelt. Die erhaltenen Einkanalspektren wurden auf einem PC gespeichert und mittels einer Tabellenkalkulation weiterverarbeitet.

Um die Verlässlichkeit der gemessenen Absorptionsquerschnitte zu überprüfen, wurde eine 1-Punktbestimmung für Methylformiat durchgeführt. Der Vergleich mit Literaturdaten (Abbildung 2.5) zeigt im Bereich des Absorptionsmaximums signifikante Unterschiede zwischen dieser Messung und den Literaturdaten (-30% bzw. +10%) sowie zwischen den Literaturdaten selbst. Für größere Wellenlängen sind die Abweichungen erheblich geringer. Eine Erklärung konnte nicht gefunden werden, jedoch wurde Ähnliches schon zuvor für Ethylformiat beobachtet, wobei ebenfalls keine Ursache ermittelt werden konnte [41].

Es bleibt festzuhalten, daß die angewandte Methode der Bestimmung von Gasphasen-UV-Absorptionsquerschnitten für Wellenlängen oberhalb ca. 220 nm gute Ergebnisse liefert. Im Bereich von 220–210 nm ist eine Aussage über die Qualität der Messungen nur schwer möglich; es scheint ein generelles Problem bei solchen Bestimmungen zu geben, dessen Ursache jedoch unklar bleibt.

2.2.4 Produktanalysen

Produktanalysen der untersuchten Reaktionen wurden in allen in Abschnitt 2.1 beschriebenen Systemen außer dem 20l-Reaktor durchgeführt und jeweils, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, mit FTIR-Spektroskopie verfolgt. Die Auswertung der Reaktorexperimente erfolgte, indem von den Produktspektren Referenzspektren der Edukte und Produkte anhand charakteristischer Absorptionsbanden subtrahiert wurden. Über die Subtraktionsfaktoren und die bekannten Konzentrationen der Referenzspektren wurden dann die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen berechnet. Die Bestimmung der Ausbeuten, der Quotienten aus Produktbildung und Eduktumsatz, erfolgte durch Auftragung der beobachteten Produktbildung gegen den Eduktumsatz (Abbildung 2.6). Die Steigung der so erhaltenen Ursprungsgeraden ist die Ausbeute des jeweiligen Produktes. Zur Bestimmung des Fehlers der Ausbeuten wurden zusätzliche Ursprungsgeraden durch die Endpunkte der Fehlerbalken gelegt. Die Differenz zwischen diesen maximalen bzw. minimalen

Abbildung 2.6:
Bestimmung der Produktausbeuten am Beispiel von Methoxymethylformiat (○), Dimethylcarbonat (□) und Methylformiat (◇) aus der Reaktion von Dimethoxymethan mit Chloratomen und NO in O₂/N₂-Badgas. Erläuterungen im Text.

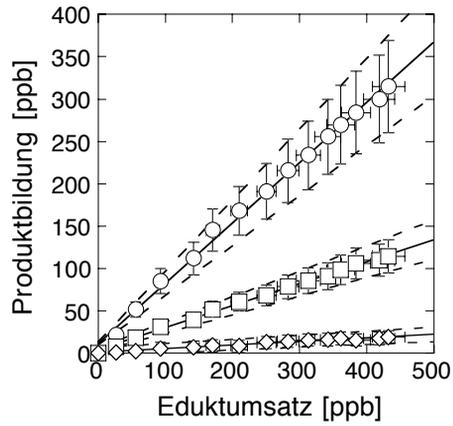


Abbildung 2.7:
Bestimmung der Produktausbeuten bei gleichzeitigen Verlustprozessen für das Produkt am Beispiel von Ethylencarbonat aus der Reaktion von 1,3-Dioxolan mit OH-Radikalen und NO in O₂/N₂-Badgas: gemessene (○) und um die Wandrate korrigierte (●) Produktkonzentrationen. Erläuterungen im Text.

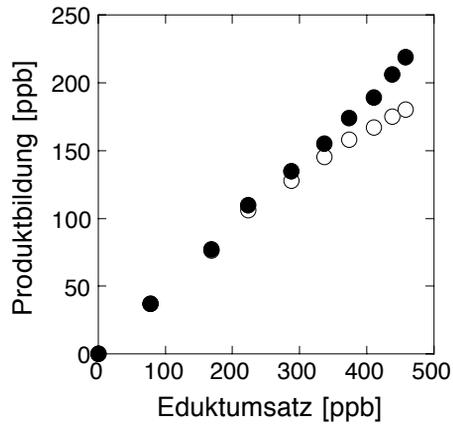
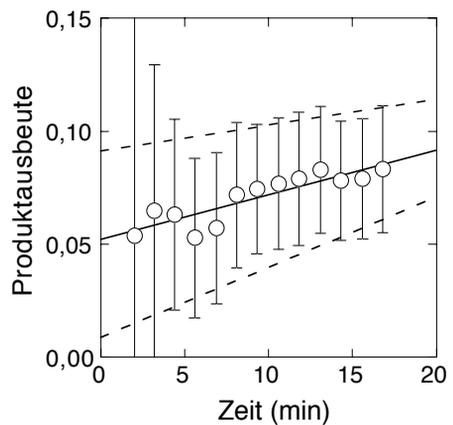


Abbildung 2.8:
Bestimmung der Produktausbeuten bei gleichzeitiger Sekundärbildung des Produktes am Beispiel von Formaldehyd aus der Reaktion von Dimethoxymethan mit Chloratomen und NO in O₂/N₂-Badgas. Erläuterungen im Text.



Steigungen (=Ausbeuten) zu denen durch die Meßpunkte selbst ist der Fehler der Ausbeute. Die so bestimmten Fehler beinhalten sowohl statistische Abweichungen als auch die Unsicherheiten in den Konzentrationen der Referenzspektren und bei der Spektrensubtraktion.

Eines der gefundenen Oxidationsprodukte zeigte einen starken Verlust durch Adsorption an die Reaktorwand. Dadurch ist die Ausbeute nicht konstant, sondern nimmt mit der Zeit ab. In diesem Fall wurden die gefundenen Produktkonzentrationen $[\text{Produkt}]_{\text{gemessen}}$ um die Wandrate $k_{\text{W}}^{\text{Produkt}}$ korrigiert [43]:

$$[\text{Produkt}]_{\text{korrigiert}} = [\text{Produkt}]_{\text{gemessen}} \cdot \frac{k_{\text{OH}}^{\text{Edukt}} \cdot [\text{OH}] - k_{\text{W}}^{\text{Produkt}}}{k_{\text{OH}}^{\text{Edukt}} \cdot [\text{OH}]} \cdot \frac{1 - \frac{[\text{Edukt}]_{\text{t}}}{[\text{Edukt}]_{\text{0}}}}{\left(\frac{[\text{Edukt}]_{\text{t}}}{[\text{Edukt}]_{\text{0}}}\right) \left(\frac{k_{\text{W}}^{\text{Produkt}}}{k_{\text{OH}}^{\text{Edukt}} \cdot [\text{OH}]}\right) - \frac{[\text{Edukt}]_{\text{t}}}{[\text{Edukt}]_{\text{0}}}} \quad (2.4)$$

Dabei sind $[\text{Edukt}]_{\text{t}}$ und $[\text{Edukt}]_{\text{0}}$ die Konzentrationen des eingesetzten Eduktes zum Zeitpunkt t bzw. $t=0$, $k_{\text{OH}}^{\text{Edukt}}$ die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des Eduktes mit Hydroxylradikalen und $[\text{OH}]$ die Hydroxylradikalkonzentration im System. Die erhaltenen korrigierten Produktkonzentrationen $[\text{Produkt}]_{\text{korrigiert}}$ werden dann wie gewohnt gegen den jeweiligen Eduktumsatz aufgetragen (Abbildung 2.7), und aus der Steigung wird, wie zuvor dargestellt, die Ausbeute bestimmt.

Bei den C_1 -Verbindungen trat oftmals das gegenteilige Problem auf: Sie wurden nicht nur als Primär- sondern auch als Sekundärprodukte gebildet. Dadurch ist die Ausbeute nicht konstant, sondern nimmt mit der Zeit zu. In diesem Fall wurden die Ausbeuten für jedes einzelne Spektrum als Quotient aus Produktausbeute und Eduktumsatz berechnet und gegen die Photolysezeit aufgetragen (Abbildung 2.8). Extrapolation auf den Beginn des Experimentes bei $t=0$ ergibt dann die Primärausbeute als Ordinatenabschnitt.

2.2.5 Bildung von Peroxynitrat

Experimente zur Bildung von organischen Peroxynitrat wurden im 1080l- und im 480l-Reaktor durchgeführt (Abschnitt 2.1.1 bzw. 2.1.2).

Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Eine Mischung von Kohlenwasserstoff RH, Chlor, Stickstoffdioxid und ca. 10 mbar Sauerstoff in Stickstoff bei (1000 ± 50) mbar Gesamtdruck wurde photolysiert. Nach dem Ausschalten der Lampen und einer Wartezeit von ca. 10 min wurde ein Überschuß an Stickstoffmonoxid zugegeben. Während der gesamten Dauer des Experimentes (Photolyse, Dunkelphase, NO -Zugabe) wurden FTIR-Spektren aufgenommen. Die Bildung von Peroxynitrat ROONO_2 zeigt sich durch das Auftreten der typischen Absorptionsbanden knapp unterhalb 800 cm^{-1} (NO_2 -Deformationsschwingung), bei ca. 1300 cm^{-1} (symmetrische NO_2 -Streckschwingung) und im Bereich zwischen 1700 und 1760 cm^{-1} (antisymmetrische NO_2 -Streckschwingung); bei Acylperoxynitrat RC(O)OONO_2

treten zusätzliche Absorptionen im Bereich zwischen 1800 und 1860 cm^{-1} auf, die den (C=O)-Streckschwingungen zuzuordnen sind [44, 45].

Die Zuordnung dieser Banden zu einem Peroxynitrat wird anschließend durch Zugabe von NO in der Dunkelphase verifiziert. Peroxynitrate stehen mit den Edukten im Gleichgewicht. Durch Zugabe von Stickstoffmonoxid wird das Peroxylradikal $\text{ROO}(\cdot)$ abgefangen und damit das Gleichgewicht nach links zu den Edukten verschoben.



Banden, die nach NO-Zugabe deutlich schneller verschwinden als im NO-freien System, gehören zu einem Peroxynitrat, da andere Hauptprodukte der Photolyse nicht durch NO entfernt werden. Die Geschwindigkeit, mit der das Peroxynitrat zerfällt, hängt von der Lage des Gleichgewichtes ab. Acylperoxynitrate $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$ sind thermisch relativ stabil und zerfallen nur langsam, während Alkylperoxynitrate ROONO_2 innerhalb von wenigen Minuten zerfallen [44, 45]. Die Geschwindigkeit, mit der die Peroxynitratbanden in den Produktspektren abnehmen, ist also ein zusätzliches Unterscheidungskriterium zwischen Acyl- und Alkylperoxynitrat.

2.2.6 EUPHORE-Experimente

Für die im Rahmen dieser Arbeit im April 1997 durchgeführten Experimente wurde Kammer A des europäischen Photoreaktors benutzt.

Vor Beginn eines Versuches wurde die Kammerspülung, mit der die Kammer während der Nacht gereinigt wird, durch Schließen des entsprechenden Ventils abgeschaltet. Nach Erreichen des Betriebsdruckes, der ca. $0,1\text{--}0,2\text{ mbar}$ über dem Außendruck liegt, wurde ein FTIR-Untergrundspektrum aus 575 addierten Einzelspektren (575 Scans entsprechen 15 min) der sauberen Kammer aufgenommen. Für die eigentliche Messung wurden dann bis zu 45 FTIR-Spektren mit Integrationszeiten von 10 min pro Spektrum (383 Scans) aufgenommen; das Meßprogramm wurde unmittelbar vor Zugabe der Reaktanden gestartet. Gasförmige Edukte wurden mit einer Spritze durch ein Septum in einen Strom getrockneter und gereinigter Luft injiziert, der in die Kammer geleitet wurde. Die Zugabe von flüssigen Substanzen erfolgte durch Verdampfen abgemessener Volumina im gleichen Luftstrom. Nach dem Start des Meßprogramms wurden zunächst ca. 30 ppb Schwefelhexafluorid als chemisch inertes Gas zur Bestimmung der Leckverluste der Kammer zugegeben, anschließend die jeweiligen Reaktanden. Nach vollständiger Durchmischung des Reaktorinhaltes, was ca. 10–15 min in Anspruch nahm, wurden die Schutzhauben der Kammer geöffnet und die Reaktion bis zur einsetzenden Dämmerung verfolgt. Der NO_x -Monitor und der Partikelzähler liefen während des gesamten Experimentes mit. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Spektroskopiesoftware OMNIC der Firma Nicolet oder dem Programm OPUS der Firma Bruker.

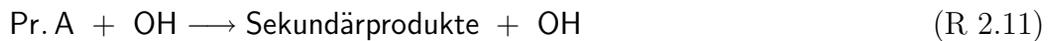
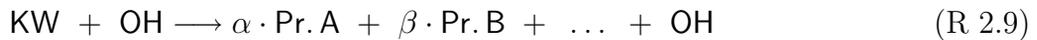
2 Experimentelles

Die Produktausbeuten lassen sich nicht nach der in Abschnitt 2.2.4 dargestellten einfachen Methode bestimmen, da die Leckrate berücksichtigt werden muß; es ist eine Modellierung der Experimente notwendig. Die Smogkammer in Valencia weist eine konstruktionsbedingte Leckrate auf. Zur Zeit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen betrug diese etwa 4–6%/h, je nach Windgeschwindigkeit. Die Leckrate wurde bei jedem Experiment durch Zugabe von Schwefelhexafluorid in situ mitbestimmt. SF₆ ist unter atmosphärischen Bedingungen inert, so daß die Kammerlecks den einzigen Verlustprozeß darstellen. Dieser läßt sich nach

$$\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_L \cdot t \quad (2.5)$$

beschreiben. Dabei sind [SF₆]₀ bzw. [SF₆]_t die Konzentrationen an Schwefelhexafluorid zur Zeit t = 0 bzw. t und k_L ist die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für den Verlust durch Kammerlecks. Eine Auftragung von ln([SF₆]₀/[SF₆]_t) gegen die Zeit ergibt als Steigung die Leckrate k_L.

Die Konzentrationen der Edukte und Produkte werden durch die folgenden Reaktionen bestimmt:



...

Um für die numerische Simulation der Experimente eine konstante OH-Konzentration zu gewährleisten, wurde dabei jeweils auf der Produktseite ein OH-Radikal hinzugefügt. Die Ratengleichungen für Edukte und Produkte lauten damit

$$\frac{d[\text{KW}]}{dt} = -k_L \cdot [\text{KW}] - k_{\text{OH}}^{\text{KW}} \cdot [\text{KW}] \cdot [\text{OH}] \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Pr. A}]}{dt} &= \alpha \cdot k_{\text{OH}}^{\text{KW}} \cdot [\text{KW}] \cdot [\text{OH}] \\ &\quad - k_L \cdot [\text{Pr. A}] - k_{\text{OH}}^{\text{Pr. A}} \cdot [\text{Pr. A}] \cdot [\text{OH}] \end{aligned} \quad (2.7)$$

...

Integration ergibt die folgenden Beziehungen für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen:

$$[\text{KW}]_t = [\text{KW}]_0 \cdot \exp\{-(k_L + k_{\text{OH}}^{\text{KW}} \cdot [\text{OH}]) \cdot t\} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned}
[\text{Pr. A}]_t &= \frac{\alpha \cdot k_{\text{OH}}^{\text{KW}}}{k_{\text{OH}}^{\text{KW}} - k_{\text{OH}}^{\text{Pr. A}}} \cdot [\text{KW}]_0 \\
&\quad \cdot (\exp\{-(k_{\text{L}} + k_{\text{OH}}^{\text{Pr. A}} \cdot [\text{OH}]) \cdot t\} \\
&\quad - \exp\{-(k_{\text{L}} + k_{\text{OH}}^{\text{KW}} \cdot [\text{OH}]) \cdot t\})
\end{aligned} \tag{2.9}$$

...

Die Bestimmung der Produktausbeuten erfolgt mit Hilfe einer Tabellenkalkulation in drei Schritten:

1. Mit Hilfe von Gleichung (2.5) wird die Leckrate k_{L} bestimmt.
2. Die OH-Radikalkonzentration wird variiert, bis der nach Gleichung (2.8) berechnete Abfall der Kohlenwasserstoffkonzentration mit dem gemessenen Konzentrations-Zeitprofil übereinstimmt.
3. Die Ausbeutefaktoren α , β , ... werden variiert, bis die nach Gleichung (2.9) berechneten Produktkonzentrationen den gemessenen Konzentrations-Zeitprofilen entsprechen.

Kapitel 3

Kinetische Untersuchungen

Alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der Relativmethode (s. Kapitel 2.2.2 auf Seite 14) bei (1000 ± 50) mbar und (299 ± 4) K bestimmt. Sowohl die zu untersuchenden Verbindungen als auch die Referenzsubstanzen wurden auf Verluste durch Photolyse, Dunkelreaktion und Wandadsorption getestet. In der Regel waren diese vernachlässigbar, mit drei Ausnahmen: Methoxymethylformiat, Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat zeigten eine deutliche Photolyse bei 254 nm und Ethylencarbonat einen starken Verlust durch Wandadsorption. Dies wurde in der Auswertung gemäß Gleichung (2.2) korrigiert. Für jede bestimmte Geschwindigkeitskonstante wurden mindestens zwei Experimente durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Empfindlichkeit gegen variierende Versuchsbedingungen, insbesondere unterschiedliche Reaktandenkonzentrationen, zu überprüfen. Die verwendeten Referenzgeschwindigkeitskonstanten sowie die experimentellen Parameter sind in Tabelle B.1 auf Seite 99 bzw. B.2 auf Seite 100 aufgeführt.

3.1 Reaktionen mit Hydroxylradikalen

3.1.1 Ergebnisse

Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Hydroxylradikalen mit Dimethoxymethan, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxan, Methoxymethylformiat und Dimethylcarbonat gemessen. Für die Reaktion mit Ethylencarbonat konnte aufgrund der großen Verluste durch Photolyse und Wandrate nur eine Obergrenze abgeschätzt werden. Abbildung 3.1 zeigt die logarithmischen Auftragungen gemäß Gleichung (2.1) bzw. (2.2). Über die in Tabelle B.1 auf Seite 99 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der verwendeten Referenzsubstanzen ergeben sich die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Verbindungen.

3 Kinetische Untersuchungen

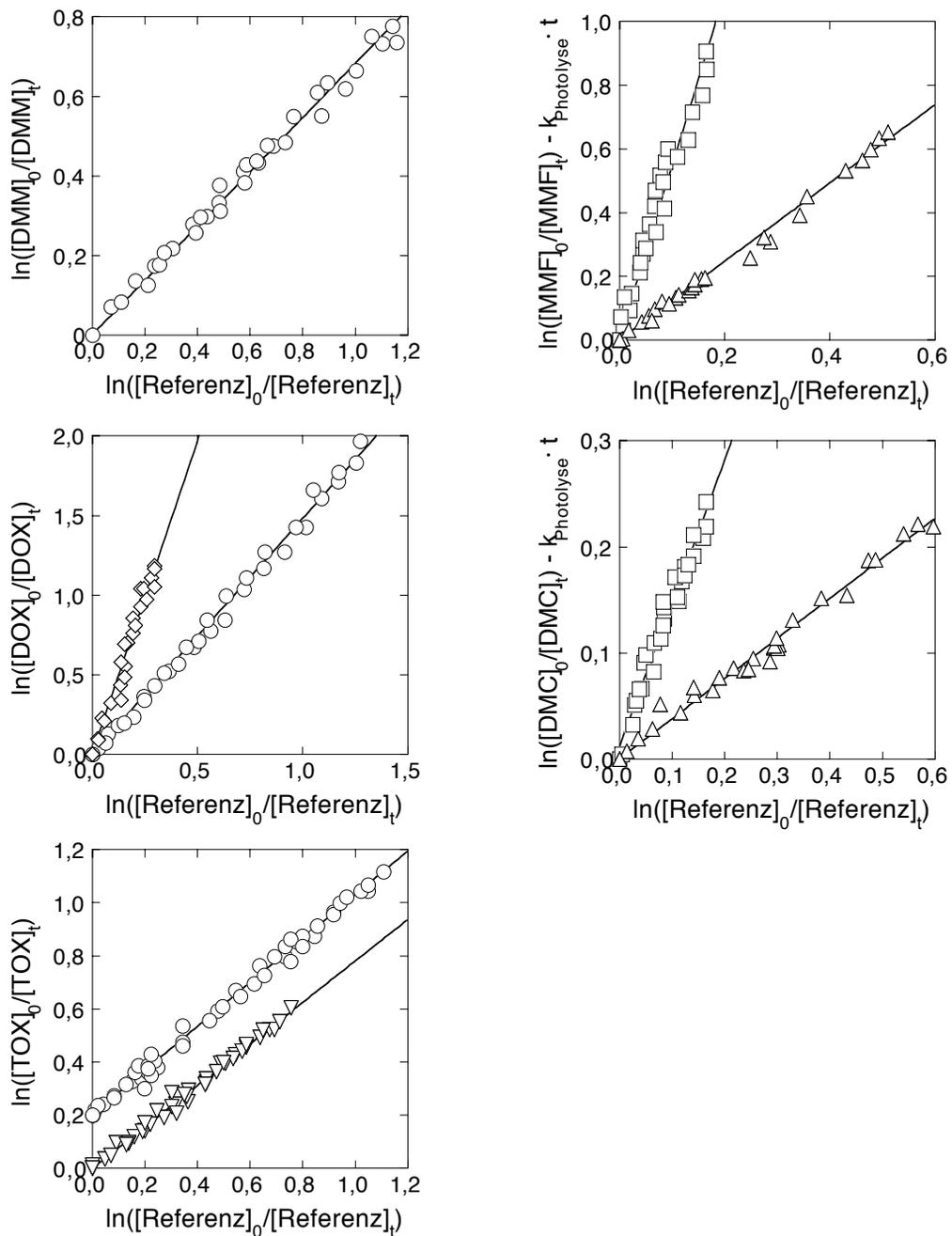


Abbildung 3.1: Kinetische Auftragungen nach Gleichung (2.1) bzw. (2.2) für die Reaktion von OH-Radikalen mit sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen.

DMM = Dimethoxymethan, DOX = 1,3-Dioxolan, TOX = 1,3,5-Trioxan, MMF = Methoxymethylformiat, DMC = Dimethylcarbonat. Verwendete Referenzsubstanzen: Ethen (∇), Ethan (\square), Propan (\triangle), n-Butan (\diamond), c-Hexan (\circ). Die Meßreihe TOX/c-Hexan wurde der besseren Übersichtlichkeit wegen vertikal um 0,2 Einheiten verschoben.

Tabelle 3.1: Steigungen der Auftragungen in Abbildung 3.1 und daraus berechnete OH-Geschwindigkeitskonstanten.

Substanz	Referenz	$k_{\text{Substanz}}/k_{\text{Ref.}}$	k_{OH}^a
Dimethoxymethan 	c-Hexan	$0,653 \pm 0,025$	$4,89 \pm 0,19$
1,3-Dioxolan 	n-Butan	$3,96 \pm 0,32$	$9,66 \pm 0,78$
	c-Hexan	$1,498 \pm 0,114$	$11,2 \pm 0,9$
1,3,5-Trioxan 	Ethen	$0,781 \pm 0,044$	$6,65 \pm 0,38$
	c-Hexan	$0,826 \pm 0,036$	$6,19 \pm 0,27$
Methoxymethylformiat 	Ethan	$5,00 \pm 0,40$	$1,27 \pm 0,11$
	Propan	$1,235 \pm 0,041$	$1,38 \pm 0,05$
Dimethylcarbonat 	Ethan	$1,35 \pm 0,19$	$0,34 \pm 0,05$
	Propan	$0,370 \pm 0,035$	$0,41 \pm 0,04$
Ethylencarbonat 	Ethan	$\leq 0,4$	$\leq 0,1$

^a in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3.1.2 Diskussion

Die mit unterschiedlichen Referenzverbindungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten stimmen innerhalb der Fehler für alle untersuchten Verbindungen überein. Als endgültige Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.2 die arithmetischen Mittel der Einzelmessungen zitiert. Soweit Vergleichsdaten aus der Literatur vorliegen, stimmen diese innerhalb der Fehler mit den in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten überein. Die OH-Geschwindigkeitskonstanten von 1,3-Dioxolan, Methoxymethylformiat und Ethylencarbonat wurden erstmals gemessen.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für 1,3-Dioxolan ist doppelt so groß wie die für Dimethoxymethan. Dies ist auf den Ringschluß zurückzuführen. Methylengruppen reagieren schneller mit Hydroxylradikalen als Methylgruppen, da die

Tabelle 3.2: Geschwindigkeitskonstanten (in $\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) für die Reaktion von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen mit OH-Radikalen.

Substanz	diese Arbeit	Literatur
Dimethoxymethan	$(4,89 \pm 0,19) \cdot 10^{-12}$	$(5,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-12}$ [46]
		$(4,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$ [27]
		$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ [27]
1,3-Dioxolan	$(1,04 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$	
1,3,5-Trioxan	$(6,42 \pm 0,61) \cdot 10^{-12}$	$(6,47 \pm 0,54) \cdot 10^{-12}$ [47]
		$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-12}$ [48]
Methoxymethylformiat	$(1,33 \pm 0,16) \cdot 10^{-12}$	
Dimethylcarbonat	$(3,78 \pm 0,84) \cdot 10^{-13}$	$(3,15 \pm 0,07) \cdot 10^{-13}$ [49]
Ethylencarbonat	$\leq 1,0 \cdot 10^{-13}$	

gebildeten sekundären Alkyldradikale stabiler sind als primäre. Demzufolge sollten 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan, die beide drei CH_2 -Funktionen aufweisen, gleich schnell reagieren. Tatsächlich reagiert 1,3,5-Trioxan aber wesentlich langsamer. Ursache dafür ist, daß alle drei Methylengruppen eigentlich Acetalgruppen sind (s. u.).

Die Carbonylverbindungen reagieren 1–2 Größenordnungen langsamer als die Acetale. Grund dafür ist zum einen die geringere Anzahl an oxidierbaren C-H-Bindungen, zum anderen der elektronenziehende Effekt der Carbonylfunktion. Letzteres wirkt desaktivierend, da die H-Abstraktion durch Hydroxylradikale eine elektrophile Reaktion ist.

Bedeutung für die Atmosphäre

Die OH-Radikalkonzentration in der Atmosphäre hängt ab von Ort, Tages- und Jahreszeit sowie den meteorologischen Bedingungen. Der globale 24 h-Mittelwert für die untere Troposphäre liegt bei etwa $5 \cdot 10^6$ Teilchen/ cm^3 [5]. Unter der Annahme, daß die Reaktion mit Hydroxylradikalen der einzig relevante Abbauprozess ist, ergeben sich damit die Lebensdauern in Tabelle 3.3.

Die OH-Lebensdauern der drei untersuchten Acetale, Dimethoxymethan, 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan betragen weniger als einen Tag. Ein Großteil des atmosphärischen Abbaus wird daher in unmittelbarer Nähe zur Quelle erfolgen. Bei geeigneten Wetterverhältnissen ist jedoch auch ein Transport in Gebiete hinein möglich, die entfernter von den eigentlichen Quellen liegen. Dies trifft insbesondere auf Dimethoxymethan mit einer troposphärischen Lebensdauer von 11 h zu. Ein etwaiger Einfluß auf die Ozonbildung kann sich daher sowohl in unmittelbarer (zeitlicher und/oder räumlicher) Nähe zu den Emissionsquellen bemerkbar machen, als auch erst nach einigen Tagen in der gealterten Luftmasse. Andere Prozesse können ebenfalls signifikant zur Entfernung aus der Atmosphäre beitragen. Da alle drei Acetale gut wasserlöslich sind, kommt hier vor allem die nasse Deposition in Frage; Photolyse spielt keine Rolle, da Ether bzw. Acetale erst im kurzwelligen UV-Bereich absorbieren [50], der die untere Troposphäre nicht erreicht.

Die OH-Lebensdauern der untersuchten Carbonylverbindungen, Methoxymethylformiat, Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat, sind um 1–2 Größenordnungen größer als die der Acetale. Daher wird die Reaktion mit Hydroxylradikalen eine geringere Rolle bei deren Entfernung aus der Atmosphäre spielen. Von Bedeu-

Substanz	τ in h
Dimethoxymethan	11
1,3-Dioxolan	5
1,3,5-Trioxan	9
Methoxymethylformiat	42
Dimethylcarbonat	150
Ethylencarbonat	≥ 560

Tabelle 3.3:
OH-Lebensdauern, Erläuterungen im Text.

tung wird, aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit der Carbonylverbindungen, vor allem die nasse Deposition sein. Beim Ethylencarbonat kommt die Photolyse im Sonnenlicht als weiterer Abbauprozess hinzu. Dies wird in Kapitel 4 ausführlich diskutiert.

Zusammengefaßt sind die Lebensdauern der Acetale in der Troposphäre wesentlich kürzer als die ihrer Abbauprodukte. Letztere können sich daher in einem Luftpaket mit der Zeit anreichern, so daß das Ozonbildungspotential mehr und mehr durch diese Carbonylverbindungen als durch das ursprünglich emittierte Acetal bestimmt wird [51].

SAR-Methode

Kwok und Atkinson [29, 30] haben ein Inkrementsystem aufgestellt, mit dem OH-Geschwindigkeitskonstanten für eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen berechnet werden können. Bei dieser SAR (structure activity relationship)-Methode wird für jede CH_3 -, CH_2 - und CH -Gruppe in der Kette in Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten eine eigene Geschwindigkeitskonstante berechnet:

$$\begin{aligned}k(\text{CH}_3 - \text{X}) &= k_{\text{prim}} \cdot F(\text{X}) \\k(\text{X} - \text{CH}_2 - \text{Y}) &= k_{\text{sek}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \\k(\text{X} - \text{CH} - \text{Y}, -\text{Z}) &= k_{\text{tert}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \cdot F(\text{Z})\end{aligned}$$

Dabei sind k_{prim} , k_{sek} und k_{tert} die OH-Geschwindigkeitskonstanten für eine Methyl-, Methylen- und Methingruppe mit $\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = -\text{CH}_3$ als Standardsubstituentengruppe, und $F(\text{X})$, $F(\text{Y})$ und $F(\text{Z})$ sind die Substituentenfaktoren für die Substituentengruppen X, Y und Z. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Gruppen eines Kohlenwasserstoffs ergibt dessen Brutto-OH-Geschwindigkeitskonstante. Von Kwok und Atkinson [29, 30] wurden die Geschwindigkeitskonstanten für H-Abstraktion von den einzelnen Gruppen ermittelt zu $k_{\text{prim}} = 0,136 \cdot 10^{-12}$, $k_{\text{sek}} = 0,934 \cdot 10^{-12}$ und $k_{\text{tert}} = 1,94 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für die Werte in den Tabellen 3.4–3.6 wurden folgende Substituentenfaktoren verwendet [29, 30]: $F(-\text{CH}_3) = 1$, $F(-\text{CH}_2-) = 1,23$, $F(-\text{OR}) = 8,4$, $F(-\text{OC}(\text{O})\text{H}) = F(-\text{OC}(\text{O})\text{R}) = F(-\text{OC}(\text{O})\text{OR}) = 1,6$, $F(5\text{gliedriger Ring}) = 0,64$. Die Faktoren für einen Formiat- bzw. Carbonat-substituenten sind nicht von Kwok und Atkinson bestimmt worden. Sie sollten sich jedoch nicht sehr von dem für einen normalen Ester unterscheiden. Der Vergleich von berechneten und gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für Methylformiat, $k_{\text{SAR}} = 2,18 \cdot 10^{-13}$, bzw. $k_{\text{exp}} = 2,27 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [52], und Dimethylcarbonat, $k_{\text{SAR}} = 4,35 \cdot 10^{-12}$, bzw. $k_{\text{exp}} = 3,78 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [diese Arbeit], bestätigt diese Annahme. Kwok und Atkinson [29, 30] geben für die mit dieser SAR-Methode berechneten Werte eine Unsicherheit von einem Faktor 2 an. Allerdings ist die Anwendung begrenzt auf solche Verbindungsklassen, die auch zur Aufstellung der Inkremente herangezogen wurden. Eine Extrapolation auf andere Verbindungsklassen kann zu falschen Ergebnissen führen. Insbesondere für polyfunktionelle sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe ist die SAR-Methode nicht geeignet, da

3 Kinetische Untersuchungen

die OH-Geschwindigkeitskonstanten stark überschätzt werden (Tabelle 3.4). Einzig für Dimethylcarbonat, eine monofunktionelle Verbindung, stimmen berechneter und gemessener Wert innerhalb des Faktors 2 überein.

Es ist naheliegend, durch Hinzunahme neuer Substituentenfaktoren die SAR-Methode auf weitere Verbindungsklassen auszudehnen. Charakteristisch für die untersuchten Verbindungen ist eine Acetalfunktion $\text{RO-CH}_2\text{-OR}$, woraus sich $F(-\text{OR},-\text{OR})$ als neuer Substituentenfaktor ergibt. Mit Hilfe der OH-Geschwindigkeitskonstante und der Ausbeuten für einen Angriff des Hydroxylradikals an der acetalischen Methylengruppe läßt sich die Geschwindigkeitskonstante für H-Abstraktion nur von dieser Gruppe berechnen, und damit wiederum der Substituentenfaktor $F(-\text{OR},-\text{OR})$.

Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist Dimethoxymethan $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{OCH}_3$. Über die gemessene Ausbeute von 0,30 für H-Abstraktion von der zentralen Methylengruppe (vgl. Kapitel 5 auf Seite 39 ff.) und die Bruttogeschwindigkeitskonstante von $4,89 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich eine Gruppengeschwindigkeitskonstante für diese Methylengruppe von $1,47 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und damit ein Substituentenfaktor $F(-\text{OR},-\text{OR}) = 1,57$. Eine Acetalfunktion wirkt demnach nur schwach aktivierend bezüglich der H-Abstraktion durch Hydroxylradikale, während eine einzelne Alkoxygruppe als Substituent die Reaktion um fast eine Größenordnung ($F(-\text{OR}) = 8,4$) beschleunigt.

Die mit dieser modifizierten (SAR^{*}-)Methode berechneten Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für die untersuchten Acetale reproduzieren die gemessenen Werte gut (Tabelle 3.4). Für die Gruppengeschwindigkeitskonstanten der OCH_2O -Funktion trifft dies nicht zu (Tabelle 3.5). Im Fall von 1,3-Dioxolan ergibt sich eine Abweichung zwischen Rechnung und Experiment um den Faktor 5. Offensichtlich spielen hier zusätzliche Faktoren wie etwa eine nicht für alle Ringkohlenstoffe einheitliche Ringspannung, längerreichweitige elektronische Effekte oder sterische, eventuell transannulare Wechselwirkungen eine Rolle. All dies sind Faktoren, die

Tabelle 3.4: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen mit nach der SAR-Methode sowie der modifizierten SAR^{*}-Methode berechneten OH-Geschwindigkeitskonstanten. Erläuterungen im Text.

	diese Arbeit ^a	SAR ^a	$\frac{k_{\text{SAR}}}{k_{\text{exp}}}$	SAR [*] ^a	$\frac{k_{\text{SAR}^*}}{k_{\text{exp}}}$
Dimethoxymethan	4,89 ± 0,19	68,2	13,9	3,75	0,77
1,3-Dioxolan	10,4 ± 1,6	54,5	5,2	13,29	1,27
1,3,5-Trioxan	6,42 ± 0,61	197,7	30,8	4,40	0,69
Methoxymethylformiat	1,33 ± 0,16	13,7	10,3	<i>b</i>	<i>b</i>
Dimethylcarbonat	0,378 ± 0,047	0,435	1,15	<i>b</i>	<i>b</i>
Ethylencarbonat	≤ 0,1	2,35	≥ 23,5	<i>b</i>	<i>b</i>

^a k in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

^b keine Änderung gegenüber SAR

sich im Rahmen des SAR-Konzeptes nur schwer berücksichtigen lassen. Zwar ist es prinzipiell möglich, mit einer ausreichenden Datenbasis entsprechende Substituentenfaktoren zu ermitteln. Aber damit wird das Modell schnell sehr unhandlich und unübersichtlich, was der ursprünglichen Idee widerspricht. Der große Vorteil der SAR-Methode liegt gerade in ihrer einfachen Anwendung. Daß das Konzept Grenzen hat, muß dafür in Kauf genommen werden.

Die hier untersuchten Formaldehydacetale sind ein gutes Beispiel, um dieses Problem zu illustrieren. Mit den von Kwok und Atkinson [29, 30] bestimmten Substituentenfaktoren werden die OH-Geschwindigkeitskonstanten für Verbindungen des Typs RO-CH₂-OR um bis zu dem Faktor 30 überschätzt. Anhand der gemessenen Geschwindigkeitskonstante für Dimethoxymethan (R=CH₃) wurde ein neuer Substituentenfaktor F(-OR,-OR)= 1,57 bestimmt. Die mit diesem berechneten Geschwindigkeitskonstanten der höheren Homologen bis R=C₄H₉ stimmen gut mit den gemessenen Werte überein; für Dimethylacetale anderer Aldehyde als Formaldehyd ist die Übereinstimmung ebenfalls gut (Tabelle 3.6). Auch die Übertragung von offenkettigen auf cyclische Verbindungen scheint auf den ersten Blick problemlos möglich: Rechnung und Experiment stimmen sowohl für 1,3-Dioxolan als auch für 1,3,5-Trioxan gut überein (Tabelle 3.4). 1,3-Dioxan zeigt eine etwas größere Abweichung von $k_{\text{SAR}^*}/k_{\text{exp}} = 2,4$, bzw. 2,9 für 4-Methyl-1,3-dioxan (Tabelle 3.6). Dies ist im Rahmen eines möglichst einfachen und breit anwendbaren Modells aber noch akzeptabel.

Das Bild ändert sich, wenn nicht die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten betrachtet werden, sondern die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen CH_x-Gruppen (Tabelle 3.5). Die nach der SAR-Methode berechneten Gruppengeschwindigkeitskonstanten gliedern sich klar in zwei Fraktionen: diejenigen für OCH₂O-Grup-

Tabelle 3.5: Vergleich der gemessenen und nach der SAR-Methode sowie der modifizierten SAR*-Methode berechneten Reaktivität der CH_x-Gruppen sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe.

		Ausbeute ^a	k(CH _x) ^b	SAR ^b	$\frac{k_{\text{SAR}}}{k_{\text{exp}}}$	SAR ^{*b}	$\frac{k_{\text{SAR}^*}}{k_{\text{exp}}}$
Dimethoxymethan	CH ₂	0,30	1,47	65,9	44,9	1,47	1,00
	CH ₃	0,35	1,71	1,14	0,67	<i>c</i>	<i>c</i>
1,3-Dioxolan	CH ₂	0,48	5,01	42,2	8,4	0,94	0,19
	C ₂ H ₄	0,25	2,61	6,18	2,37	<i>c</i>	<i>c</i>
1,3,5-Trioxan	CH ₂	0,33	2,14	65,9	30,8	1,47	0,69
Methoxymethylformiat	CH ₂	≤ 0,05	≤ 0,07	12,55	189,2	0,066	1,00
	CH ₃	≥ 0,95	≥ 1,26	1,14	0,91	<i>c</i>	<i>c</i>
Dimethylcarbonat	CH ₃	1,0	0,19	0,22	1,15	<i>c</i>	<i>c</i>
Ethylencarbonat	CH ₂	0,5	0,05	1,18	23,5	<i>c</i>	<i>c</i>

^a bezogen auf eine CH_x-Gruppe

^b k in 10⁻¹² cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹

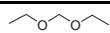
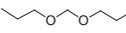
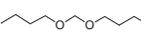
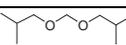
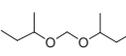
^c keine Änderung gegenüber SAR

3 Kinetische Untersuchungen

pen weichen erheblich vom Experiment ab, alle anderen stimmen mit dem Experiment überein. Die größte Abweichung von Faktor 200 tritt beim Methoxymethylformiat auf. Im Experiment konnte nur eine Reaktion an der terminalen Methylgruppe beobachtet werden. Ein Angriff auch auf die Methylenfunktion kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden; es wird daher eine Obergrenze von 5 % für diesen Kanal angenommen. Aus Ausbeute und Gesamtgeschwindigkeitskonstante ergibt sich ein maximaler Substituentenfaktor $F(-OR, -OCHO)$ von 0,07. Während eine Formylgruppe bzw. Etherfunktion als einziger Substituent mit $F(OCHO)=1,6$, bzw. $F(-OR)=8,4$ [29, 30] die H-Abstraktion jeweils beschleunigen, wirkt die Kombination aus Ether- und Formylgruppe stark desaktivierend.

Für die acetalischen Methylengruppen des Dimethoxymethans und des 1,3,5-Trioxans ist die Abweichung zwischen Experiment und SAR etwa gleich groß. Unter Einbeziehung des neuen Substituentenfaktors $F(-OR, -OR)=1,57$ ergibt sich in beiden Fällen eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Gruppengeschwindigkeitskonstanten. Ein eventueller längerreichweitiger Effekt der Acetal-Sauerstoffe im 6-Ring des 1,3,5-Trioxans ist demnach von geringer Bedeutung und Ringspannungen treten im 6-Ring erwartungsgemäß ebenfalls nicht auf.

Tabelle 3.6: Vergleich von gemessenen und nach der SAR-Methode sowie der modifizierten SAR*-Methode berechneten OH-Geschwindigkeitskonstanten. Erläuterungen im Text.

	k^a	SAR ^a	$\frac{k_{SAR}}{k_{exp}}$	SAR* ^a	$\frac{k_{SAR*}}{k_{exp}}$
Diethoxymethan 	18,4 ± 3,6 [28]	81,9	4,4	17,5	0,95
Di-n-propoxymethan 	26,3 ± 7,5 [28]	87,8	3,3	23,4	0,89
Di-iso-propoxymethan 	39,3 ± 8,7 [28] 34,7 ± 2,0 [53]	99,2	2,5 2,9	34,7	0,89 1,00
Di-n-butoxymethan 	34,7 ± 7,7 [28] 32,1 ± 7,9 [25]	90,7	2,6 2,8	26,2	0,76 0,82
Di-iso-butoxymethan 	36,8 ± 9,4 [28]	90,6	2,5	26,2	0,71
Di-sec-butoxymethan 	46,8 ± 5,2 [28] 42,5 ± 1,3 [25]	108,9	2,3 2,6	44,5	0,95 1,05
1,1-Dimethoxyethan 	8,9 ± 1,0 [54]	139,3	15,7	5,5	0,62
1,1,3-Trimethoxypropan 	16,7 ± 1,0 [54]	95,6	5,7	16,3	0,98
2-Methyl-1,3-dioxolan 	9,40 ± 0,75 [55]	100,1	10,6	14,5	1,54
2-Propyl-1,3-dioxolan 	10,8 ± 1,0 [56]	103,7	9,6	18,1	1,67
1,3-Dioxan 	9,15 ± 0,43 [57]	86,6	9,5	22,2	2,42
4-Methyl-1,3-dioxan 	11,3 ± 0,6 [57]	97,2	8,6	32,7	2,90

^a k in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Für 1,3-Dioxolan führt auch der neue Korrekturfaktor nicht zu einer Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Der reine Ringschluß kann nicht die Ursache für diese Abweichung sein, da das ebenfalls cyclische 1,3,5-Trioxan sich mit der SAR*-Methode gut behandeln läßt. Der wesentliche Unterschied ist jedoch die Größe des Rings. In 5-Ringen tritt immer eine Ringspannung auf [58]. Dies zeigt sich auch an den Methylengruppen der C₂H₄-Brücke, deren Geschwindigkeitskonstanten überschätzt werden. Noch deutlicher wird dies beim Ethylencarbonat. Die Abweichung zwischen Experiment und SAR-Rechnung beträgt mehr als eine Größenordnung. Die Berechnung neuer Substituentenfaktoren ist jedoch nicht sinnvoll, da nicht sicher ist, was die entscheidenden Faktoren sind.

In der Literatur sind lediglich 4 weitere Geschwindigkeitskonstanten ähnlicher Verbindungen gemessen worden. Ein Vergleich zwischen der SAR*-Rechnung und diesen Meßwerten (Tabelle 3.6) ergibt eine gute Übereinstimmung für 2-substituierte 1,3-Dioxolane, eine schlechtere (Abweichung Faktor 2,4 bzw. 2,9) für 1,3-Dioxan und 4-Methyl-1,3-dioxan. Es ist allerdings davon auszugehen, daß, analog zum 1,3-Dioxolan, die einzelnen Gruppengeschwindigkeitskonstanten, und damit das Verzweigungsverhältnis für H-Abstraktion von unterschiedlichen CH_x-Gruppen, nicht korrekt berechnet wird. Mangels Produktanalysen ist eine genaue Aussage hierzu jedoch nicht möglich.

Als Schlußfolgerung bleibt Folgendes: Das SAR-Konzept von Kwok und Atkinson [29, 30] konnte mit einem neuen Substituentenfaktor $F(-OR, -OR) = 1,57$ auf offenkettige Acetale, sowohl des Formaldehyds als auch längerkettiger Aldehyde, erweitert werden. Die Übertragung auf cyclische Acetale ist nicht möglich; es werden zwar korrekte Geschwindigkeitskonstanten berechnet, das Verzweigungsverhältnis für H-Abstraktion von unterschiedlichen CH_x-Gruppen ist jedoch falsch. Es wird daher auch in Zukunft erforderlich sein, solche Daten im Experiment zu bestimmen.

3.2 Reaktionen mit Chloratomen

3.2.1 Ergebnisse

Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Chloratomen mit Dimethoxymethan, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxan, Methoxymethylformiat, Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat und Methylendiformiat gemessen. Die Abb. 3.1-a und 3.1-b zeigen die logarithmischen Auftragungen gemäß Gleichung (2.1) bzw. (2.2).

Über die in Tabelle B.1 auf Seite 99 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der verwendeten Referenzsubstanzen ergeben sich die in Tabelle 3.7 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Verbindungen.

3 Kinetische Untersuchungen

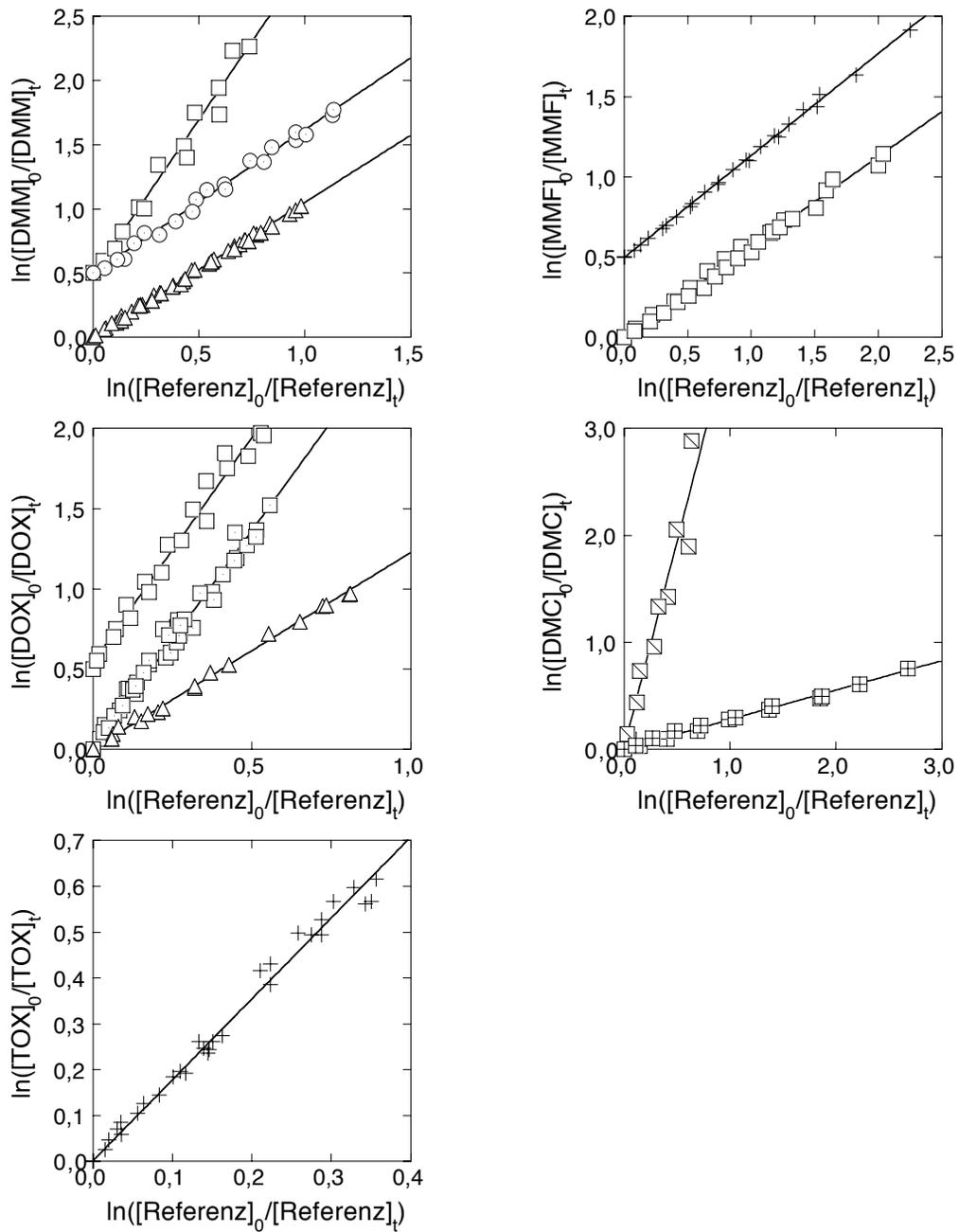


Abbildung 3.1-a: Kinetische Auftragungen nach Gleichung (2.1) bzw. (2.2) für die Reaktion von Cl-Atomen mit sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen.

DMM = Dimethoxymethan, DOX = 1,3-Dioxolan, TOX = 1,3,5-Trioxan, MMF = Methoxymethylformiat, DMC = Dimethylcarbonat. Verwendete Referenzsubstanzen: Ethan (\square), Ethan (GC/FID) (\boxplus), Propan (\triangle), Methanol (+), Ethanol (\odot), Chlormethan (\boxtimes), Chlorethan (\boxplus). Einige Meßreihen wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen vertikal um 0,5 Einheiten verschoben.

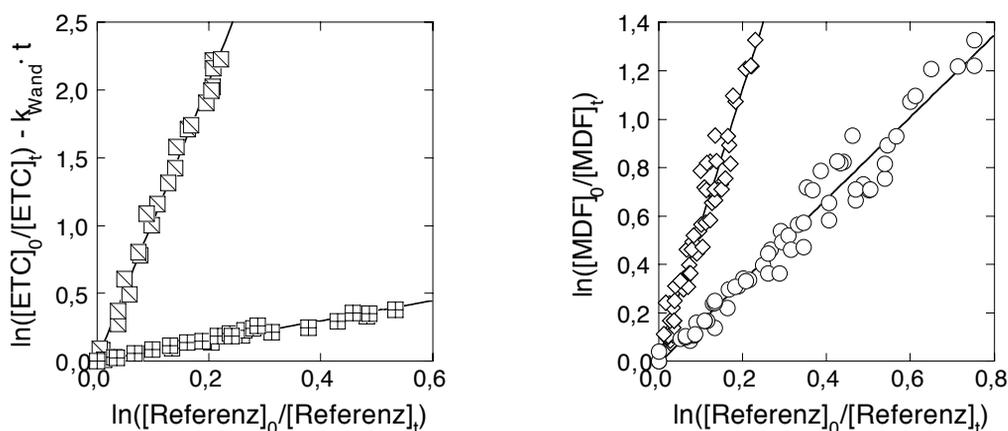


Abbildung 3.1-b: Kinetische Auftragungen nach Gleichung (2.1) bzw. (2.2) für die Reaktion von Cl-Atomen mit sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen.

ETC = Ethylencarbonat, MDF = Methylendiformiat; verwendete Referenzsubstanzen: Methan (◇), Chlormethan (⊠), Chlorethan (⊞), Dichlormethan (○).

Tabelle 3.7: Steigungen der Auftragungen in den Abbildungen 3.1-a und 3.1-b und daraus berechnete Cl-Geschwindigkeitskonstanten.

Substanz	Referenz	$k_{\text{Substanz}}/k_{\text{Ref.}}$	k_{Cl}^a
Dimethoxymethan 	Ethan	$2,42 \pm 0,21$	143 ± 13
	Ethanol	$1,121 \pm 0,042$	139 ± 6
	Propan	$1,033 \pm 0,024$	142 ± 4
1,3-Dioxolan 	Ethan	$2,61 \pm 0,11$	154 ± 7
	Ethan	$2,80 \pm 0,18$	165 ± 11
	Propan	$1,207 \pm 0,034$	165 ± 5
1,3,5-Trioxan 	Methanol	$1,771 \pm 0,093$	$95,6 \pm 5,1$
Methoxymethylformiat 	Ethan	$0,563 \pm 0,019$	$33,2 \pm 1,2$
	Methanol	$0,636 \pm 0,010$	$34,3 \pm 0,6$
Dimethylcarbonat 	CH ₃ Cl	$3,87 \pm 0,57$	$1,90 \pm 0,28$
	C ₂ H ₅ Cl	$0,271 \pm 0,012$	$2,18 \pm 0,10$
Ethylencarbonat 	CH ₃ Cl	$10,16 \pm 0,88$	$4,98 \pm 0,43$
	C ₂ H ₅ Cl	$0,709 \pm 0,045$	$5,70 \pm 0,36$
Methylendiformiat 	Methan	$5,53 \pm 0,35$	$0,55 \pm 0,04$
	CH ₂ Cl ₂	$1,696 \pm 0,092$	$0,56 \pm 0,03$

^a in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3.2.2 Diskussion

Die mit unterschiedlichen Referenzverbindungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten stimmen innerhalb der Fehler für alle untersuchten Verbindungen überein. Als endgültige Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.8 die arithmetischen Mittelwerte der Einzelmessungen zitiert. Soweit Vergleichsdaten aus der Literatur vorliegen, stimmen diese innerhalb der Fehler mit den in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten überein. Die Cl-Geschwindigkeitskonstanten von 1,3-Dioxolan und Ethylencarbonat wurden erstmals bestimmt.

Tabelle 3.8: Geschwindigkeitskonstanten (in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$) für die Reaktion von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen mit Cl-Atomen.

Substanz	diese Arbeit	Literatur
Dimethoxymethan	$(1,41 \pm 0,14) \cdot 10^{-10}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ [46]
1,3-Dioxolan	$(1,62 \pm 0,15) \cdot 10^{-10}$	
1,3,5-Trioxan	$(9,56 \pm 0,51) \cdot 10^{-11}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ [48]
Methoxymethylformiat	$(3,38 \pm 0,17) \cdot 10^{-11}$	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$ [46]
Dimethylcarbonat	$(2,04 \pm 0,42) \cdot 10^{-12}$	$(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$ [49]
Ethylencarbonat	$(5,34 \pm 0,80) \cdot 10^{-12}$	
Methylendiformiat	$(5,56 \pm 0,39) \cdot 10^{-13}$	$(5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-13}$ [48]

Kapitel 4

UV-Spektren

4.1 Ergebnisse

Gasphasen-UV-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Carbonylverbindungen wurden, wie in Kapitel 2.2.3 auf Seite 15 beschrieben, gemessen. Für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, Methoxymethylformiat und Methylendiformiat, wurde eine Kalibrierung durchgeführt; die Absorptionsquerschnitte konnten mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bzw. $\pm 30\%$ bestimmt werden. Für Dimethylcarbonat wurden die Absorptionsquerschnitte über eine 1-Punktbestimmung abgeschätzt; der Fehler wird dafür mit $\pm 50\%$ angesetzt. Für Ethylencarbonat war aufgrund des geringen Dampfdruckes bzw. der zu geringen

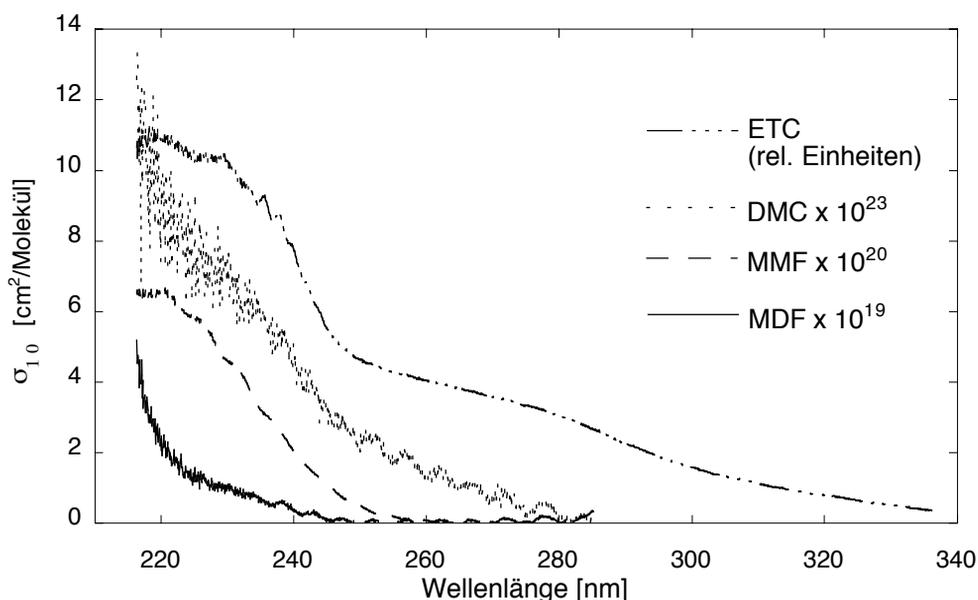


Abbildung 4.1: Gasphasen-UV-Absorptionsquerschnitte von Ethylencarbonat (ETC), Dimethylcarbonat (DMC), Methoxymethylformiat (MMF) und Methylendiformiat (MDF). Erläuterungen im Text.

optischen Weglänge keine genaue Kalibrierung möglich. Der maximale Absorptionsquerschnitt bei ca. 220 nm liegt im Bereich von $(1-2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$. Abbildung 4.1 zeigt die so bestimmten Absorptionsquerschnitte der vier Carbonylverbindungen. Die Sinusstruktur in den dargestellten Spektren von Dimethylcarbonat und Methylendiformiat ist ein Artefakt des Detektors, wie in Kapitel 2.2.3 erläutert.

Eine Untersuchung der Produktbildung bei der Photolyse von Ethylencarbonat scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten. Da der IR-Absorptionsquerschnitt von Ethylencarbonat sehr groß ist, war die einsetzbare Konzentration im 1080 l-Reaktor mit maximal 300 ppb entsprechend klein. Zudem war der Verlust von Ethylencarbonat aus der Gasphase durch Photolyse und Adsorption an die Wand bei Einsatz der Quecksilber-Niederdrucklampen als Lichtquelle etwa gleich groß. Beides zusammen führt dazu, daß eventuelle Photolyseprodukte nur in geringer Konzentration gebildet werden und damit unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

4.2 Diskussion

Die UV-Spektren von Methoxymethylformiat, Dimethylcarbonat, Methylendiformiat und Ethylencarbonat zeigen alle Absorptionsmaxima unterhalb von 220 nm. Die langwelligste Absorption einer Carbonylgruppe ist in allen Klassen von Carbonylverbindungen auf den verbotenen und daher intensitätsschwachen $n-\pi^*$ -Übergang zurückzuführen. In aliphatischen Aldehyden liegt das Maximum dieser Bande um 290 nm, während es bei aliphatischen Ketonen nach etwas kleineren Wellenlängen (ca. 270 nm) verschoben ist [50, Seite 9]. Die Absorptionsquerschnitte für diesen Übergang liegen in der Größenordnung von einigen $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$. Direkt an die Carbonylgruppe gebundene Auxochrome wie hier Alkoxyreste bewirken einen hypsochromen Effekt; der $n-\pi^*$ -Übergang erfolgt um 210 nm mit unveränderter Intensität.

Das Spektrum von Methoxymethylformiat entspricht diesen allgemeinen Prinzipien. Demnach wirkt der Methoxyrest nicht als zusätzliches Auxochrom für die Formiatgruppe.

Für das zweite untersuchte Formiat, Methylendiformiat, wurde ein ungewöhnlich großer Absorptionsquerschnitt gefunden. Bei 220 nm beträgt er ca. $2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ und ist damit 3 mal so groß wie der für Methoxymethylformiat. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, daß das Molekül mit den beiden Formiatgruppen zwei identische Chromophore enthält. Außerdem wurde beobachtet, daß der Absorptionsquerschnitt von einfachen Formiaten mit kleiner werdendem Alkoxyrest steigt [41]. Im Methylendiformiat ‚teilen‘ sich zwei Formiatgruppen eine Methylengruppe als Alkoxyrest, der damit ‚kürzer‘ ist als im Methylformiat. Entsprechend ist der Absorptionsquerschnitt je Formiatgruppe größer als im Methylformiat.

Bei den Carbonaten sollte das Maximum aufgrund der zweiten Alkoxyfunktion weiter zu kürzeren Wellenlängen verschoben sein. Da die Spektren von Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat jedoch nur bis 216 nm gemessen werden konnten, ist eine Aussage darüber nicht möglich. Der Absorptionsquerschnitt von Ethylencar-

bonat liegt mit $(1-2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ bei 220 nm erwartungsgemäß im Bereich der Formiate. Derjenige für Dimethylcarbonat ist dagegen zwei Größenordnungen kleiner. Dies stimmt mit Literaturdaten überein. Es ist nur eine einzige Messung eines Gasphasen-UV-Spektrums für ein organisches Carbonat veröffentlicht [59]. Danach zeigt Diethylcarbonat eine breite Absorption unterhalb 250 nm mit einem dekadischen Absorptionsquerschnitt von ca. $3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ um 200 nm [42]. Für Dimethylcarbonat ist in flüssiger Phase ein dekadischer Absorptionsquerschnitt von $8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ (200 nm) bzw. $2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ (210 nm) gemessen worden [60], ebenfalls wesentlich kleiner als für eine Carbonylverbindung zu erwarten.

Für keine der hier untersuchten Carbonylverbindungen ist zuvor ein Gasphasen-UV-Spektrum gemessen bzw. veröffentlicht worden. Für Methoxymethylformiat und Methylendiformiat sind dies die ersten UV-Spektren.

Bedeutung für die Troposphäre

Die drei linearen Carbonylverbindungen Dimethylcarbonat, Methoxymethylformiat und Methylendiformiat absorbieren nicht im troposphärisch relevanten Bereich oberhalb von 290 nm. Somit findet keine Photolyse im Sonnenlicht statt. Die Entfernung dieser Substanzen aus der Atmosphäre wird im Wesentlichen über die Re-

Tabelle 4.1: Berechnung der atmosphärischen Photolysefrequenz von Ethylencarbonat.

λ (nm)	dekadischer Absorptionsquerschnitt ^b ($10^{-21} \text{ cm}^2/\text{Mol.}$)		aktinischer Fluß ^a ($10^{14} \text{ Phot. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	Photolyserate ^{b c} (10^{-7} s^{-1})	
290-295	3,72	1,86	0,00	0,0	0,0
295-300	3,08	1,54	0,02	0,2	0,1
300-305	2,58	1,29	0,27	1,6	0,8
305-310	2,18	1,09	1,07	5,4	2,7
310-315	1,83	0,91	2,59	10,9	5,5
315-320	1,54	0,77	3,72	13,2	6,6
320-325	1,29	0,64	4,75	14,1	7,1
325-330	1,02	0,51	6,92	16,3	8,1
330-335	0,81	0,40	7,39	13,7	6,8
335-340	0,16	0,08	7,34	2,7	1,4
Gesamtphotolyserate				78,1	39,0
Lebensdauer (h:min)				11:35	23:10

^a für einen Zenitwinkel von $26,9^\circ$ (entspricht 50°N , Frankfurt/M.) und den 1. Juli bei klarem Himmel um 12 Uhr Sonnenzeit mit optimal abgeschätztem Oberflächen-Albedo [4].

^b Die angegebenen Werte ergeben sich aus dem Absorptionsspektrum (Abbildung 4.1) und einem maximalen dekadischen Absorptionsquerschnitt von $2 \cdot 10^{-20}$ bzw. $1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$.

^c Die Quantenausbeute ist gleich 1 gesetzt.

aktion mit Hydroxylradikalen und nasse Deposition erfolgen, wie in Kapitel 3.1.2 auf Seite 25 ff. diskutiert.

Das Absorptionsspektrum von Ethylencarbonat reicht bis in den langwelligen UV-Bereich. Die Verbindung wird demnach im Sonnenlicht photolysieren. Die atmosphärische Photolyserate läßt sich abschätzen unter Annahme einer Quantenausbeute von 1 und Zuhilfenahme von aktinischen Flüssen für die Sonnenstrahlung aus der Literatur [4]. Für die gewählten Bedingungen ergibt sich eine untere Lebensdauer im Bereich von 12–24 h (Tabelle 4.1). Dies ist um 1–2 Größenordnungen geringer als die Lebensdauer für die Reaktion mit OH-Radikalen (Kapitel 3.1.2). Letztere wird demnach für die Entfernung von Ethylencarbonat aus der Atmosphäre keine Rolle spielen; Hauptsenke wird, je nach Wetterlage, die Photolyse oder nasse Deposition sein.

Kapitel 5

Atmosphärischer Abbau von Dimethoxymethan

5.1 Produkte in Gegenwart von NO

Alle Experimente zur Produktanalyse der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan wurden im 1080l-Reaktor durchgeführt. Die Verbindung zeigt weder eine Dunkelreaktion im Reaktor noch Wandadsorption oder Photolyse mit den verwendeten Lampen. Es wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt mit Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid/NO, Chlor/NO und Methylnitrit/NO. In den beiden letzten Systemen wurde zusätzlich der Sauerstoffgehalt des O₂/N₂-Badgases variiert. Außerdem wurde ein Experiment im europäischen Photoreaktor EUPHORE gemacht.

5.1.1 Ergebnisse

Als Produkte der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan wurden Methoxymethylformiat, Dimethylcarbonat, Methylformiat und Formaldehyd beobachtet; Nitrate konnten nicht nachgewiesen werden. Tabelle 5.1 enthält die gemessenen Produktausbeuten für die Reaktion von Dimethoxymethan mit Hydroxylradikalen und Chloratomen in synthetischer Luft in Gegenwart von Stickoxiden.

Bei der Auswertung der EUPHORE-Experimente stellte sich heraus, daß die Leckrate der empfindlichste Parameter war: Diese erwies sich als Hauptsenke für Dimethoxymethan. Um eine Vorstellung von der Größe dieses Einflusses zu bekommen, wurde der Betrag der Leckrate im Modell um plus/minus zwei Standardabweichungen variiert und die Ausbeuten jeweils nach dem in Kapitel 2.2.6 auf Seite 19 ff. beschriebenen Schema bestimmt. Die Ergebnisse der EUPHORE-Experimente stimmen danach mit den im Laborreaktor erhaltenen überein.

Typische FTIR-Spektren für die Reaktion von Dimethoxymethan mit Chloratomen in Gegenwart von Stickstoffmonoxid sind in Abbildung 5.1 dargestellt; Abbildung 5.2 zeigt die Konzentrations-Zeitprofile für Dimethoxymethan und die Primärprodukte. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle B.3 auf Seite 101 aufgeführt.

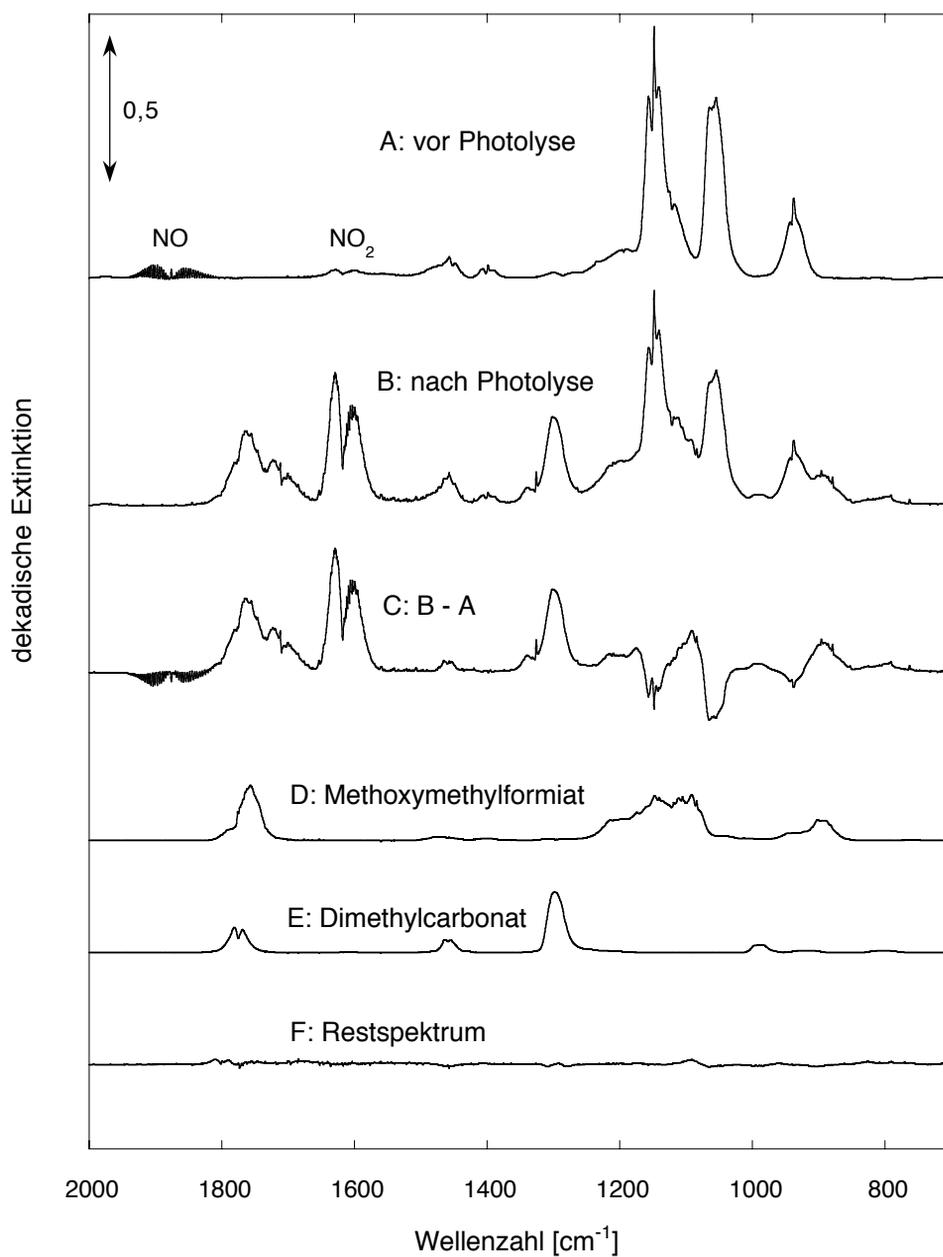


Abbildung 5.1: FTIR-Spektren einer Mischung von 1,27 ppm Dimethoxymethan, 0,5 ppm Chlor, 0,9 ppm Stickstoffmonoxid und 153 mbar Sauerstoff in 970 mbar O₂/N₂-Badgas bei 298 K (A) vor Photolyse und (B) nach 17 min Photolyse mit 16 Fluoreszenz-Lampen; (C) ist das Differenzspektrum B-A. Ebenfalls dargestellt sind die verwendeten Referenzspektren für (D) Methoxymethylformiat und (E) Dimethylcarbonat sowie (F) das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Reaktionsprodukte.

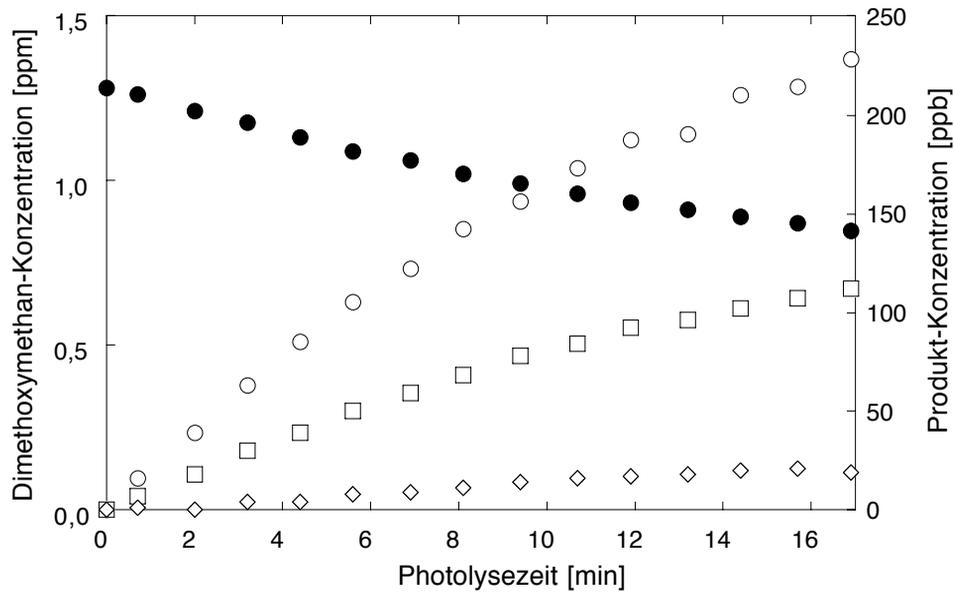


Abbildung 5.2: Konzentrations-Zeitprofile im System Dimethoxymethan/Chlor/NO: Dimethoxymethan (●), Methoxymethylformiat (○), Dimethylcarbonat (□) und Methylformiat (◇). Die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 5.1 beschrieben.

Tabelle 5.1: Produktausbeuten bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan in synthetischer Luft.

Radikal	OH		Cl
System (Zahl der Exp.)	H ₂ O ₂ /NO (3)	MeONO/NO (2)	Cl ₂ /NO (4)
Methoxymethylformiat	70,9 ± 6,8	67,4 ± 8,3	73,8 ± 6,4 ^a
Dimethylcarbonat	26,2 ± 2,5	26,5 ± 1,7	25,7 ± 1,6 ^b
Methylformiat	2,3 ± 3,5	5,2 ± 1,4	4,3 ± 0,8 ^b
Formaldehyd	6 ± 13 ^c	— ^d	4,3 ± 1,8 ^b
C-Ausbeute (% C)	101 ± 15	97 ± 9	104 ± 7

^a Mittelwert aus den Experimenten mit ≥ 150 mbar Sauerstoff in Tabelle 5.2

^b Mittelwert aus den Experimenten in Tabelle 5.2

^c Dieser Wert wird aufgrund des großen Fehlers nicht berücksichtigt.

^d Da Formaldehyd das Hauptprodukt der Photolyse von Methylnitrit ist, kann keine Ausbeute angegeben werden.

Tabelle 5.2: Produktausbeuten bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan in den Systemen Methylnitrit/NO und Chlor/NO in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Da Formaldehyd das Hauptprodukt der Photolyse von Methylnitrit ist, können für die erste Versuchsreihe keine Formaldehydausbeuten angegeben werden. MMF = Methoxymethylformiat, DMC = Dimethylcarbonat, MF = Methylformiat, HCHO = Formaldehyd.

O ₂ (mbar)	Ausbeuten in mol%				% C
	MMF	DMC	MF	HCHO	
<i>Methylnitrit/NO</i>					
5,4 ± 0,4	42,0 ± 9,5	23,8 ± 4,5	4,4 ± 1,2		69 ± 11
11,2 ± 0,4	52,7 ± 9,6	28,5 ± 5,0	8,2 ± 1,9		87 ± 11
50,7 ± 0,4	57,1 ± 10,3	26,1 ± 4,6	4,9 ± 1,6		86 ± 11
98,7 ± 0,4	62,2 ± 10,9	26,1 ± 4,5	4,8 ± 1,3		92 ± 12
202,0 ± 0,4	66,8 ± 11,7	26,0 ± 4,5	3,7 ± 1,1		95 ± 13
199,5 ± 0,4	68,1 ± 11,7	26,5 ± 4,6	4,5 ± 1,2		98 ± 13
396,7 ± 3,1	69,6 ± 12,1	28,0 ± 4,9	5,4 ± 1,4		101 ± 13
780,0 ± 6,1	69,1 ± 11,8	26,8 ± 4,6	5,9 ± 1,2		100 ± 13
<i>Chlor/NO</i>					
5,0 ± 0,4	40,3 ± 6,9	24,9 ± 4,5	5,0 ± 2,4	2,1 ± 2,7	69 ± 8
10,0 ± 0,4	50,1 ± 8,6	25,9 ± 4,7	4,8 ± 2,6	7,1 ± 4,9	82 ± 10
19,9 ± 0,4	53,2 ± 9,2	26,2 ± 4,7	4,7 ± 2,3	5,9 ± 3,4	84 ± 11
40,0 ± 0,4	63,3 ± 10,9	23,8 ± 4,3	3,5 ± 2,6	2,8 ± 4,7	90 ± 12
79,7 ± 0,4	65,2 ± 11,2	26,4 ± 4,7	4,5 ± 2,3	2,2 ± 3,4	95 ± 12
153,1 ± 0,4	74,7 ± 12,9	27,4 ± 4,8	4,6 ± 2,3	5,0 ± 5,0	107 ± 14
299,3 ± 1,9	75,3 ± 13,0	25,3 ± 4,5	2,7 ± 2,2	4,9 ± 2,3	104 ± 14
452,3 ± 1,9	72,6 ± 12,5	26,5 ± 4,7	4,3 ± 2,3	5,1 ± 2,4	104 ± 14
901,1 ± 2,0	72,7 ± 12,5	25,0 ± 4,4	4,8 ± 2,2	3,6 ± 1,5	102 ± 13

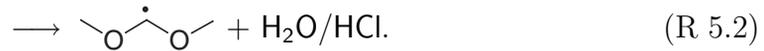
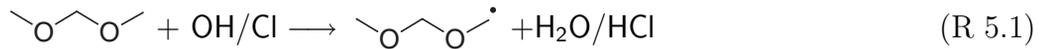
Die Sauerstoffabhängigkeit der Produktausbeuten wurde für die beiden Systeme Dimethoxymethan/Chlor/NO und Dimethoxymethan/Methylnitrit/NO jeweils in O₂/N₂-Badgas untersucht. Bei einem konstantem Gesamtdruck von ca. 1000 mbar wurde der Sauerstoffpartialdruck im Bereich 5–900 mbar variiert. Die Ausbeuten an Dimethylcarbonat, Methylformiat und Formaldehyd bleiben dabei konstant, während die Ausbeute an Methoxymethylformiat mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck sinkt (Tabelle 5.2).

5.1.2 Diskussion

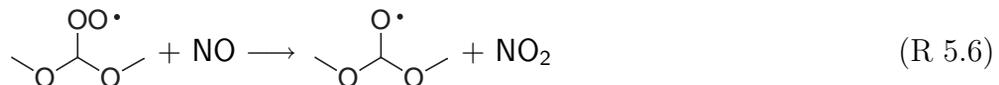
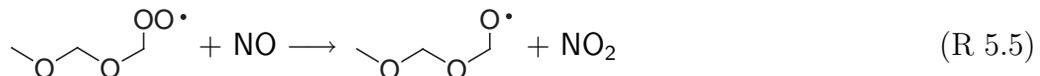
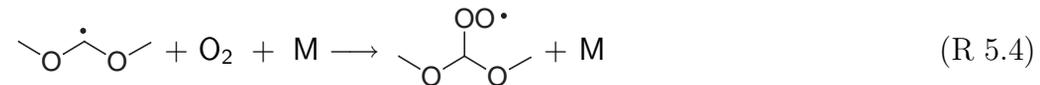
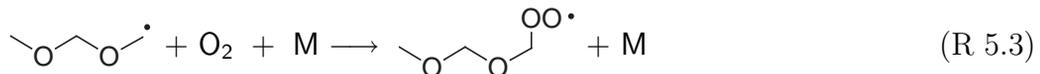
Die in dieser Arbeit für die Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan gemessenen Ausbeuten der beiden Hauptprodukte Methoxymethylformiat und Dimethylcarbonat sind unabhängig vom Radikal, das die Oxidation durch H-Abstraktion einleitet. Tabelle 5.3 zeigt die Mittelwerte dieser Produktausbeuten für Reaktionen in synthetischer Luft; sie stimmen innerhalb der Fehler mit den von Wallington et al. [46]

sowie Wenger et al. [61] gefundenen Werten überein.

Die Bildung der Hauptprodukte wird durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms eingeleitet, wobei zwei verschiedene Radikale gebildet werden:



Die entstehenden Alkylradikale addieren Sauerstoff, (R 5.3)–(R 5.4). Anschließende Reaktion mit Stickstoffmonoxid führt zu Alkoxyradikalen, (R 5.5)–(R 5.6).

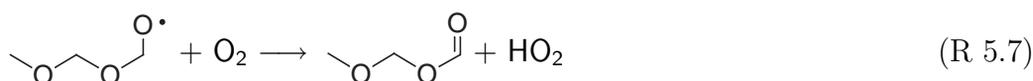


Alkoxyradikale haben prinzipiell mehrere Reaktionsmöglichkeiten: Die Reaktion mit Sauerstoff unter H-Abstraktion führt zu stabilen Carbonylverbindungen; außerdem können sie zerfallen bzw. isomerisieren [31]. Für das primäre Alkoxyradikal ist die Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von Methoxymethylformiat, (R 5.7), der Hauptkanal (vgl. Seite 45 ff.).

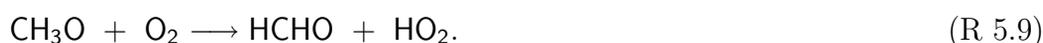
Tabelle 5.3: Produktausbeuten für die Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan in synthetischer Luft.

	diese Arbeit	[46]	[61]
Methoxymethylformiat	70,7 ± 7,2	69	72 ± 5
Dimethylcarbonat	26,1 ± 1,9	24	26 ± 2
Methylformiat	4,0 ± 1,9	≤ 5	—
Formaldehyd	4,3 ± 1,8	? ^a	—
% C	101 ± 8	≤ 98	98 ± 6

^a Formaldehyd wird als Produkt gefunden. Es wird jedoch keine Ausbeute für die Reaktion in synthetischer Luft angegeben.

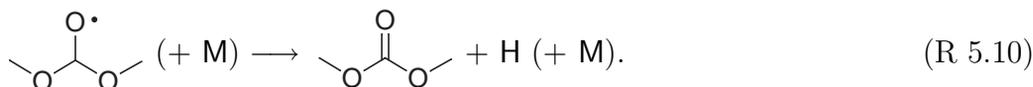


Die analoge Reaktion des sekundären Alkoxyradikals würde zwar das zweite beobachtete Hauptprodukt, Dimethylcarbonat, ergeben, kann aber hier nicht von Bedeutung sein. Experimente bei variablem Sauerstoffpartialdruck haben ergeben, daß die Ausbeuten von Dimethylcarbonat, Methylformiat und Formaldehyd konstant sind. Dies führt zu dem Schluß, daß die beiden kleineren Nebenprodukte, die in gleichen Ausbeuten gefunden werden, durch den Zerfall des sekundären Alkoxyradikals entstehen:



Wallington et al. [46] konnten Methylformiat nur bei einem stark verminderten Sauerstoffpartialdruck von 6 mbar nachweisen, nicht jedoch in synthetischer Luft. Demnach beobachteten sie einen Anstieg der Methylformiatausbeute bei sinkendem O_2 -Partialdruck. Gleichzeitig steigt die Formaldehydausbeute bis auf 74 mol%. Ein ähnlicher Verlauf der Nebenproduktausbeuten wurde in dieser Arbeit für Reaktionen ohne Stickoxide beobachtet, wobei eine Antikorrelation gefunden wurde zwischen der mittleren OH-Konzentration und den Ausbeuten der $\leq \text{C}_2$ -Produkte (Abschnitt 5.2 auf Seite 48 ff.).

Die Reaktion (R 5.8) stellt eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von Dimethylcarbonat dar. Würde letztere unter direkter Beteiligung von Sauerstoff ablaufen, dann müßten die Ausbeuten sowohl von Dimethylcarbonat als auch von Methylformiat und Formaldehyd eine Sauerstoffabhängigkeit zeigen, was nicht der Fall ist. Die Bildung von Dimethylcarbonat erfolgt somit durch spontane und/oder stoßinduzierte Abspaltung eines Wasserstoffatoms:



Reaktionen dieses Typs sind bereits für andere Alkoxyradikale beobachtet worden [20, 62]. Aus den beobachteten Produktausbeuten läßt sich direkt auf die Verteilung des primären OH-Angriffs auf die terminalen Methyl- und die zentrale Methylen-Gruppe schließen. Die H-Abstraktion erfolgt zu $(71 \pm 7)\%$ von den CH_3 - und zu $(30 \pm 3)\%$ von der CH_2 -Gruppe. Die statistische Wahrscheinlichkeit für die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von der Methylenfunktion beträgt $2/8 = 25\%$. Bei den analogen Reaktionen von Alkanen findet der Angriff vorzugsweise in der Mitte der Kohlenstoffkette statt, da sekundäre Alkyldradikale stabiler sind als primäre. Beim

Dimethoxymethan bewirken jedoch die Sauerstoffatome in der Kette eine scheinbar statistische Reaktion: Eine einfache Etherfunktion wirkt stark aktivierend auf die Reaktion mit Hydroxylradikalen. Zwei Etherfunktionen am selben Kohlenstoffatom, also eine Acetalfunktion, wirken dagegen nur schwach aktivierend (vgl. Kapitel 3 auf Seite 27 ff.). Zusammengenommen wird die Reaktivität der terminalen Methyl- bzw. Methoxygruppen reaktiv zu derjenigen der Methylengruppe erhöht.

Sauerstoffabhängigkeit der Methoxymethylformiatausbeute

Für drei der vier beobachteten Produkte, Dimethylcarbonat, Methylformiat und Formaldehyd ist die Ausbeute unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Dies führt zu dem obenaufgestellten Bildungsmechanismus. Die Bildung von Methoxymethylformiat erwies sich als stark sauerstoffabhängig. Unterhalb von etwa 200 mbar O_2 sinkt die Ausbeute mit fallendem Sauerstoffpartialdruck. Dabei stimmen die Ergebnisse der beiden in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen miteinander und mit der von Wallington et al. [46] überein (Abbildung 5.3).

Die Sauerstoffabhängigkeit der Methoxymethylformiatausbeute deutet darauf hin, daß der Bildungsmechanismus komplexer sein muß als zuvor dargelegt. Die Sauerstoffaddition an das primäre Alkylradikal, (R 5.3), und die Reduktion des dabei gebildeten Peroxylradikals über NO, (R 5.5), verlaufen in Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid quantitativ [24]. Die Geschwindigkeit der H-Abstraktion

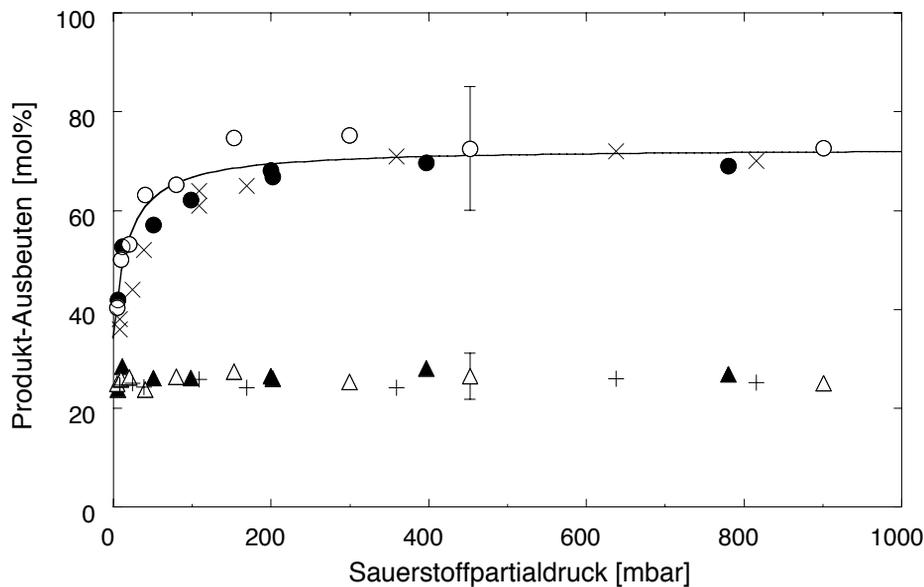
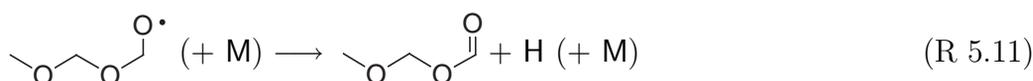


Abbildung 5.3: Auftragung der Produktausbeuten bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan gegen den Sauerstoffpartialdruck.

Methoxymethylformiat: Systeme Methylnitrit/NO (●) und Cl_2 /NO (○) sowie Werte von Wallington et al. [46] (×), die eingezeichnete Linie ist die Anpassung nach Gleichung (5.1); Dimethylcarbonat: Systeme Methylnitrit/NO (▲) und Cl_2 /NO (△) sowie Werte von Wallington et al. [46] (+). Absolute Fehlerbalken sind exemplarisch dargestellt.

durch Sauerstoff, (R 5.7), nimmt dagegen mit sinkender Sauerstoffkonzentration ab. Dadurch steigt die Lebensdauer des primären Alkoxyradikals, und es kann andere Reaktionen eingehen, die nicht zu Methoxymethylformiat führen, (R 5.12). Ein Zerfall unter Bildung von Formaldehyd und Methylformiat kommt dabei nicht in Frage, anderenfalls müsste die Ausbeute dieser beiden Verbindungen mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zunehmen. Möglich ist dagegen eine Isomerisierung.

Da die Methoxymethylformiatausbeute für sehr kleine Sauerstoffkonzentrationen nicht gegen Null strebt, muß außerdem ein Prozeß existieren, der ohne Sauerstoff zur Produktbildung führt. Die evtl. stoßinduzierte Abspaltung eines Wasserstoffatoms, (R 5.11), ergibt ebenfalls Methoxymethylformiat und ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck.



Unter Berücksichtigung der Reaktionen (R 5.7), (R 5.11) und (R 5.12) erhält man für die Abhängigkeit der Methoxymethylformiatausbeute Y_{MMF} vom Sauerstoffpartialdruck folgenden Ausdruck:

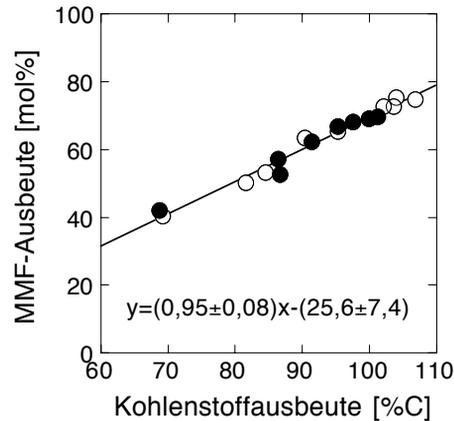
$$Y_{\text{MMF}} = Y_{\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2} \cdot \left(\frac{\frac{k_{\text{R5.7}}}{k_{\text{R5.11}}} \cdot [\text{O}_2] + 1}{\frac{k_{\text{R5.7}}}{k_{\text{R5.11}}} \cdot [\text{O}_2] + 1 + \frac{k_{\text{R5.12}}}{k_{\text{R5.11}}}} \right) \quad (5.1)$$

Dabei ist $Y_{\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2}$ die Ausbeute des primären Alkyradikals bei der H-Abstraktion von Dimethoxymethan, (R 5.1). Gleichung 5.1 ist identisch mit der entsprechenden von Wallington et al. [46] abgeleiteten Beziehung und wurde an die experimentellen Daten angepaßt (Tabelle 5.4 und Abbildung 5.3), wobei drei Parameter gleichzeitig variiert wurden: $k_{\text{R5.7}}/k_{\text{R5.11}}$, $k_{\text{R5.12}}/k_{\text{R5.11}}$ und $Y_{\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2}$.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Anpassung der Methoxymethylformiatausbeute nach Gleichung (5.1).

	diese Arbeit	[46]
<i>Parameter der Anpassung</i>		
$Y_{\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2}$	73 ± 2	74 ± 5
$k_{\text{R5.7}}/k_{\text{R5.11}}$ (mbar^{-1})	$0,11 \pm 0,07$	$0,06 \pm 0,03$
$k_{\text{R5.12}}/k_{\text{R5.11}}$	$1,09 \pm 0,32$	$1,5 \pm 0,3$
<i>Anteil an der Gesamtreaktion in %</i>		
$k_{\text{R5.7}} \cdot 200 \text{ mbar O}_2$	91,0	82,8
$k_{\text{R5.11}}$	4,3	6,9
$k_{\text{R5.12}}$	4,7	10,3

Abbildung 5.4:
 Auftragung der Methoxymethylformiatausbeute gegen die Gesamtkohlenstoffausbeute für die Systeme Methylnitrit/NO (●) und Cl₂/NO (○). Die eingezeichnete Linie ist eine lineare Regression durch alle Datenpunkte.



Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch Sauerstoff, (R 5.7), ist unter atmosphärischen Bedingungen der einzig wichtige Reaktionskanal. Die H-Abspaltung ohne Sauerstoff, (R 5.11), gewinnt bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken an Bedeutung. Mit zunehmender Höhe über dem Erdboden nimmt der Luftdruck und damit auch der Sauerstoffpartialdruck ab. Da die troposphärische Lebensdauer von Dimethoxymethan jedoch maximal einen halben Tag beträgt, wird die Verbindung unter normalen Wetterverhältnissen nicht in größere Höhen gelangen.

Mit der Methoxymethylformiatausbeute sinkt auch die Gesamtkohlenstoffausbeute. Die Auftragung der entsprechenden Datenpunkte gegeneinander in Abbildung 5.4 zeigt eine Steigung von 1. Demnach fehlt genau soviel Kohlenstoff in der Bilanz wie Methoxymethylformiat weniger gebildet wird.

Es gibt bisher keinen Hinweis auf den Verbleib des fehlenden Kohlenstoffs. Dem aufgestellten Mechanismus zufolge bildet das terminale Alkoxyradikal neben Methoxymethylformiat auch noch andere Produkte, (R 5.12). Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Isomerisierung über einen cyclischen Übergangszustand [31]. Diese Reaktion gewinnt mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck an Bedeutung. In den Restspektren sollten daher die Banden der dabei gebildeten Produkte auftauchen, wofür sich jedoch kein Anhaltspunkt findet. Unabhängig von der Kohlenstoffausbeute sind diese bei gleichem Dimethoxymethanumsatz qualitativ wie quantitativ identisch. Bei dem EUPHORE-Experiment war ein Aerosol-Zähler an die Kammer angeschlossen; es wurde jedoch keine Aerosolbildung beobachtet. Diese Senke kommt daher nicht in Frage.

Ozonbildungspotential

Im ermittelten Abbaumechanismus für Dimethoxymethan gibt es keine Reaktionen, die eine starke Ozonbildung erwarten lassen: Dimethoxymethan selbst sowie dessen Abbauprodukte absorbieren kein Licht bei troposphärisch relevanten Wellenlängen. Auch werden, mit Ausnahme von sehr wenig Formaldehyd, keine Aldehyde gebildet, die im Sonnenlicht photolysieren und damit verstärkt Radikale bilden könnten. Allerdings sind die troposphärischen Verweildauern der Primärprodukte recht groß,

so daß sie sich in einem Luftpaket über mehrere Tage hinweg anreichern können. Um das Ozonbildungspotential verlässlich abzuschätzen, sind entsprechende Smogkammerexperimente und/oder Simulationsrechnungen nötig. Aufgrund der geringen OH-Geschwindigkeitskonstanten müssen diese über mehrere Tage laufen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. In einem ersten Ansatz wurde von Stockwell et al. [51] der Abbau von Dimethoxymethan über mehrere Tage hinweg modelliert. Dabei ergab sich ein Ozonbildungspotential, das zwischen denen von Ethan und Aceton liegt. Der dabei verwendete Mechanismus entspricht allerdings nur für die Primärreaktionen den experimentelle Daten. Der weitere Abbau der Primärprodukte differiert von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

5.2 Produkte in Abwesenheit von Stickoxiden

5.2.1 Ergebnisse

Im System Dimethoxymethan/Wasserstoffperoxid in synthetischer Luft in Abwesenheit von Stickoxiden erwiesen sich die Produktausbeuten als nicht reproduzierbar. Eine genauere Untersuchung ergab eine Korrelation zur mittleren OH-Radikalkonzentration; die Ausbeuten sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Die mittlere OH-Konzentration wurde dabei aus dem zeitlichen Abfall der Dimethoxymethankonzentration unter Verwendung der zuvor bestimmten OH-Geschwindigkeitskonstanten (Kapitel 3.1 auf Seite 23 ff.) berechnet:

$$[\text{OH}] = \frac{\ln([\text{DMM}]_{\text{Ende}}/[\text{DMM}]_{\text{Anfang}})}{k_{\text{OH}}^{\text{DMM}} \cdot t_{\text{Photolyse}}}. \quad (5.2)$$

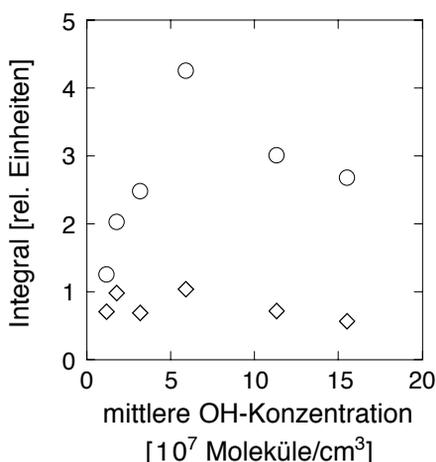
Die Restspektren zeigen u. a. zwei breite, unstrukturierte OH-Banden bei ca. 3400 und 3325 cm^{-1} . Die stärkere von beiden bei 3400 cm^{-1} zeigt eine deutliche Intensitätsabhängigkeit von der mittleren OH-Konzentration.

Tabelle 5.5: Produktausbeuten bei der Reaktion von Dimethoxymethan mit OH-Radikalen in Abwesenheit von Stickoxiden: MMF = Methoxymethylformiat, DMC = Dimethylcarbonat, MF = Methylformiat, HCHO = Formaldehyd.

[OH] (10^7 cm^{-3})	Ausbeuten in mol%					Integrale ^a	
	MMF	DMC	MF	Methanol	HCHO	3400	3325
1,2 ± 0,5	30,3 ± 6,8	12,6 ± 2,6	35,2 ± 5,2	25,2 ± 5,3	17,5 ± 6,2	1,25	0,71
1,8 ± 1,6	43,1 ± 4,7	13,9 ± 2,5	30,7 ± 4,3	22,2 ± 3,4	16,2 ± 5,1	2,03	0,98
3,2 ± 0,8	45,0 ± 8,2	12,8 ± 2,4	23,1 ± 5,0	15,0 ± 9,1	9,1 ± 3,7	2,48	0,69
5,9 ± 2,4	50,0 ± 8,6	9,2 ± 1,7	14,0 ± 2,9	9,4 ± 3,5	5,7 ± 2,4	4,26	1,04
11,3 ± 1,9	48,2 ± 8,2	11,7 ± 2,3	10,4 ± 2,5	5,7 ± 5,9	7,5 ± 2,6	3,01	0,72
15,5 ± 6,4	49,0 ± 8,2	11,8 ± 2,0	11,5 ± 2,1	15,3 ± 1,7	8,9 ± 2,7	2,68	0,56

^a in relativen Einheiten für die Hydroperoxybanden bei der jeweiligen Wellenzahl und einem Dimethoxymethan-Umsatz von 225 ppb.

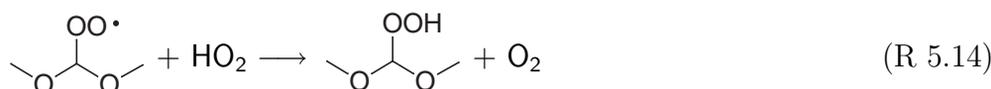
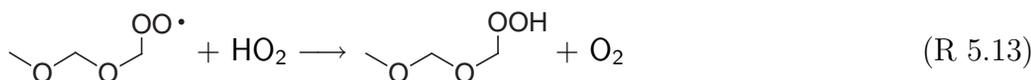
Abbildung 5.5:
 Auftragung der bei der Gasphasenoxi-
 dation von Dimethoxymethan (225 ppb
 Umsatz) ohne Stickoxide gefundenen
 Integrale von Hydroperoxidbanden bei
 3400 cm^{-1} (○) und 3325 cm^{-1} (◇) ge-
 gen die mittleren OH-Konzentrationen
 in den Experimenten.



5.2.2 Diskussion

Bei hohen Radikalkonzentrationen sind die Produktausbeuten konstant, wobei die der Hauptprodukte Methoxymethylformiat und Dimethylcarbonat mit (49 ± 5) bzw. (12 ± 2) mol% niedriger und die der Nebenprodukte Methylformiat und Formaldehyd mit (12 ± 2) bzw. (7 ± 2) mol% höher sind als in Gegenwart von NO. Die Carbonylverbindungen photolysieren zwar bei 254 nm (Kapitel 6 auf Seite 55 und Kapitel 7 auf Seite 59). Bei der begrenzten Lichtintensität im Reaktor ist diese Reaktion jedoch so langsam, daß sie die Ergebnisse nicht beeinflußt und daher vernachlässigbar ist. Als Ursache für die geringere Ausbeute der Hauptprodukte kommen damit einzig Reaktionen der Peroxylradikale in Betracht. Ohne die Möglichkeit der Reduktion durch Stickstoffmonoxid, (R 5.5)–(R 5.6), steigt die Lebensdauer dieser intermediären Radikale und sie können andere langsamere Reaktionen eingehen. Prinzipiell kommen dafür vier Reaktionstypen in Frage: Hydroperoxidbildung, (R 5.13)–(R 5.14), Disproportionierung, (R 5.17)–(R 5.18), Reduktion, (R 5.19)–(R 5.20), und Isomerisierung bzw. Zerfall, (R 5.21)–(R 5.24).

Hydroperoxidbildung



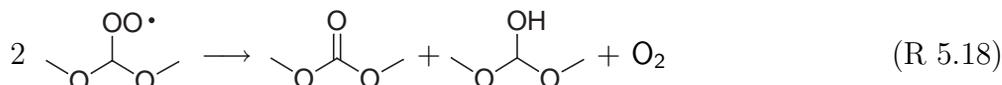
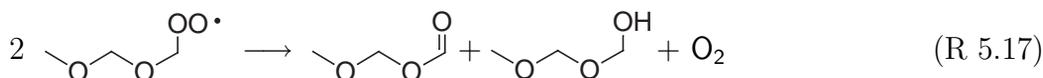
Die Restspektren zeigen zwei breite, unstrukturierte OH-Banden bei ca. 3400 und 3325 cm^{-1} , die auf länger-kettige Hydroperoxide hinweisen. Die stärkere Bande bei 3400 cm^{-1} ist in ihrer Intensität stark abhängig von der mittleren OH-Konzentration. Die Korrelation ist bei kleinen OH-Konzentrationen positiv, bei großen negativ (Abbildung 5.5).

Damit entspricht der Verlauf demjenigen, der für die HO_2 -Konzentration zu erwarten ist. Mit steigender Hydroxylkonzentration im System nimmt auch die Konzentration der Hydroperoxyradikale zu; und je mehr HO_2 -Radikale vorhanden sind, desto mehr Hydroperoxide werden gebildet. Bei hoher HO_2 -Konzentration nehmen jedoch auch die HO_x -Selbstreaktionen (R 5.15)–(R 5.16) zu, so daß die Konzentration nicht beliebig steigt, sondern nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnimmt. Die HO_2 -Konzentration spiegelt sich demnach in der beobachteten Hydroperoxidkonzentration wider.



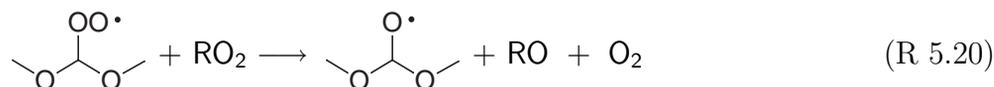
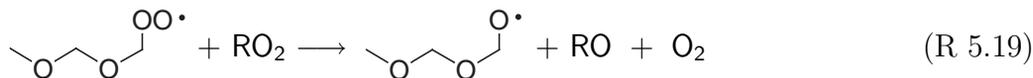
Die zweite OH-Bande bei 3325 cm^{-1} ist sehr schwach. Ihre Intensität ist bei kleinen OH- bzw. HO_2 -Konzentrationen nur vom Dimethoxymethanumsatz abhängig. Für Dimethylcarbonat gilt das gleiche. Es handelt sich daher wahrscheinlich um das analoge Hydroperoxid, das über (R 5.14) gebildet wird. Die stärkere OH-Bande bei 3400 cm^{-1} gehört demnach zu dem dem Methoxymethylformiat analogen Hydroperoxid aus (R 5.13).

Disproportionierung



Indikator für die Disproportionierung von Alkylperoxyradikalen ist allgemein die Bildung von Alkoholen. Durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid als OH-Quelle enthalten die Produktspektren jedoch einige ppm Wasser. Durch die entsprechenden Subtraktionsartefakte sind kleine Banden um 3600 cm^{-1} , dem Bereich für alkoholische OH-Schwingungen, verdeckt. Es ist daher keine Aussage möglich über die Bedeutung der Reaktionen (R 5.17)–(R 5.18).

Reduktion



Die Reduktion der Peroxyradikale durch Stoß mit anderen Alkylperoxyradikalen, (R 5.19)–(R 5.20), anstelle von NO, (R 5.5)–(R 5.6), führt direkt zu den beobachteten Hauptprodukten.

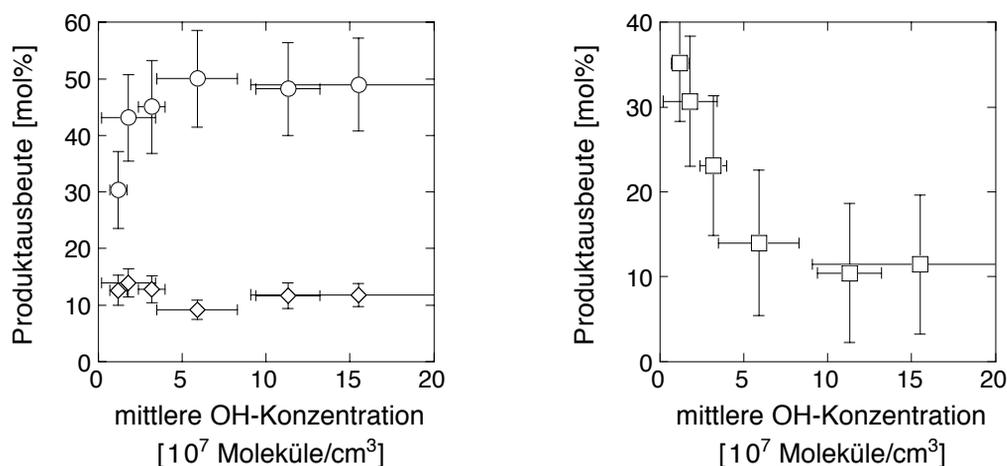
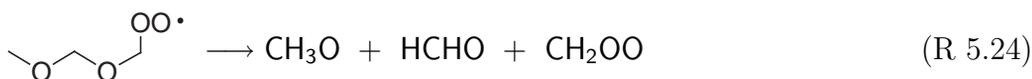
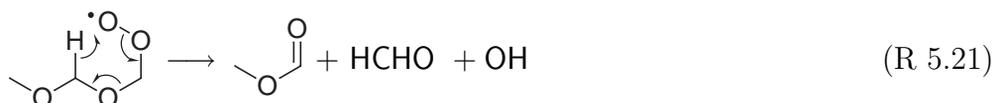


Abbildung 5.6: Auftragung der bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan ohne Stickoxide gefundenen Produktausbeuten gegen die mittleren OH-Konzentrationen in den Experimenten: Methoxymethylformiat (○), Dimethylcarbonat (◇), Methylformiat (□).

Isomerisierung bzw. Zerfall



Die Ausbeute von Methoxymethylformiat sinkt bei kleinen OH-Konzentrationen (Abbildung 5.6). Dies ist auf die generell niedrigere Radikalkonzentration zurückzuführen. Auch die Konzentration an Peroxylradikalen ist geringer, so daß weniger Reaktionspartner zur Verfügung stehen und die Peroxyl-Peroxylreaktionen, (R 5.19)–(R 5.20), zurückgehen. Damit steigt die Lebensdauer, und langsamere Reaktionen, die ohne ein weiteres Radikal auskommen, gewinnen an Bedeutung. Die Isomerisierungs- bzw. Zerfallsreaktionen, (R 5.21)–(R 5.24), erklären sowohl die verminderte Methoxymethylformiatausbeute als auch die parallel dazu zunehmenden Ausbeuten an Methylformiat, Formaldehyd und Methanol. Da die Ausbeute an Dimethylcarbonat konstant ist, spielen analoge Reaktionen des sekundären Peroxylradikals offensichtlich keine Rolle.

Das primäre Peroxylradikal kann über einen spannungsfreien 6gliedrigen cyclischen Übergangszustand direkt in Methylformiat und Formaldehyd zerfallen,

(R 5.21). Eine andere Möglichkeit ist die Abspaltung eines Methoxyradikals. Der Rest des Moleküls kann dann über ein intermediäres Sekundärozonid oder direkt in Formaldehyd und ein Criegee-Biradikal zerfallen, (R 5.22)–(R 5.24). Das Methoxyradikal reagiert weiter zu Methanol oder Formaldehyd:



während das Criegee-Biradikal sofort zu Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid zerfällt [63]:



Aus den vorhergehenden Reaktionen ergibt sich, daß mindestens soviel Formaldehyd wie Methanol gebildet werden sollte. Es wird jedoch ein Verhältnis von Methanol- zu Formaldehydbildung von 1,5 beobachtet. Diese Diskrepanz ist vermutlich auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Methanolausbeute zurückzuführen. Methanol ist immer in den Spektren vorhanden, da es aufgrund der mit der Photolyse verbundenen Erwärmung von den Reaktorwänden in den Gasraum diffundiert. Daher ist es schwierig, geringe Methanolbildungen aus der Reaktion zu erkennen. Generell wurde in den Experimenten ohne Stickoxide mehr Methanol gefunden als in denen mit Zusatz von NO, wobei die Ausbeute an Methanol mit sinkender OH-Konzentration stark zunimmt, analog zu Methylformiat und Formaldehyd.

Die Variation der Produktausbeuten bei der OH-initiierten Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan in Abwesenheit von Stickstoffmonoxid läßt sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei hohen Radikalkonzentrationen im System sind die Produktausbeuten reproduzierbar, unterscheiden sich jedoch von denen in Systemen mit Stickoxiden: Die Ausbeuten der Hauptprodukte Methoxymethylformiat und Dimethylcarbonat sind in Abwesenheit von NO niedriger, da aufgrund größerer Lebensdauer der intermediären Peroxyradikale solche Reaktionskanäle an Bedeutung gewinnen, die zu anderen Produkten wie Hydroperoxiden, Alkoholen, etc. führen. Die Ausbeuten der Nebenprodukte Methylformiat, Formaldehyd und Methanol sind in Abwesenheit von NO höher, da sie Zerfallsprodukte der intermediären Peroxyradikale sind.
- Die Methoxymethylformiatausbeute nimmt weiter ab, je geringer die Radikalkonzentration im System ist, da die Peroxyl-Peroxylreaktionen zurückgehen. Das intermediäre primäre Peroxyradikal zerfällt mangels Reaktionspartner unter Bildung von Methylformiat, Formaldehyd und Methanol; die Ausbeuten dieser Verbindungen steigen dementsprechend an.
- Die Dimethylcarbonatausbeute ist konstant, was darauf schließen läßt, daß das intermediäre sekundäre Peroxyradikal stabiler ist als das primäre.

5.3 Produkte in Gegenwart von NO_2

5.3.1 Ergebnisse

Die Bildung von Peroxynitrat bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan wurde im 10801-Reaktor untersucht, wie in Kapitel 2.2.5 auf Seite 18 dargestellt. Das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Produkte (Abbildung 5.7) enthält u. a. Banden bei 1722 , 1300 und 796 cm^{-1} , die typisch sind für Peroxynitrate [44, 45]. Während 10 min im Dunkeln nehmen die Peroxynitrat-Banden um ca. 40 % ab, dagegen verschwinden sie noch während der NO -Zugabe innerhalb von ca. 1,5 min völlig. Parallel dazu steigen die Konzentrationen der Oxidationsprodukte von Dimethoxymethan an.

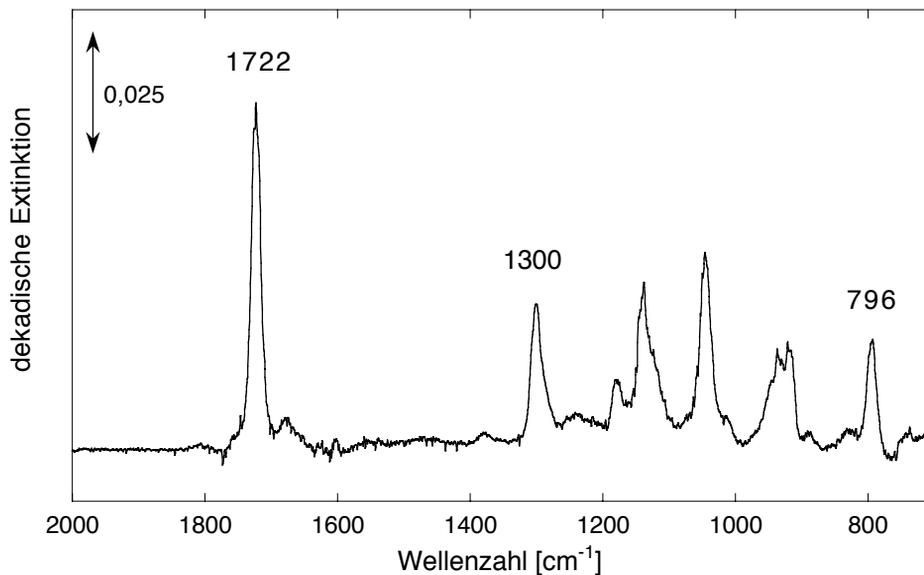


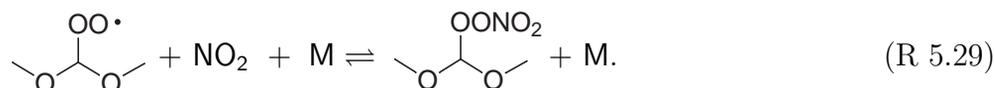
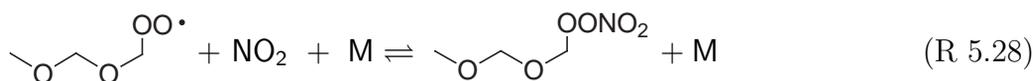
Abbildung 5.7: Restspektrum der Reaktion von 2,2 ppm Dimethoxymethan, 0,9 ppm Chlor, 0,6 ppm NO_2 und 12 mbar Sauerstoff in 980 mbar O_2/N_2 -Badgas bei 299 K nach 5 min Photolyse mit 8 Fluoreszenz-Lampen und anschließend 10 min Dunkelreaktion.

5.3.2 Diskussion

Bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan in Gegenwart von Stickstoffdioxid werden neben Methoxymethylformiat, Dimethylcarbonat, Methylformiat und Formaldehyd auch Peroxynitrate gebildet. Dabei muß es sich um mehr als ein Peroxynitrat handeln, da der Zerfall zur Bildung der vier genannten Produkte führt. Außerdem kann es sich nicht um Acylperoxynitrate handeln, da keine Absorption oberhalb von 1800 cm^{-1} beobachtet wird. In diesem Bereich absorbiert die Carbonylfunktion von Acylperoxynitrat.

5 Atmosphärischer Abbau von Dimethoxymethan

Bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan werden zwei Peroxylradikale gebildet, (R 5.1)–(R 5.2). Somit können auch zwei Peroxynitrate entstehen:



Die beim Zerfall der Peroxynitrate zurückgebildeten Peroxylradikale reagieren weiter zu den schon bekannten Produkten (s. Abschnitte 5.1.2 auf Seite 42 ff. und 5.2.2 auf Seite 49 ff.). Der Abbau der Peroxynitrate in Gegenwart von Stickstoffmonoxid erfolgt sehr schnell. Die Gleichgewichte (R 5.28)–(R 5.29) liegen demnach weit auf der linken Seite; die Peroxynitrate sind thermisch sehr instabil. Damit steht in Einklang, daß die den Peroxynitraten zugeordneten Banden in den Produktanalysen aus Kapitel 5.1 nur dann beobachtet wurden, wenn alles NO zu NO₂ umgesetzt war.

Stabile Peroxynitrate wie Peroxylacetylnitrat (PAN) fungieren in der Atmosphäre als Speichersubstanzen für Stickoxide [4, 5]. Nach der Bildung in urbaner NO_x-reicher Luft werden sie mit dem Wind in Reinluftgebiete transportiert, wo sie langsam zerfallen und Stickoxide freisetzen. Aufgrund ihrer geringen thermischen Stabilität kommen die bei der Oxidation von Dimethoxymethan gebildeten Peroxynitrate jedoch nicht als Speichersubstanzen in Frage und können daher nicht zum Ferntransport von Stickoxiden beitragen.

Die obere Troposphäre ist deutlich kälter als die planetare Grenzschicht. Daher ist die Lebensdauer von thermisch instabilen Verbindungen dort größer. Bei einem Eintrag der entsprechenden Vorläufersubstanzen in die obere Troposphäre können somit auch thermisch instabile Peroxynitrate als NO_x-Speicher fungieren. Da die troposphärische Lebensdauer von Dimethoxymethan jedoch weniger als einen Tag beträgt, wird die Verbindung unter normalen Wetterverhältnissen nicht in diese Höhen gelangen.

Kapitel 6

Atmosphärischer Abbau von Methoxymethylformiat

Die bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan (Kapitel 5) gefundenen Primärprodukte wurden ihrerseits einer Produktanalyse unterzogen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Hydroxylradikalen sind jedoch 1–2 Größenordnungen kleiner als die der Acetale (Kapitel 3). Da die maximal erzeugbare stationäre Konzentration an OH-Radikalen in den verwendeten Photoreaktoren sowie die Dauer eines Experimentes begrenzt sind, ist der Umsatz des jeweils untersuchten Kohlenwasserstoffes zu gering, um eindeutige Ergebnisse bezüglich der Produktverteilung zu erhalten. Es wurden daher Chloratome anstatt Hydroxylradikale verwendet, um die Reaktion einzuleiten.

Alle Experimente zur Produktanalyse der Gasphasenoxidation von Methoxymethylformiat wurden im 10801-Reaktor durchgeführt. Die Verbindung zeigt weder eine Dunkelreaktion im Reaktor noch Wandadsorption oder Photolyse mit den verwendeten Fluoreszenzlampen. Mit allen 32 Quecksilberlampen wurde eine Photolyserate von $(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Es wurde eine Versuchsreihe in Gegenwart von Stickstoffmonoxid mit Chlor als Radikalquelle durchgeführt, wobei der Sauerstoffgehalt des O_2/N_2 -Badgases variiert wurde.

6.1 Ergebnisse

Als Primärprodukt der radikalinitiierten Gasphasenoxidation von Methoxymethylformiat wurde ausschließlich Methylendiformiat beobachtet. Die Ausbeute beträgt in synthetischer Luft (200 mbar O_2) bzw. mit 15 mbar O_2 in 970 mbar O_2/N_2 -Gemisch $(100 \pm 27) \text{ mol}\%$ bzw. $(96 \pm 12) \text{ mol}\%$.

Typische FTIR-Spektren für die Reaktion von Methoxymethylformiat mit Cl-Atomen in Gegenwart von Stickstoffmonoxid sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Abbildung 6.2 zeigt die Konzentrations-Zeitprofile für Methoxymethylformiat und Methylendiformiat. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle B.6 auf Seite 102 aufgeführt.

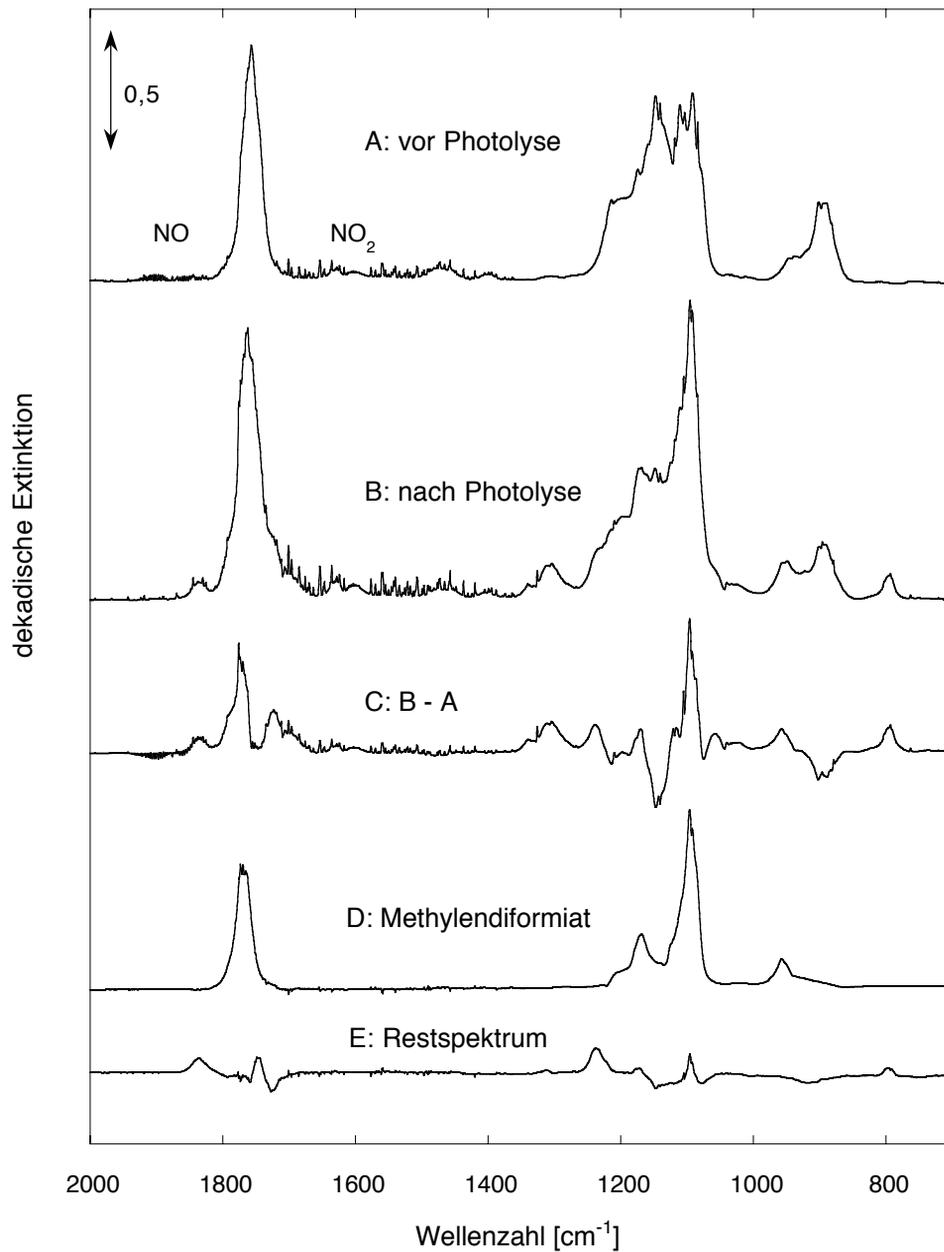


Abbildung 6.1: FTIR-Spektren einer Mischung von 1,3 ppm Methoxymethylformiat, 0,9 ppm Chlor, 0,3 ppm Stickstoffmonoxid und 200 mbar Sauerstoff in 970 mbar O₂/N₂-Badgas bei 294 K (A) vor Photolyse und (B) nach 20 min Photolyse mit 16 Fluoreszenz-Lampen; (C) ist das Differenzspektrum B-A. Ebenfalls dargestellt sind (D) das verwendete Referenzspektrum für Methylenidformiat sowie (E) das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Reaktionsprodukte.

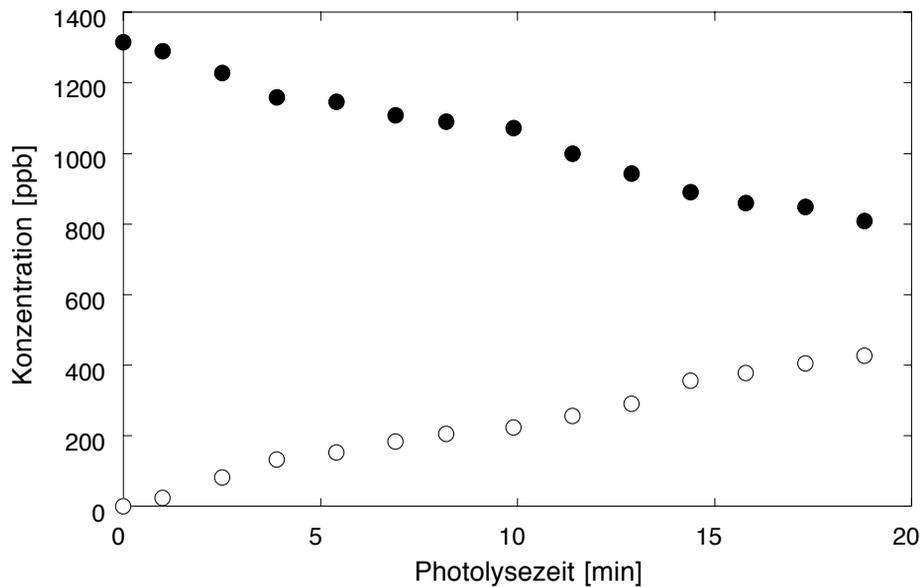
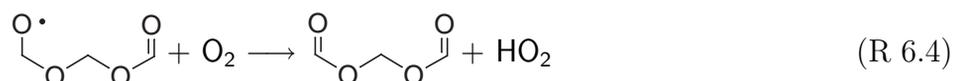
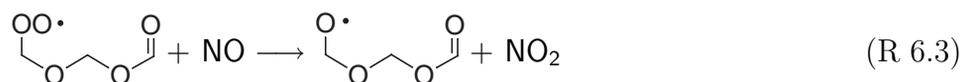
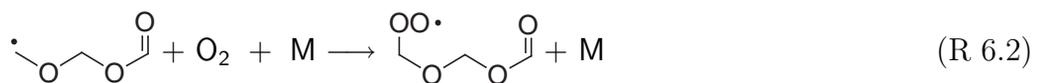
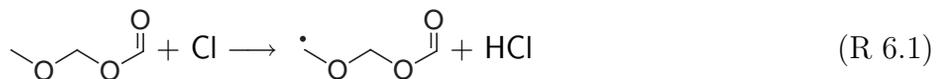


Abbildung 6.2: Konzentrations-Zeitprofile im System Methoxymethylformiat/Chlor: Methoxymethylformiat (●) und Methylendiformiat (○). Die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 6.1 beschrieben.

6.2 Diskussion

Die Bildung des einzigen Produktes Methylendiformiat läßt sich über die Abstraktion eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe als radikalstartendem Schritt erklären, (R 6.1). Das dabei entstehende Alkylradikal addiert Sauerstoff, (R 6.2). Anschließende Reaktion mit Stickstoffmonoxid, (R 6.3), führt zum entsprechenden Alkoxyradikal.



Da die beobachtete Ausbeute unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist, reagiert das Alkoxyradikal direkt mit Sauerstoff weiter zum Produkt, ohne Nebenreaktionen einzugehen, (R 6.4).

Bemerkenswert ist, daß die primäre H-Atom-Abstraktion ausschließlich an der Methylgruppe erfolgt. Weder die Methylengruppe noch die Formiatgruppe werden

angegriffen. Ursache dafür ist eine stark desaktivierende Wirkung der Formiatfunktion. Bei Estern längerkettiger Carbonsäuren wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet [64, 65, 66, 67, 68]: Die Reaktion mit Radikalen unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms erfolgt hauptsächlich am Alkoholrest. Dies ist auf die elektronenziehende Esterfunktion zurückzuführen. Der primäre Angriff des Hydroxylradikals bzw. Chloratoms ist elektrophiler Natur. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt daher stark von der Elektronendichte des Substrats ab. Je geringer diese ist, desto langsamer verläuft auch die H-Abstraktion.

Kapitel 7

Atmosphärischer Abbau von Dimethylcarbonat

Alle Experimente zur Produktanalyse der Gasphasenoxidation von Dimethylcarbonat wurden im 1080l-Reaktor durchgeführt. Die Verbindung zeigt weder eine Dunkelreaktion im Reaktor noch Wandadsorption oder Photolyse mit den verwendeten Fluoreszenzlampen. Mit allen 32 Quecksilberlampen wurde eine Photolyserate von $(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Es wurde eine Versuchsreihe in Gegenwart von Stickstoffmonoxid durchgeführt mit Chlor als Radikalquelle, wobei der Sauerstoffgehalt des O_2/N_2 -Badgases variiert wurde. Die Untersuchung der entsprechenden OH-initiierten Reaktion war nicht möglich, wie in Kapitel 6 auf Seite 55 erläutert.

7.1 Ergebnisse

Als Hauptprodukt der radikalinitiierten Gasphasenoxidation von Dimethylcarbonat wurde Methylformylcarbonat gefunden. Außerdem wurde die Bildung geringer Mengen von Kohlenmonoxid beobachtet. Da keine Probe des Hauptproduktes zur Verfügung stand, erfolgte die Kalibrierung anhand der Kohlenstoffbilanz unter der Annahme, daß die Reaktion zu 93 % über diesen Kanal abläuft (s. u.).

Eine Sauerstoffabhängigkeit der Produktausbeuten wurde ebenfalls beobachtet. Bei einem konstanten Gesamtdruck von ca. 1000 mbar wurde der Sauerstoffpartialdruck im Bereich 4–800 mbar variiert. Die Ausbeute an Methylformylcarbonat sinkt dabei mit fallendem Sauerstoffpartialdruck, während die Ausbeute von Kohlenmonoxid gleichzeitig zunimmt (Tabelle 7.1). Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken treten außerdem weitere Banden bei 793, 984, 1119, 1452, 1732, 1790 und 3635 cm^{-1} im Absorptionsspektrum auf.

Typische FTIR-Spektren für die Reaktion von Dimethylcarbonat mit Cl-Atomen in Gegenwart von NO sind in Abbildung 7.1 dargestellt; Abbildung 7.2 zeigt die Konzentrations-Zeitprofile für Dimethylcarbonat und Methylformylcarbonat. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle B.6 auf Seite 102 aufgeführt.

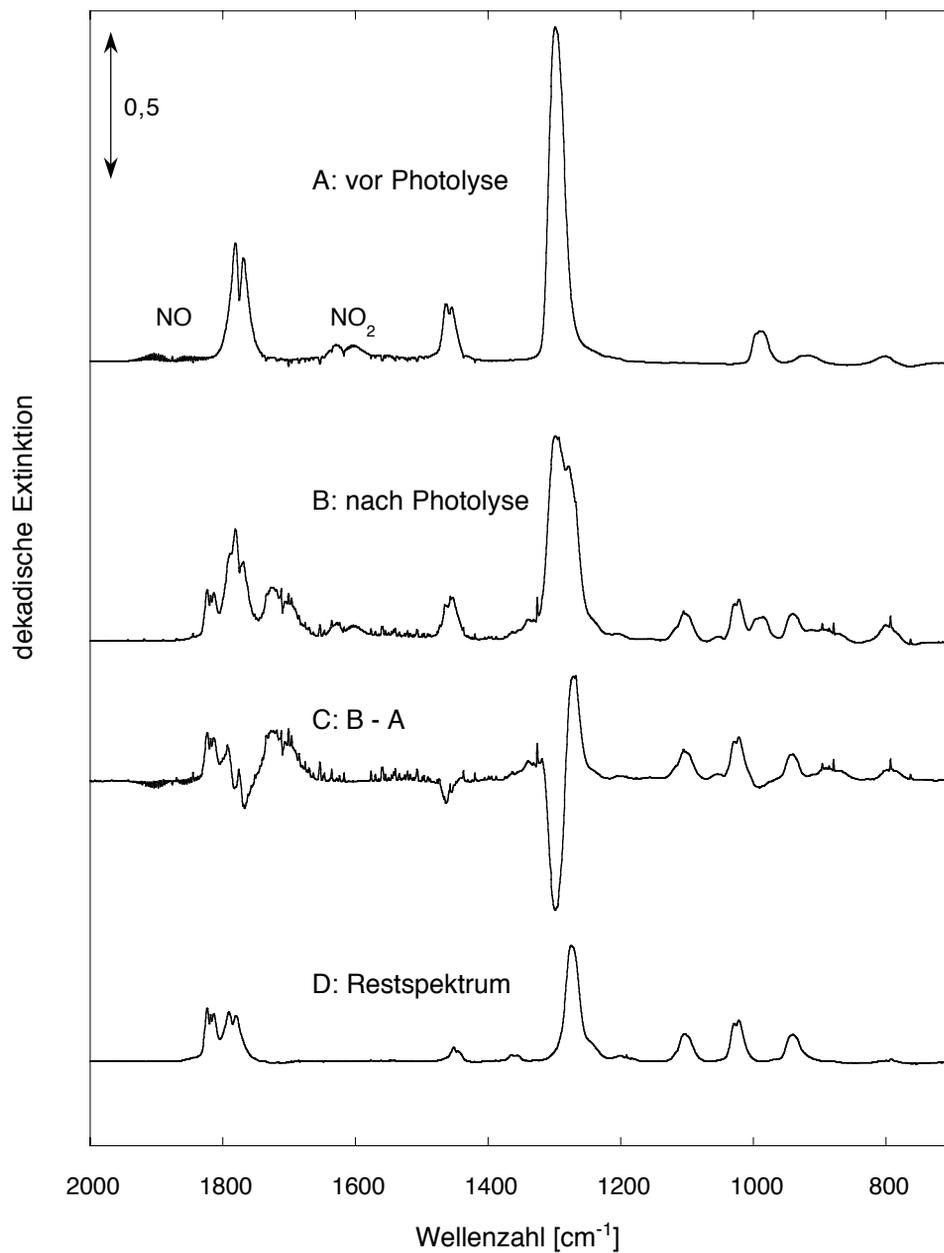


Abbildung 7.1: FTIR-Spektren einer Mischung von 0,49 ppm Dimethylcarbonat, 0,9 ppm Chlor, 0,3 ppm Stickstoffmonoxid und 200 mbar Sauerstoff in 970 mbar O_2/N_2 -Badgas bei 295 K (A) vor Photolyse und (B) nach 26 min Photolyse mit 16 Fluoreszenz-Lampen; (C) ist das Differenzspektrum B-A. Ebenfalls dargestellt ist (E) das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Reaktionsprodukte. Die verbleibenden Banden sind identisch mit dem von Bilde et al. [49] für die Reaktion von Dimethylcarbonat mit Chloratomen gefundenen Restspektrum und werden dem Methoxyformylcarbonat zugeordnet (siehe Text).

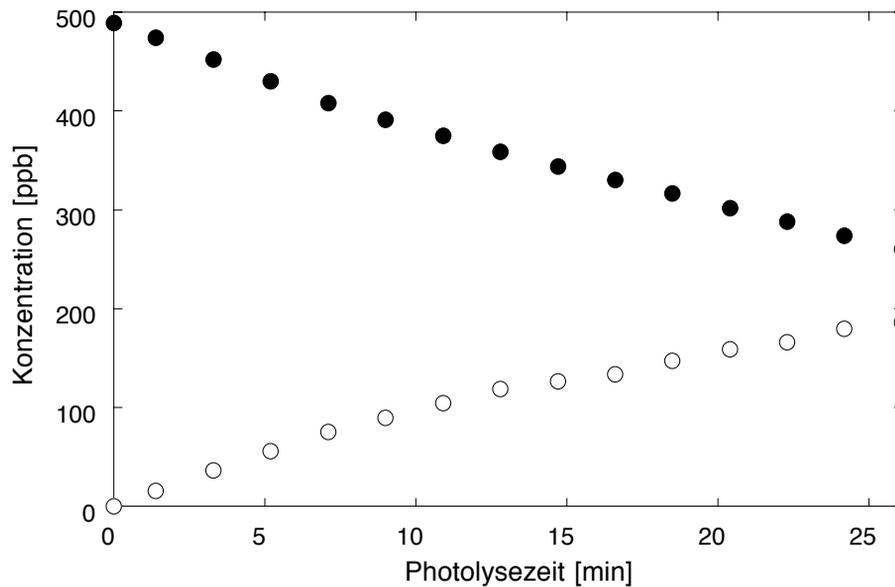


Abbildung 7.2: Konzentrations-Zeitprofile im System Dimethylcarbonat/Chlor: Dimethylcarbonat (●) und Methoxyformylcarbonat (○). Die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 7.1 beschrieben.

Tabelle 7.1:

Produktausbeuten bei der Gasphasenoxidation von Dimethylcarbonat im System Chlor/NO in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Bei nicht angegebenen Werten lag der Fehler der Bestimmung um ein Mehrfaches über der Ausbeute. MFC = Methoxyformylcarbonat, CO = Kohlenmonoxid.

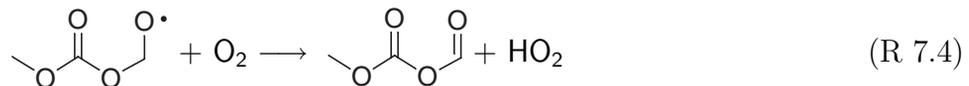
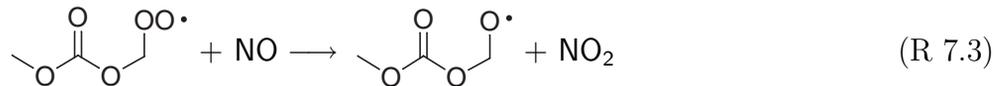
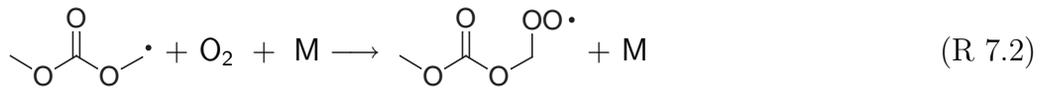
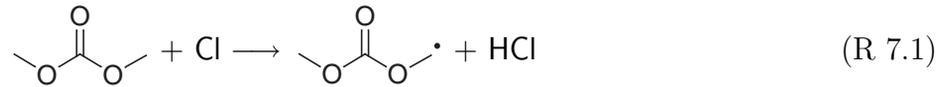
O ₂ (mbar)	Ausbeuten in mol%	
	MFC	CO
4,2 ± 0,5	23 ± 7	43 ± 23
12,9 ± 0,5	38 ± 10	37 ± 10
26,4 ± 0,5	28 ± 5	—
36,0 ± 0,5	62 ± 7	21 ± 3
47,7 ± 0,5	56 ± 11	15 ± 27
97,6 ± 0,5	74 ± 10	27 ± 12
195,2 ± 0,6	78 ± 16	10 ± 14
200,4 ± 0,6	91 ± 13	18 ± 4
353,1 ± 2,9	98 ± 15	11 ± 8
598,3 ± 3,0	91 ± 5	14 ± 4
791,7 ± 3,1	92 ± 18	17 ± 10

7.2 Diskussion

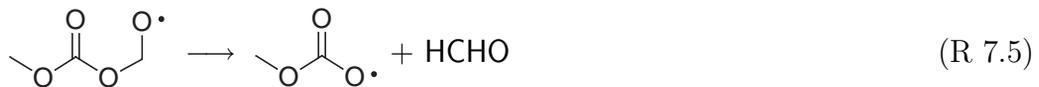
Für die Gasphasenoxidation von Dimethylcarbonat wurden zwei Produkte gefunden: Methoxyformylcarbonat und Kohlenmonoxid, wobei die Ausbeute für das erste Produkt bei mit fallendem Sauerstoffpartialdruck sinkt, während die für CO zunimmt.

Die Bildung des Hauptproduktes wird durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einer der Methylgruppen eingeleitet, (R 7.1). Das entstehende Alkylradikal addiert Sauerstoff, (R 7.2). Anschließende Reaktion mit Stickstoffmonoxid

führt zum Alkoxyradikal, (R 7.3), das nach weiterer H-Abstraktion das beobachtete Hauptprodukt ergibt, (R 7.4).



Als Nebenprodukt wird Kohlenmonoxid gefunden. Beim Zerfall des intermediären Alkoxyradikals wird zunächst Formaldehyd, dann Kohlendioxid abgespalten, (R 7.5)–(R 7.6). Das gebildete Methoxyradikal reagiert mit Sauerstoff wiederum zu Formaldehyd, (R 5.9).



Sowohl Kohlendioxid als auch Formaldehyd sind in den Produktspektren zwar nachweisbar, aufgrund der geringen Konzentrationen jedoch nicht quantifizierbar. Im Falle des Kohlendioxids ist dies auf die immer vorhandene variable Hintergrundkonzentration zurückzuführen; eine geringfügige Bildung kann nicht von den normalen Schwankungen unterschieden werden. Formaldehyd dagegen reagiert mit den vorhandenen Chloratomen weiter zu Kohlenmonoxid:

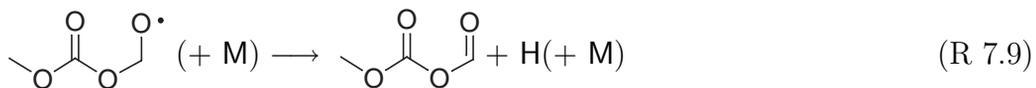


Da die Geschwindigkeitskonstante für die Sekundärreaktion (R 7.7) mit $7,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [69] um den Faktor 36 schneller ist als die von Dimethylcarbonat mit Chloratomen (Kapitel 3.2), ist die stationäre Konzentration von Formaldehyd im System sehr gering; es reagiert sofort nach der Bildung weiter zu Kohlenmonoxid. In synthetischer Luft bzw. bei Sauerstoffpartialdrücken über 200 mbar beträgt die CO-Ausbeute $(14 \pm 7) \text{ mol}\%$. Es zerfallen also 7% des Alkoxyradikals zu Formaldehyd und Kohlendioxid, während die verbleibenden 93% zu Methylformylcarbonat weiterreagieren.

Experimente bei variablem Sauerstoffpartialdruck

Die Produktverteilung erwies sich als stark abhängig von der Sauerstoffkonzentration. Bei einem konstantem Gesamtdruck von ca. 1000 mbar wurde der Sauerstoffpartialdruck im Bereich 4–800 mbar variiert. Die Ausbeute an Methylformylcarbonat sank dabei mit fallendem Sauerstoffpartialdruck, während die Ausbeute an Kohlenmonoxid gleichzeitig zunahm.

Der Verlauf der Sauerstoffabhängigkeit der Methylformylcarbonatausbeute in Abbildung 7.3 ähnelt der der Methoxymethylformiatausbeute bei der Gasphasenoxidation von Dimethoxymethan (Abbildung 5.3 auf Seite 45). Es sind demnach (Kapitel 5) mindestens drei Reaktionen des Alkoxyradikals notwendig: Eine Reaktion mit Beteiligung von Sauerstoff, (R 7.4), sowie eine Reaktion ohne Beteiligung von Sauerstoff, (R 7.9), wobei jeweils Methylformylcarbonat als Produkt gebildet wird, und schließlich eine Reaktion zu anderen Produkten, z. B. (R 7.5).



Aus der unvollständigen Kohlenstoffausbeute ergibt sich, daß der Zerfall des Alkoxyradikals, (R 7.5), die verminderte Ausbeute an Methylformylcarbonat bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken nicht vollständig erklärt; es muß weitere Verlustreaktionen geben. Einen Anhaltspunkt bieten die zusätzlichen Banden, die in den

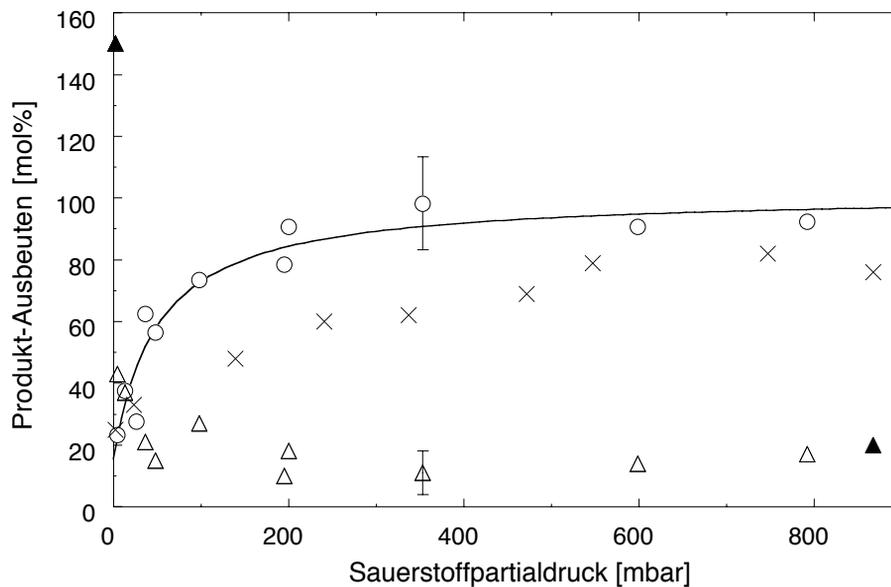


Abbildung 7.3: Auftragung der Produktausbeuten bei der Gasphasenoxidation von Dimethylcarbonat gegen den Sauerstoffpartialdruck. Methylformylcarbonat: diese Arbeit (O) und Bilde et al. [49] (×); die eingezeichnete Linie ist eine Anpassung nach Gleichung (7.1). Kohlenmonoxid: diese Arbeit (Δ) und Bilde et al. [49] (▲). Absolute Fehlerbalken sind exemplarisch dargestellt.

(R 7.10), selbst bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken nur von geringer Bedeutung. Letztere dominieren die Reaktion bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen.

Sowohl aus der graphischen Auftragung in Abbildung 7.3 als auch aus den Ergebnissen der Anpassung (Tabelle 7.2) ist ersichtlich, daß die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse nicht mit denen von Bilde et al. [49] übereinstimmen. In der letztgenannten Studie sind die Verlustreaktionen auch in synthetischer Luft noch dominierend, während sie in dieser Arbeit erst unterhalb 40 mbar Sauerstoff den Hauptreaktionskanal stellen. Bei 2,5 mbar Sauerstoffpartialdruck finden Bilde et al. [49] 25 mol% Methylformylcarbonat und 150 mol% Kohlenmonoxid. Demnach liegt das Verzweigungsverhältnis von H-Abstraktion, (R 7.4), und H-Abspaltung, (R 7.9), zu Zerfall, (R 7.5)–(R 7.8), bei 1:3 und erklärt den Dimethylcarbonat-Verlust vollständig.

Damit erhebt sich die Frage, warum der Zerfall des Alkoxyradikals bei Bilde et al. [49] schneller erfolgt als in dieser Arbeit beobachtet. In Frage kommen insbesondere heterogene Verluste an der Reaktorwand. Der von Bilde et al. benutzte Photoreaktor ist mit einem Volumen von 140 l wesentlich kleiner als der in dieser Arbeit verwendete (1080 l). Damit ist auch das Verhältnis von Oberfläche/Volumen größer und Wechselwirkungen zwischen der Gasphase und der Reaktorwandung gewinnen an Bedeutung. Ein weiterer Unterschied ist die Oberfläche selbst: Bilde et al. [49] benutzten einen Pyrex-Reaktor, während der 1080 l-Reaktor, der in dieser Arbeit verwendet wurde, aus Quarzglas gefertigt ist. Von Plagens [71] wurde beobachtet, daß Oberflächen aus Laborglas (Pyrex, Duran) den Zerfall von Wasserstoffperoxid in der Gasphase katalysieren, während solche aus Quarzglas sich nahezu inert verhalten.

Kapitel 8

Atmosphärischer Abbau von 1,3-Dioxolan

8.1 Produkte in Gegenwart von NO

Alle Experimente zur Produktanalyse der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan wurden im 1080l-Reaktor durchgeführt. Die Verbindung zeigt weder eine Dunkelreaktion im Reaktor noch Wandadsorption oder Photolyse mit den verwendeten Lampen. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt mit Methylnitrit/NO und Cl₂/NO. In beiden Systemen wurde zusätzlich der Sauerstoffgehalt des O₂/N₂-Badgases variiert. Außerdem wurde ein Experiment im europäischen Photoreaktor EUPHORE gemacht.

8.1.1 Ergebnisse

Als Produkte der radikalinitiierten Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan wurden Ethylencarbonat und Methylendiformiat beobachtet; Nitrate konnten nicht nachgewiesen werden. Die Sauerstoffabhängigkeit der Produktausbeuten wurde für beide Systeme untersucht: Bei einem konstantem Gesamtdruck von ca. 1000 mbar wurde der Sauerstoffpartialdruck im Bereich 6–800 mbar variiert. Die Ausbeute an Ethylencarbonat bleibt dabei konstant, während die Ausbeute an Methylendiformiat mit dem Sauerstoffpartialdruck sinkt (Tabelle 8.1). Für die EUPHORE-Experimente gilt das Gleiche wie in Kapitel 5 auf Seite 39 bezüglich der atmosphärischen Oxidation von Dimethoxymethan gesagte.

Ethylencarbonat, zeigte einen deutlichen Verlust durch Adsorption an die Reaktorwände von 0,01–0,04 min⁻¹ (Abbildung 8.2). Diese Wandrate k_W^{ETC} wurde nach jedem Experiment bestimmt, indem nach Ausschalten der Lampen weitere Spektren aufgenommen wurden. Die gemessenen Konzentrationen an Ethylencarbonat wurden dann nach Gleichung 2.4 auf Seite 18 korrigiert.

Typische FTIR-Spektren für die Reaktion von 1,3-Dioxolan mit Chloratomen in Gegenwart von Stickstoffmonoxid sind in Abbildung 8.1 dargestellt; Abbildung 8.2

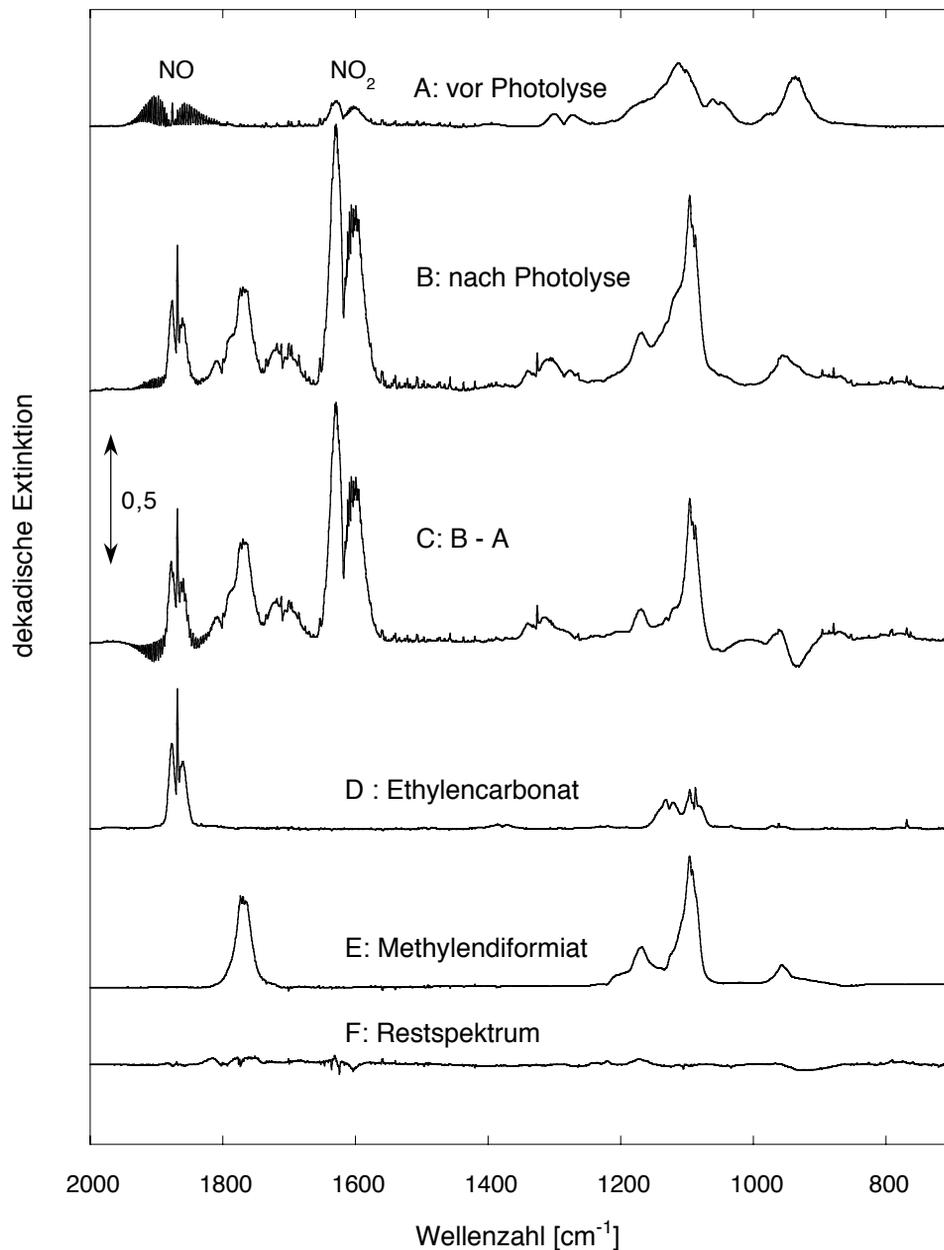


Abbildung 8.1: FTIR-Spektren einer Mischung von 1,15 ppm 1,3-Dioxolan, 0,9 ppm Chlor, 2,8 ppm Stickstoffmonoxid und 100 mbar Sauerstoff in 1000 mbar O_2/N_2 -Badgas bei 299 K (A) vor Photolyse und (B) nach 7 min Photolyse mit 32 Fluoreszenz-Lampen; (C) ist das Differenzspektrum B-A. Ebenfalls dargestellt sind die verwendeten Referenzspektren für (D) Ethylencarbonat und (E) Methyldiformiat sowie (F) das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Reaktionsprodukte.

zeigt die Konzentrations-Zeitprofile für 1,3-Dioxolan und die Primärprodukte. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle B.4 auf Seite 101 aufgeführt.

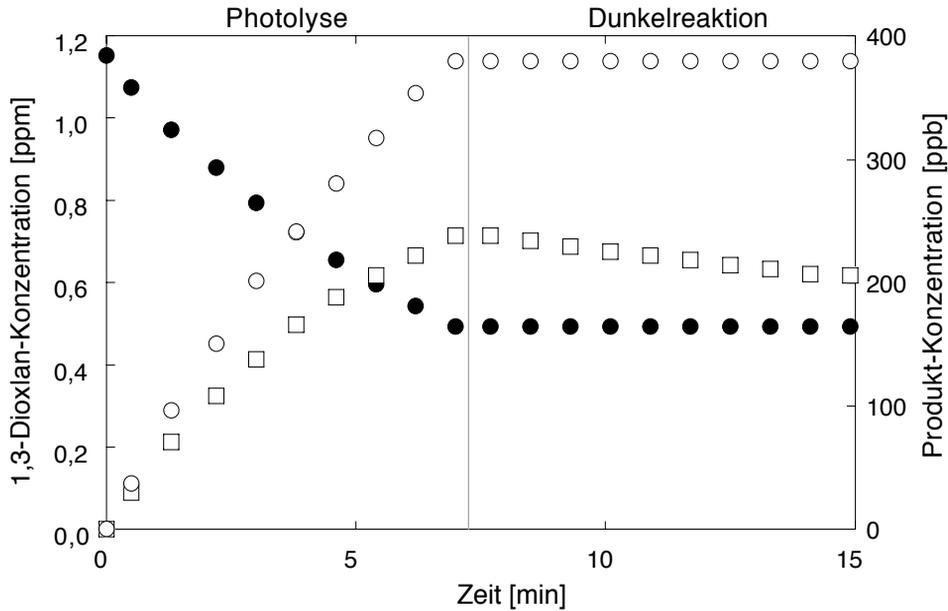


Abbildung 8.2: Konzentrations-Zeitprofile im System 1,3-Dioxolan/Chlor: 1,3-Dioxolan (●), Methyldiformiat (○) und Ethylencarbonat (□). Die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 8.1 beschrieben.

Tabelle 8.1: Produktausbeuten bei der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Ebenfalls angegeben sind die für jedes Experiment gemessenen Wandraten für Ethylencarbonat k_W^{ETC} . Deren zufällige Variation ist nur scheinbar: im Verlauf eines Meßtages nahm die Wandrate von Experiment zu Experiment ab, da die Oberflächen zunehmend gesättigt waren. ETC = Ethylencarbonat, MDF = Methyldiformiat.

System	O ₂ (mbar)	k_W^{ETC} (10 ⁻² min ⁻¹)	Ausbeuten in mol%		% C
			ETC	MDF	
<i>MeONO/NO</i>	5,6 ± 0,3	3,4	42,8 ± 4,3	36,8 ± 2,5	80 ± 5
	10,0 ± 0,3	0,9	42,5 ± 4,5	40,4 ± 7,2	83 ± 9
	20,5 ± 0,3	0,9	45,0 ± 5,4	42,3 ± 4,6	87 ± 7
	50,7 ± 0,3	1,2	48,2 ± 4,7	45,8 ± 4,9	94 ± 7
	98,4 ± 0,4	1,1	45,5 ± 6,2	48,9 ± 6,7	94 ± 9
	206,5 ± 0,5	2,4	53,2 ± 4,7	52,7 ± 7,4	106 ± 9
	499,3 ± 2,2	1,1	47,0 ± 4,3	50,3 ± 5,6	97 ± 7
	793,7 ± 4,5	2,1	50,9 ± 2,6	52,5 ± 5,8	103 ± 6
<i>Cl₂/NO</i>	5,8 ± 0,3	3,5	41,0 ± 3,7	47,0 ± 4,0	88 ± 6
	12,5 ± 0,3	3,4	40,9 ± 2,6	49,6 ± 4,2	90 ± 5
	25,3 ± 0,3	3,0	41,1 ± 2,8	54,3 ± 4,6	95 ± 6
	50,6 ± 0,3	3,4	41,1 ± 2,6	53,0 ± 4,5	94 ± 5
	99,9 ± 0,4	3,7	41,6 ± 2,7	56,9 ± 4,8	98 ± 6
	205,1 ± 0,5	3,9	45,3 ± 3,4	56,7 ± 4,8	102 ± 6

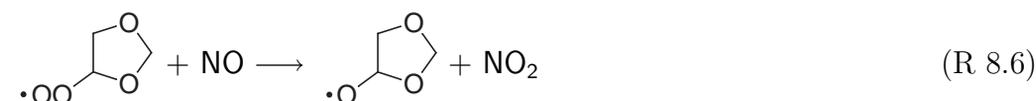
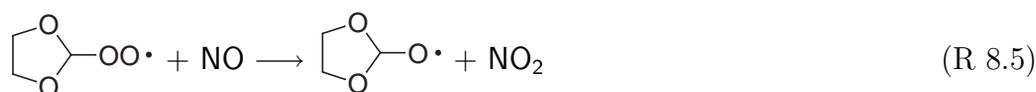
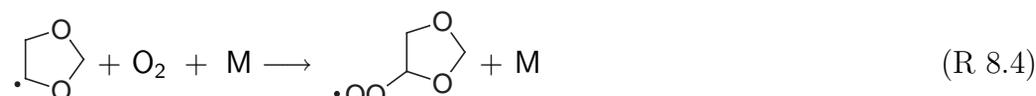
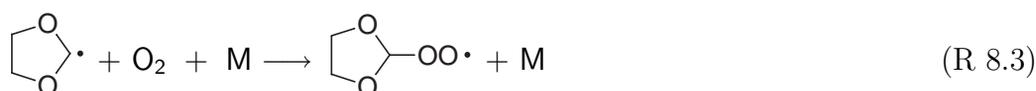
8.1.2 Diskussion

Für die Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan wurden zwei Produkte gefunden: Ethylencarbonat und Methylendiformiat, wobei die Ausbeute für Letzteres bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken sinkt.

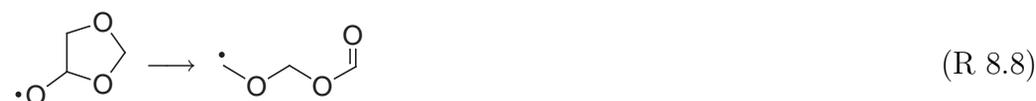
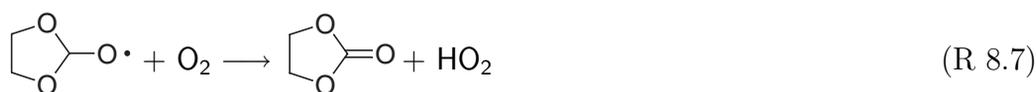
Die Bildung der Hauptprodukte wird durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms eingeleitet, wobei zwei verschiedene Radikale gebildet werden:

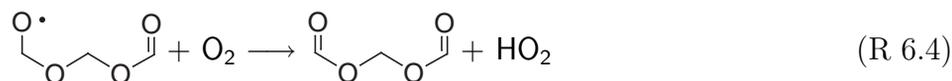
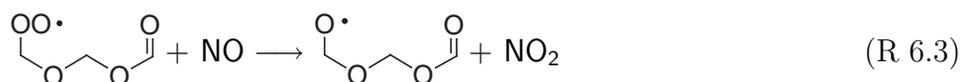
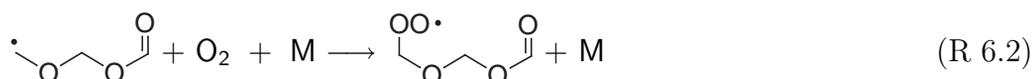


Die entstehenden Alkylradikale addieren Sauerstoff, (R 8.3)–(R 8.4); die anschließende Reaktion mit Stickstoffmonoxid führt zu Alkoxyradikalen, (R 8.5)–(R 8.6).



Erneute Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch molekularen Sauerstoff führt direkt zu Ethylencarbonat, (R 8.7). Das zweite Alkoxyradikal erfährt zunächst eine Ringöffnung unter C-C-Bindungsspaltung, (R 8.8), um dann zum Methylendiformiat weiterzureagieren, (R 6.2)–(R 6.4).





Experimente bei ≥ 200 mbar Sauerstoff

Tabelle 8.2 zeigt die gefundenen Produktausbeuten für die Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan als Mittelwerte der in Tabelle 8.1 aufgelisteten Ergebnisse. Für Ethylencarbonat wurde jeweils über alle Experimente gemittelt, für Methylendiformiat wurden nur Experimente bei ≥ 200 mbar Sauerstoffpartialdruck einbezogen.

Tabelle 8.2:
Produktausbeuten in mol% bei der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan. Erläuterungen im Text.

System	MeONO/NO	Cl ₂ /NO
Methylendiformiat	51,8 ± 2,7	56,7 ± 4,8
Ethylencarbonat	46,9 ± 7,6	41,8 ± 3,5
C-Ausbeute (% C)	99 ± 8	99 ± 6

Im Rahmen der Fehler sind die Produktausbeuten zwar unabhängig vom Radikal, das die Oxidation durch H-Abstraktion einleitet. Dennoch läßt sich ein systematischer Unterschied zwischen OH- und Cl-initiierten Reaktionen erkennen: Mit Chlor als angreifendem Radikal wird mehr Methylendiformiat und weniger Ethylencarbonat gebildet. Dies läßt sich damit erklären, daß das Verzweungsverhältnis für die H-Abstraktion von der Methylen- bzw. der Ethylenbrücke von der Art des angreifenden Radikals abhängt. Chloratome abstrahieren eher ein Wasserstoffatom der C₂H₄-Brücke als OH-Radikale. Dies stimmt mit der generellen Tendenz überein, daß Chloratome reaktiver und damit unselektiver sind als Hydroxylradikale.

Experimente bei variablem Sauerstoffpartialdruck

Für eines der beobachteten Produkte, Ethylencarbonat, ist die Ausbeute unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Dies bestätigt den weiter oben aufgestellten Bildungsmechanismus.

Die Bildung von Methylendiformiat erwies sich dagegen als sauerstoffabhängig; unterhalb von etwa 200 mbar O₂ sinkt die Ausbeute mit fallendem Sauerstoffpartialdruck. In einer veröffentlichten Studie zu 1,3-Dioxolan [32] wurde dagegen im Bereich von 60–800 mbar Sauerstoffpartialdruck keine Änderung der Methylendiformiatausbeute gefunden (Abbildung 8.3).

Diese Sauerstoffabhängigkeit der Methylendiformiatausbeute deutet darauf hin, daß der Bildungsmechanismus komplexer sein muß als zuvor dargelegt. Es ist naheliegend, einen ähnlichen Mechanismus wie bei der Bildung von Methoxymethylformiat aus Dimethoxymethan (Kapitel 5.1.2 auf Seite 45 ff.) anzunehmen. Demnach

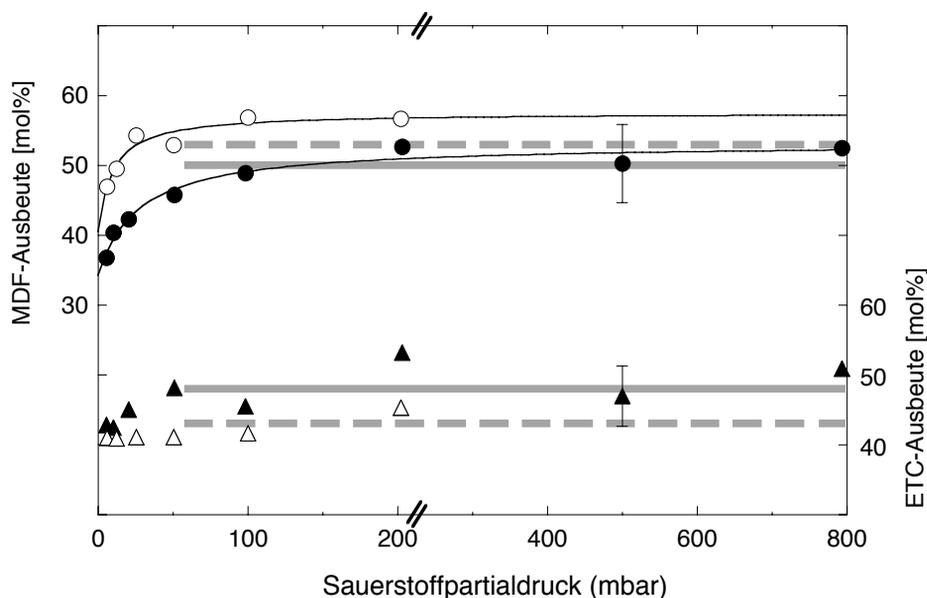
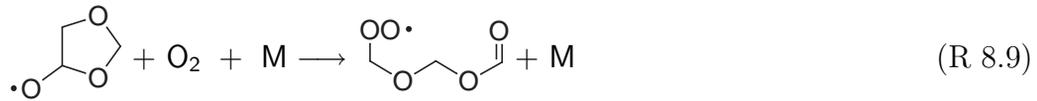


Abbildung 8.3: Auftragung der Produktausbeuten bei der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan gegen den Sauerstoffpartialdruck. Die Abszisse ist oberhalb von 200 mbar um den Faktor 2 gestaucht.

Methyldiformiat (MDF): System Methylnitrit/NO (●) und Cl_2/NO (○), die eingezeichneten dünnen Linien sind Anpassungen nach Gleichung (8.1); Ethylencarbonat (ETC): System Methylnitrit/NO (▲) und Cl_2/NO (△). Absolute Fehlerbalken sind exemplarisch dargestellt. Die breiten grauen Linien geben die veröffentlichten Produktausbeuten [32] für 60–800 mbar O_2 für die Systeme Methylnitrit/NO (durchgezogene Linie) und Cl_2/NO (durchbrochene Linie) wider.

hat das lineare Alkoxyradikal drei Reaktionsmöglichkeiten, die zusammen die beobachtete Sauerstoffabhängigkeit der Methyldiformiatausbeute erklären. Bei der Gasphasenoxidation von Methoxymethylformiat (Kapitel 6 auf Seite 55 ff.) wird jedoch das gleiche lineare Alkoxyradikal gebildet wie bei der 1,3-Dioxolanoxidation, ohne daß die Methyldiformiatausbeute mit dem Sauerstoffpartialdruck sinkt. Dieses Radikal reagiert demnach quantitativ mit Sauerstoff zu Methyldiformiat. Bei der Methyldiformiat-Bildung aus 1,3-Dioxolan muß die Sauerstoffabhängigkeit der Ausbeute daher auf eine anderes Intermediat zurückzuführen sein, daß im Mechanismus eher auftritt. Wie zuvor dargelegt (Kapitel 5.1.2 auf Seite 45 ff.) kann das relevante Intermediat nur ein Alkoxyradikal sein. Da das offenkettige nicht in Frage kommt, bleibt nur das vorausgehende cyclische Alkoxyradikal als Ansatzpunkt. Um die beobachtete Sauerstoffabhängigkeit zu erklären, werden drei Reaktionen benötigt (vgl. Kapitel 5 auf Seite 45 ff.): Eine, die mit Sauerstoff zu Methyldiformiat führt, eine, die zu anderen Produkten führt und eine, die ohne Sauerstoff Methyldiformiat ergibt. Für Erstere ist eine Sauerstoffaddition an den Ring bei simultaner Ringöffnung denkbar, (R 8.9), Letztere entspricht der spontanen Ringöffnung, (R 8.8).



Unter Berücksichtigung der Reaktionen (R 8.9), (R 8.8) und (R 8.10) erhält man für die Abhängigkeit der Methyldiformiatausbeute Y_{MDF} vom Sauerstoffpartialdruck folgenden Ausdruck:

$$Y_{\text{MDF}} = Y_{4-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2} \cdot \left(\frac{\frac{k_{\text{R}8.9}}{k_{\text{R}8.8}} \cdot [\text{O}_2] + 1}{\frac{k_{\text{R}8.9}}{k_{\text{R}8.8}} \cdot [\text{O}_2] + 1 + \frac{k_{\text{R}8.10}}{k_{\text{R}8.8}}} \right). \quad (8.1)$$

Dabei ist $Y_{4-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2}$ die Ausbeute des cyclischen 4-Alkyldradikals. Gleichung 8.1 ist identisch mit der entsprechenden in Kapitel 5 auf Seite 46 für Methoxymethylformiat abgeleiteten Beziehung und wurde an die experimentellen Daten angepaßt (Tabelle 8.3 und Abbildung 8.3), wobei drei Parameter gleichzeitig variiert wurden: $k_{\text{R}8.9}/k_{\text{R}8.8}$, $k_{\text{R}8.10}/k_{\text{R}8.8}$ und $Y_{4-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Die Natur des Radikals, das die Oxidation einleitet (OH oder Cl), hat Auswirkungen auf die Ausbeute des cyclischen 4-Alkyldradikals $Y_{4-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2}$. Grund dafür ist das unterschiedliche Verzweigungsverhältnis für die primäre H-Abstraktion vom 1,3-Dioxolan. Die Weiterreaktionen des cyclischen 4-Alkyldradikals werden dagegen nicht beeinflusst: Der Anteil der drei Reaktionskanäle an der Gesamtreaktion ändert sich nicht signifikant. In Abbildung 8.3 wird dies darin ersichtlich, daß die Anpassung der Methyldiformiatausbeuten für die Cl-Reaktion gegenüber der für OH-Reaktion vertikal verschoben, die Krümmung der Kurven aber nahezu identisch ist.

Die Addition von Sauerstoff bei simultaner Ringöffnung (R 8.9) ist unter atmosphärischen Bedingungen der einzig relevante Reaktionskanal. Die spontane Ringöffnung ohne Sauerstoff (R 8.8) ist nur bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken von

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Anpassung der Methyldiformiatausbeute nach Gleichung (8.1).

System	MeONO/NO	Cl ₂ /NO
<i>Parameter der Anpassung</i>		
$Y_{4-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2}$	$52,7 \pm 1,0$	$57,5 \pm 1,6$
$k_{\text{R}8.9}/k_{\text{R}8.8}$ (mbar ⁻¹)	$0,06 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,19$
$k_{\text{R}8.10}/k_{\text{R}8.8}$	$0,56 \pm 0,11$	$0,42 \pm 0,26$
<i>Anteil an der Gesamtreaktion in %</i>		
$k_{\text{R}8.9} \cdot 200 \text{ mbar O}_2$	89	96
$k_{\text{R}8.8}$	7	3
$k_{\text{R}8.10}$	4	1

Bedeutung, was der oberen Troposphäre entspricht. Da die troposphärische Lebensdauer von 1,3-Dioxolan jedoch weniger als einen Tag beträgt, wird die Verbindung unter normalen Wetterverhältnissen nicht in diese Höhen gelangen.

Mit der Methylendiformiatausbeute, d. h. dem Sauerstoffpartialdruck, sinkt die Gesamtkohlenstoffausbeute. Allerdings bieten die FTIR-Spektren keinen Anhaltspunkt für den Verbleib des fehlenden Kohlenstoffs. Dem aufgestellten Mechanismus zufolge bildet das intermediäre Alkoxyradikal neben Methylendiformiat auch noch andere Produkte (R 8.10). Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Abstraktion des Methin-Wasserstoffatoms unter Bildung von 4-Oxo-1,3-dioxolan. Da die Substanz jedoch nicht verfügbar ist, konnte kein Referenzspektrum aufgenommen werden, um dies zu überprüfen. Diese Reaktion gewinnt mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck an Bedeutung. In den Restspektren sollten daher die entsprechenden IR-Banden auftauchen, wofür sich jedoch kein Anhaltspunkt findet. Unabhängig von der Kohlenstoffausbeute sind die Restspektren bei gleichem 1,3-Dioxolanumsatz qualitativ wie quantitativ identisch. Bei dem EUPHORE-Experiment war ein Partikelzähler an die Kammer angeschlossen. Da jedoch keine Partikelbildung beobachtet wurde, kommt die Bildung von Aerosolen als Senke nicht in Frage.

8.2 Produkte in Gegenwart von NO_2

8.2.1 Ergebnisse

Die Bildung von Peroxynitrat bei der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan wurde im 480l-Reaktor untersucht, wie in Kapitel 2.2.5 auf Seite 18 dargestellt. Das Restspektrum nach Abzug aller identifizierten Produkte (Abbildung 8.4) enthält u. a. Banden bei 1726, 1298 und 790 cm^{-1} , die typisch sind für Peroxynitrate [44, 45]. Während 25 min im Dunkeln nehmen diese Banden um ca. 65% ab, dagegen verschwinden sie noch während der NO-Zugabe innerhalb von weniger als 1 min völlig. Parallel dazu steigen die Konzentrationen der Oxidationsprodukte von 1,3-Dioxolan an.

8.2.2 Diskussion

Bei der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan in Gegenwart von Stickstoffdioxid werden neben Methylendiformiat und Ethylencarbonat auch Peroxynitrate gebildet. Dabei muß es sich um mehr als ein Peroxynitrat handeln, da der Zerfall zur Bildung der beiden genannten Produkte führt. Außerdem kann es sich nicht um Acylperoxynitrate handeln, da keine Absorption oberhalb von 1800 cm^{-1} beobachtet wird. In diesem Bereich absorbiert die Carbonylfunktion von Acylperoxynitrat.

Bei der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan werden drei Peroxyradikale gebildet, (R 8.3), (R 8.4) und (R 6.2) bzw. (R 8.9). Somit können auch drei Peroxynitrate entstehen:

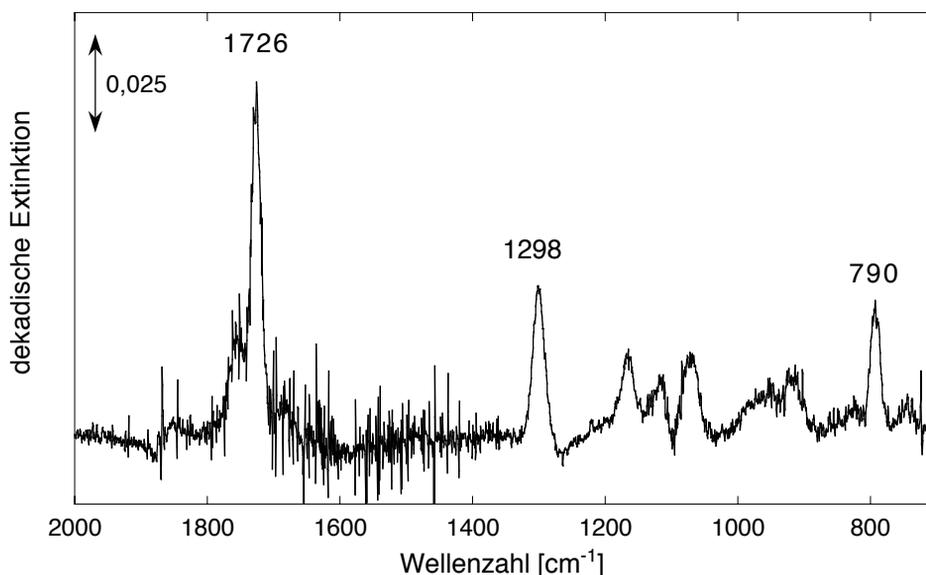
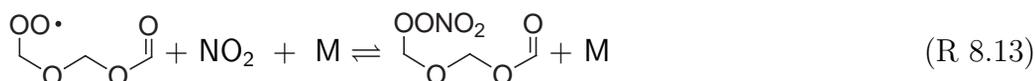
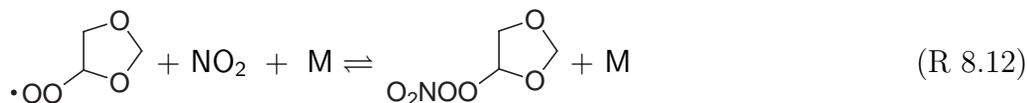


Abbildung 8.4: Restspektrum der Reaktion von 16,8 ppm 1,3-Dioxolan, 2,1 ppm Chlor, 3,0 ppm NO_2 und 3,5 mbar Sauerstoff in 1020 mbar O_2/N_2 -Badgas bei 297 K nach 15 min Photolyse mit 32 Fluoreszenz-Lampen.



Die beim Zerfall der Peroxynitrate zurückgebildeten Peroxylradikale reagieren weiter zu den schon bekannten Produkten (s. Abschnitt 8.1.2). Der Abbau der Peroxynitrate in Gegenwart von Stickstoffmonoxid erfolgt sehr schnell. Die Gleichgewichte (R 8.11)–(R 8.13) liegen demnach weit auf der linken Seite; die Peroxynitrate sind thermisch sehr instabil. Damit steht in Einklang, daß die den Peroxynitraten zugeordneten Banden in den Produktanalysen aus Kapitel 8.1 nur dann beobachtet wurden, wenn alles NO umgesetzt war. Für die atmosphärische Relevanz dieser Peroxynitrate gilt das Gleiche wie in Kapitel 5.3.2 auf Seite 53 bereits für die Peroxynitrate aus dem atmosphärischen Abbau von Dimethoxymethan erläutert.

Kapitel 9

Atmosphärischer Abbau von 1,3,5-Trioxan

9.1 Produkte in Gegenwart von NO

Alle Experimente zur Produktanalyse der Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan wurden im 405 l-Reaktor durchgeführt. Die Verbindung zeigt weder eine Dunkelreaktion im Reaktor noch Photolyse mit den verwendeten Lampen. Die Wandrate beträgt ca. 3%/h und ist damit vernachlässigbar. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt mit Methylnitrit/NO und Chlor/NO. In beiden Systemen wurde zusätzlich der Sauerstoffgehalt des O₂/N₂-Badgases variiert.

9.1.1 Ergebnisse

Als Produkt der radikalinitiierten Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan wurde einzig Methyldiformiat beobachtet; Nitrate konnten nicht nachgewiesen werden. Die Sauerstoffabhängigkeit der Produktausbeute wurde für beide Systeme untersucht: Bei einem konstanten Gesamtdruck von ca. 1000 mbar wurde der Sauerstoffpartialdruck im Bereich 3–900 mbar variiert. Die Ausbeute an Methyldiformiat bleibt dabei im System Methylnitrit/NO konstant, während sie im System Chlor/NO mit dem Sauerstoffpartialdruck sinkt (Tabelle 9.1).

Typische FTIR-Spektren für die Reaktion von 1,3,5-Trioxan mit Chloratomen in Gegenwart von Stickstoffmonoxid sind in Abbildung 9.1 dargestellt; Abbildung 9.2 zeigt die Konzentrations-Zeitprofile für 1,3,5-Trioxan und Methyldiformiat. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle B.5 auf Seite 102 aufgeführt.

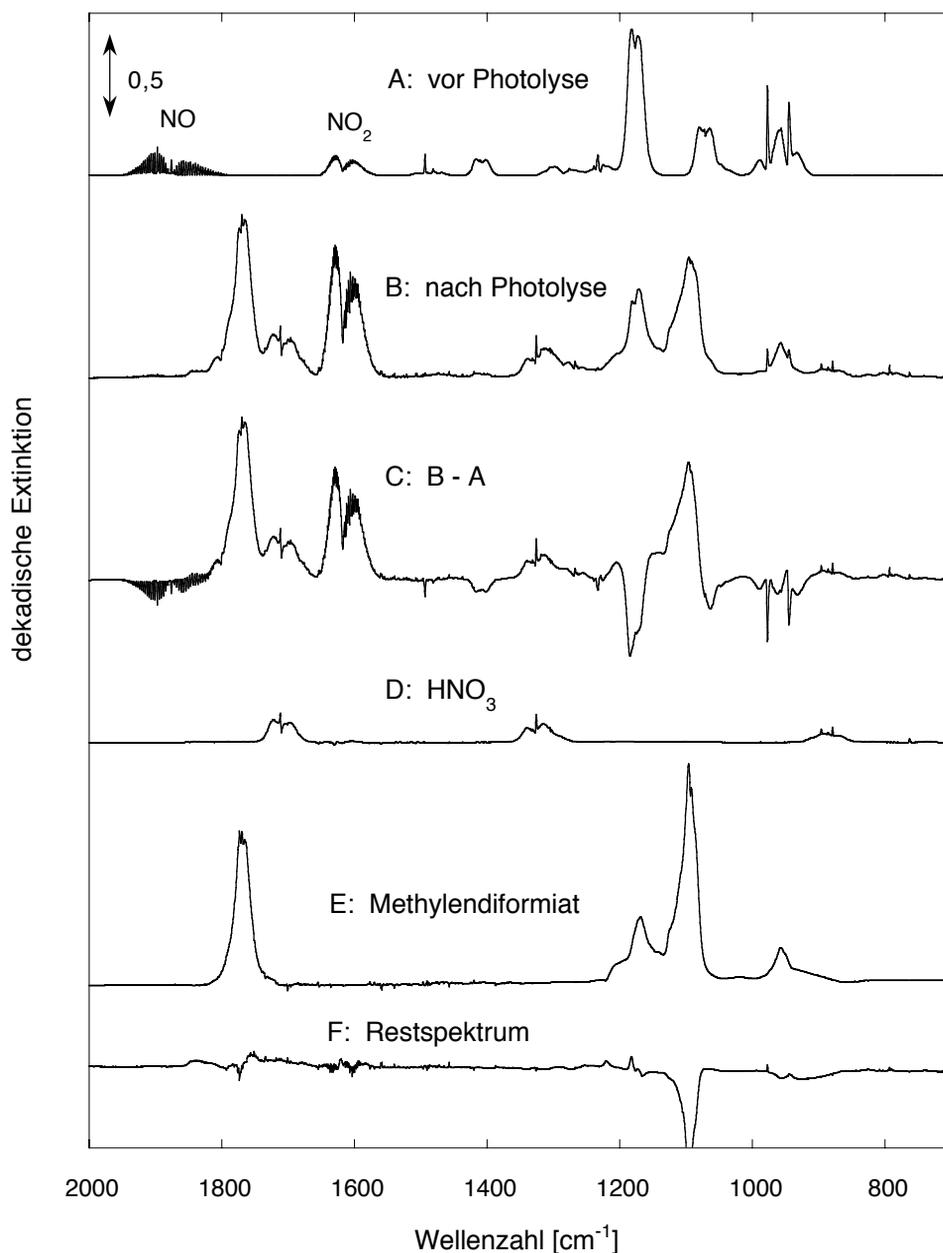


Abbildung 9.1: FTIR-Spektren einer Mischung von 13,4 ppm 1,3,5-Trioxan, 12 ppm Chlor, 25 ppm Stickstoffmonoxid und 202 mbar Sauerstoff in 995 mbar O_2/N_2 -Badgas bei 300 K (A) vor Photolyse und (B) nach 15 min Photolyse mit 18 Fluoreszenz-Lampen; (C) ist das Differenzspektrum B-A. Ebenfalls dargestellt sind die verwendeten Referenzspektren für (D) Salpetersäure und (E) Methylendiformiat sowie (F) das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Reaktionsprodukte. Die negative Absorption in (F) bei ca. 1100 cm^{-1} ist darauf zurückzuführen, daß das bei der Spektrensubtraktion verwendete Referenzspektrum von Methylendiformiat an einem anderen Spektrometer aufgenommen wurde. FTIR-Spektren, die am 405 I-Reaktor aufgenommen werden, zeigen aufgrund eines Fehlers im Aufbau des Spektrometers bei kleinen Wellenzahlen zu geringe Absorptionen. Die Subtraktion erfolgte daher oberhalb ca. 1500 cm^{-1} , wo dieses Problem vernachlässigbar ist.

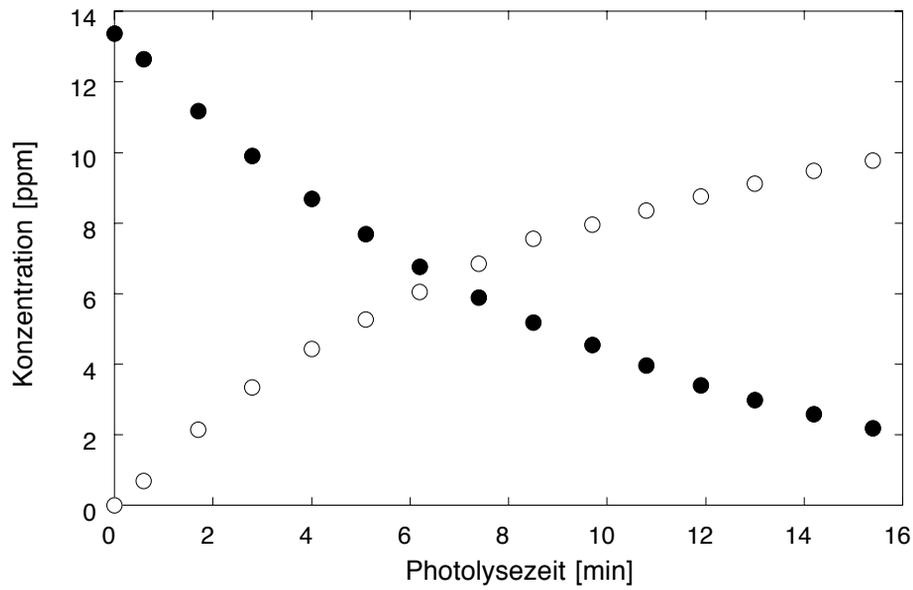


Abbildung 9.2: Konzentrations-Zeitprofile im System 1,3,5-Trioxan/Chlor/NO: 1,3,5-Trioxan (●) und Methylendiformiat (○). Die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 9.1 beschrieben.

Tabelle 9.1: Methylendiformiatausbeuten bei der Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Da Methylendiformiat das einzige beobachtete Produkt ist, ist die Ausbeute identisch mit der Kohlenstoffausbeute.

<i>MeONO/NO</i>		<i>Cl₂/NO</i>	
O ₂ (mbar)	Ausbeute (mol%)	O ₂ (mbar)	Ausbeute (mol%)
7,1 ± 0,6	100 ± 15	2,8 ± 0,3	77 ± 7
13,5 ± 0,6	104 ± 14	21,9 ± 0,3	86 ± 7
18,9 ± 0,6	98 ± 13	40,9 ± 0,4	89 ± 7
27,2 ± 0,6	97 ± 10	56,8 ± 0,4	92 ± 8
81,2 ± 0,6	104 ± 4	76,8 ± 0,6	94 ± 8
136,0 ± 0,6	100 ± 7	97,5 ± 0,7	96 ± 7
205,7 ± 1,0	99 ± 10	115,7 ± 0,8	99 ± 8
470,6 ± 2,7	100 ± 7	135,2 ± 1,0	100 ± 7
681,3 ± 2,7	103 ± 6	202,4 ± 1,4	98 ± 6
900,0 ± 2,7	103 ± 6	577,8 ± 5,1	101 ± 9

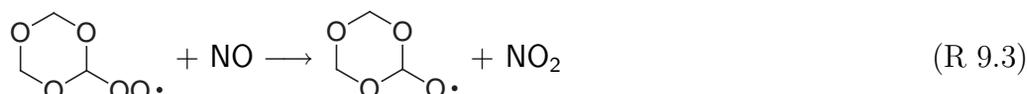
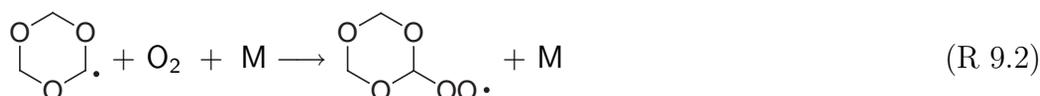
9.1.2 Diskussion

Für die Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan wurde nur Methylenformiat als Produkt gefunden, wobei die Ausbeute im System Chlor/NO bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken sinkt.

Die Bildung von Methylenformiat wird initiiert durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Da alle drei Methylengruppen äquivalent sind, gibt es dafür nur eine Möglichkeit:

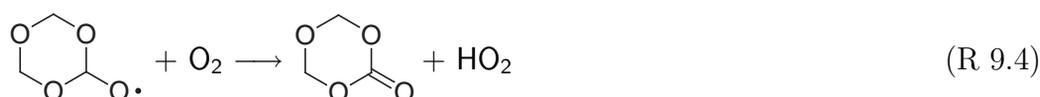


Das entstehende Alkylradikal addiert Sauerstoff, (R 9.2); anschließende Reaktion mit Stickstoffmonoxid führt zum entsprechenden Alkoxyradikal, (R 9.3).



Dieses cyclische Alkoxyradikal erfährt einen C-O-Bindungsbruch, was ungewöhnlich ist, da sonst in dieser Arbeit nur eine C-C-Bindungsspaltung beobachtet wurde (Kapitel 8). In Fällen, wo nur eine C-O-Bindungsspaltung möglich war, fand diese nicht statt, und das Alkoxyradikal reagierte auf andere Weise weiter, in der Regel mit Sauerstoff unter H-Abstraktion und Bildung einer Carbonylverbindung.

Das cyclische Alkoxyradikal der 1,3,5-Trioxanoxidation verhält sich jedoch anders. Für eine cyclische Carbonylverbindung, wie sie bei der Reaktion mit Sauerstoff, (R 9.4), zu erwarten ist, sind in den FTIR-Spektren keine Anhaltspunkte zu erkennen. Es muß also eine Ringspaltung erfolgen, um das offenkettige Produkt zu erhalten, (R 9.5).



Wie aus Tabelle 9.1 ersichtlich, läuft diese Reaktion quantitativ ab: Methylenformiat wird mit 100% Ausbeute gebildet. Eine Ausnahme bilden Experimente im System mit Chlor/NO; hier sinkt die Methylenformiatausbeute bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken.

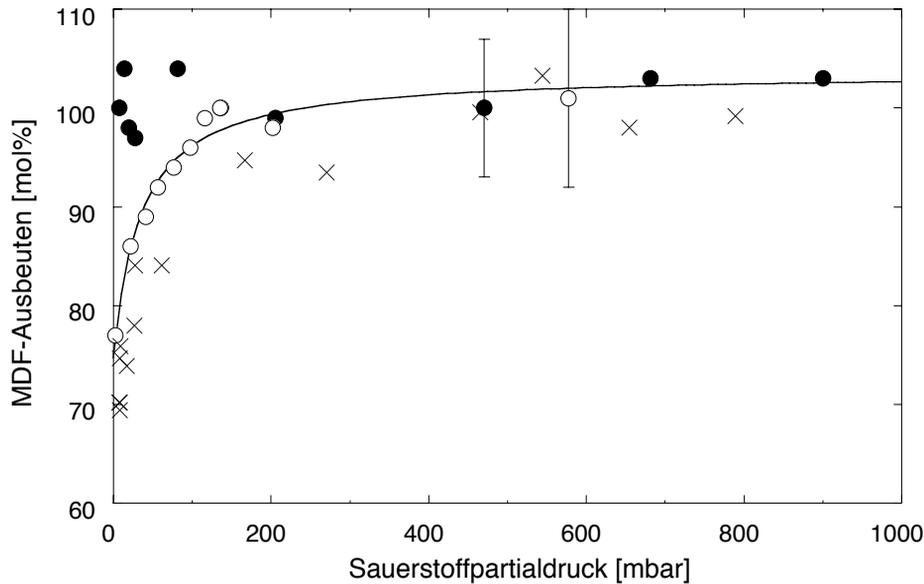
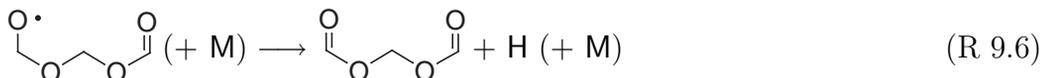
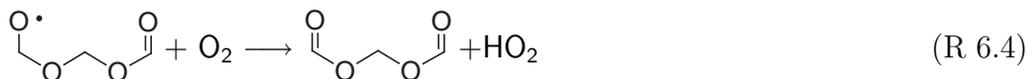


Abbildung 9.3: Auftragung der Methylendiformiat (MDF)-Ausbeute bei der Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan gegen den Sauerstoffpartialdruck. System Methylnitrit/NO (●) und Chlor/NO (○) sowie Werte von Platz et al. [48] (×); die eingezeichnete Linie ist die Anpassung nach Gleichung (9.1). Absolute Fehlerbalken sind exemplarisch dargestellt.

Experimente bei variablem Sauerstoffpartialdruck

Bei Experimenten im System Chlor/NO sinkt die Methylendiformiat- ausbeute bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Platz et al. [48] überein (Abbildung 9.3).

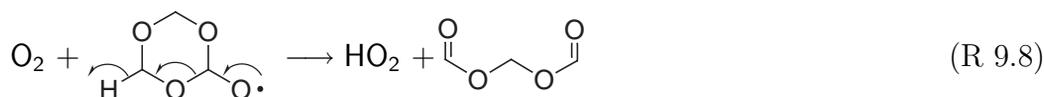
Nach den vorhergehenden Untersuchungen am Dimethoxymethan (Kapitel 5) ist es zunächst naheliegend, einen analogen Mechanismus für die Bildung des Methylendiformiats anzunehmen, so wie es Platz et al. [48] gemacht haben. Demzufolge hat das bei der Ringspaltung gebildete Alkoxyradikal drei Reaktionsmöglichkeiten: Die Reaktion mit Sauerstoff, (R 6.4), spontane bzw. stoßinduzierte Abspaltung eines Wasserstoffatoms, (R 9.6), oder andere Reaktionen, (R 9.7), die nicht zu Methylendiformiat führen.



Es gibt jedoch zwei Beobachtungen, die diesem Mechanismus widersprechen:

- Das bei der Gasphasenoxidation von Methoxymethylformiat (Kapitel 6 auf Seite 55 ff.) intermediär gebildete Alkoxyradikal ist identisch mit dem aus den Reaktionen (R 6.4), (R 9.6) und (R 9.7); dort wird jedoch keine Sauerstoffabhängigkeit der Produktausbeute beobachtet. Bei der Cl-initiierten Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan muß die beobachtete Sauerstoffabhängigkeit der Methylendiformiatausbeute also durch einen vorhergehenden Reaktionsschritt verursacht werden.
- Im System Methylnitrit/NO wird keine Sauerstoffabhängigkeit der Produktausbeute gefunden. Es muß also eine Reaktion geben, die nur im Chlorsystem, nicht jedoch im Methylnitrit-System abläuft, und die bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck die Methylendiformiatausbeute verringert.

Das für die Sauerstoffabhängigkeit entscheidende Intermediat ist wahrscheinlich das cyclische Alkoxyradikal. Die bisher diskutierten Reaktionsmöglichkeiten können die beobachtete Sauerstoffabhängigkeit jedoch nicht erklären, dafür sind wiederum drei Reaktionen nötig (Kapitel 5.1.2 auf Seite 45 ff.) Die spontane Ringöffnung (R 9.5) ist dabei die Reaktion, die ohne Sauerstoff (im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt) zum Methylendiformiat führt. Als weiterer Reaktionskanal ist denkbar, daß Sauerstoff nicht das Wasserstoffatom der Methingruppe abstrahiert, sondern eines der vier Methylen-H-Atome. Simultaner C-O-Bindungsbruch ergibt dann direkt das Endprodukt, (R 9.8). Dies entspräche der Reaktion, die unter direkter Beteiligung von Sauerstoff zum beobachteten Produkt führt.



Schließlich ist zur Erklärung der Produkte noch eine Reaktion nötig, die nur im Chlorsystem, nicht jedoch im Methylnitrit-System abläuft, und dabei andere Produkte bildet. Aus kinetischen Überlegungen kommen dafür nur Reaktionen mit molekularem Chlor in Frage. Da die Ausbeute an Methylendiformiat mit dem Sauerstoffpartialdruck sinkt, muß die gesuchte Reaktion eine Konkurrenzreaktion zu (R 9.8) sein. Das bedeutet, die Raten der konkurrierenden Reaktionen müssen in der gleichen Größenordnung liegen: $k_X \cdot [X] \approx k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2]$. Die Sauerstoffkonzentration betrug in den Experimenten ca. 10^{17} – 10^{19} Teilchen/cm³ (4–400 mbar). Die ersten Radikale, die in den untersuchten Systemen gebildet werden, sind Chloratome. Deren Konzentration lag in allen Experimenten bei $(2\text{--}2,5) \cdot 10^7$ Teilchen/cm³. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Cl-Reaktion müßte damit 10 Größenordnungen schneller sein als die der O₂-Reaktion. Letztere liegt, je nach Reaktionspartner, im Bereich von $(10^{-11}\text{--}10^{-15})$ cm³ Teilchen⁻¹ s⁻¹ [31]. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten größer als einige 10^{-10} cm³ Teilchen⁻¹ s⁻¹ bei Raumtemperatur sind jedoch gaskinetisch nicht möglich. Eine Reaktion mit Chloratomen kann daher

keine effektive Konkurrenz zu einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff sein. Das Gleiche trifft auf alle anderen Radikale im System zu: Die Radikalkonzentrationen sind bei weitem zu gering, als daß sie mit molekularem Sauerstoff konkurrieren könnten. Chlormoleküle sind dagegen im ppm-Bereich (einige 10^{14} Teilchen/cm³) vorhanden und zudem sehr reaktiv. Die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit Alkylradikalen beispielsweise liegen nahe an der gaskinetischen Grenze [72, 73]. Vom kinetischen Standpunkt aus können Reaktionen mit Cl₂, (R 9.9), bei geringen Sauerstoffpartialdrücken daher eine Konkurrenz zu Reaktionen mit O₂ darstellen.



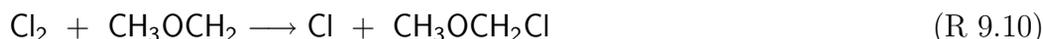
Unter Berücksichtigung der drei Reaktionen (R 9.5), (R 9.8) und (R 9.9) erhält man für die Abhängigkeit der Methylenformiat- Ausbeute Y_{MDF} vom Sauerstoffpartialdruck folgenden Ausdruck:

$$Y_{\text{MDF}} = Y_{(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)} \cdot \left(\frac{\frac{k_{\text{R}9.8}}{k_{\text{R}9.5}} \cdot [\text{O}_2] + 1}{\frac{k_{\text{R}9.8}}{k_{\text{R}9.5}} \cdot [\text{O}_2] + \frac{k_{\text{R}9.9}}{k_{\text{R}9.5}} \cdot [\text{Cl}_2] + 1}} \right). \quad (9.1)$$

Dabei ist $Y_{(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)}$ die Ausbeute des cyclischen Alkoxyradikals. Die Gleichung wurde an die experimentellen Daten angepaßt (Abbildung 9.3), wobei für die drei variierten Parameter folgende Werte erhalten wurden: $Y_{(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)} = 103,6 \pm 1,5$, $k_{\text{R}9.8}/k_{\text{R}9.5} = 0,04 \pm 0,01$ und $(k_{\text{R}9.9}/k_{\text{R}9.5}) \cdot [\text{Cl}_2] = 0,39 \pm 0,04$. Eine Betrachtung der Bedeutung der drei Reaktionskanäle in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigt, daß die Ringöffnung, (R 9.5), erst bei weniger als 25 mbar Sauerstoff eine Rolle spielt. Unter atmosphärischen Bedingungen erfolgt die Bildung von Methylenformiat durch Reaktion des cyclischen Alkoxyradikals mit Sauerstoff unter simultaner Ringöffnung, (R 9.8). Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken gewinnt auch die Reaktion mit Chlor an Bedeutung. Allerdings bieten die FTIR-Spektren keinen Anhaltspunkt dafür, welche Verbindung dabei gebildet wird. Insbesondere die Restspektren nach Abzug aller identifizierten Verbindungen sind bei gleichem Umsatz an 1,3,5-Trioxan immer identisch; es gibt keine Banden, die mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck an Intensität zunehmen. Zu erwarten ist das entsprechende Carbonat als Produkt. Da die Substanz jedoch nicht verfügbar war, konnte kein Referenzspektrum aufgenommen werden, um dies zu überprüfen.

Aus den experimentellen Daten ergibt sich weiterhin, daß die pro umgesetztem 1,3,5-Trioxanmolekül konvertierte Menge von NO proportional zur Ausbeute an Methylenformiat und damit zum Sauerstoffpartialdruck ist. Es ist bekannt, daß Chloratome mit Peroxyradikalen reagieren. Dies ist eine Konkurrenz zur Reaktion von NO mit Peroxyradikalen und würde die Oxidation von NO zu NO₂ verlangsamen. Diese Reaktion kann aber nicht die Ursache für die beobachtete Sauerstoffabhängigkeit der NO-Konvertierung sein, da sie unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist. Anders wäre es, wenn eine Reaktion von Cl-Atomen oder Cl₂-Molekülen

die Bildung von Peroxylradikalen verhinderte. Dafür müssen die vorausgehenden cyclischen Alkylradikale anderweitig abgefangen werden. Die Reaktion mit Chloratomen kommt nicht in Frage, da die Radikalkonzentrationen im System zu gering sind (s. o.). Die Reaktion mit Cl_2 -Molekülen ist dagegen kinetisch als Konkurrenz zur Addition von Sauerstoff möglich (s.o.). So ist für die Reaktion



eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $(0,6-1,0) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt worden [72, 73].

Ein weiterer Hinweis auf einen wesentlich komplexeren Mechanismus ist die Beobachtung, daß die Salpetersäurebildung proportional zur Ausbeute an Methylendi-formiat ist. Allein die Tatsache, daß überhaupt Salpetersäure gebildet wird, zeigt, daß bei der Reaktion auch hohe Konzentrationen an Hydroxylradikalen gebildet werden. Diese reagieren ihrerseits mit 1,3,5-Trioxan. Es laufen demnach sowohl die Cl - als auch die OH -initiierte Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan parallel ab, wobei sich die Anteile mit fortschreitender Reaktion signifikant verschieben.

Festzuhalten bleibt, daß bei der Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan der Mechanismus der durch OH -Radikale initiierten Reaktion verschieden ist von dem der durch Chloratome initiierten Reaktion. Zwar treten die Unterschiede bei den hier durchgeführten Experimenten erst bei Sauerstoffpartialdrücken weit unterhalb Atmosphärenbedingungen auf, aber bei anderen experimentellen Parametern könnte dies auch schon in synthetischer Luft der Fall sein. In der Regel werden Experimente wie die in dieser Arbeit in wesentlich kleineren Photoreaktoren durchgeführt, die eine kürzere optische Weglänge und damit eine höhere Nachweisgrenze aufweisen. Die eingesetzten Reaktandenkonzentrationen, inclusive der von Cl_2 , reichen dann bis in den mbar-Bereich, was 2–3 Größenordnungen über den hier verwendeten Konzentrationen liegt.

Kapitel 10

Atmosphärischer Abbau der Folgeprodukte

Die Produktuntersuchung der Gasphasenoxidationen von Methylformylcarbonat, Methylendiformiat, Ethylencarbonat und Diformylcarbonat wurde nur qualitativ durchgeführt. Zudem wurden Chloratome anstelle von Hydroxylradikalen eingesetzt, wie in Kapitel 6 auf Seite 55 erläutert. Um die Produktspektren möglichst einfach zu halten, wurden die Experimente in Abwesenheit von Stickoxiden durchgeführt. Durch die hohen Chloratomkonzentrationen bilden sich sonst Chlor-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Diese absorbieren im Bereich um $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, wodurch die Carbonylbanden der Produkte überdeckt werden. Außer Ethylencarbonat wurden die zu untersuchenden Verbindungen in situ im 1080 l-Reaktor durch die Reaktion von Chloratomen mit Dimethylcarbonat bzw. Methoxymethylformiat erzeugt. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle B.6 auf Seite 102 aufgelistet.

10.1 Methylformylcarbonat

10.1.1 Ergebnisse

Bei der durch Chloratome initiierten Gasphasenoxidation von Methylformylcarbonat werden, nach Subtraktion aller identifizierten Verbindungen, intensive Restspektren erhalten (Abbildung 10.1, Spektrum A). Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen IR-Banden ändern sich im Verlauf der Reaktion nicht, was darauf hindeutet, daß es sich um eine einzige Verbindung handelt. Zudem sind diese Banden identisch mit dem von Bilde et al. [49] für die Reaktion von Dimethylcarbonat mit Chloratomen gefundenen und dem Diformylcarbonat zugeordneten Restspektrum. Die Bildung geringer Mengen an C_1 -Verbindungen (Ameisensäure, Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid) kann nicht ausgeschlossen werden.

Ein typisches FTIR-Restspektrum für die Reaktion von Chloratomen mit Methylformylcarbonat ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die

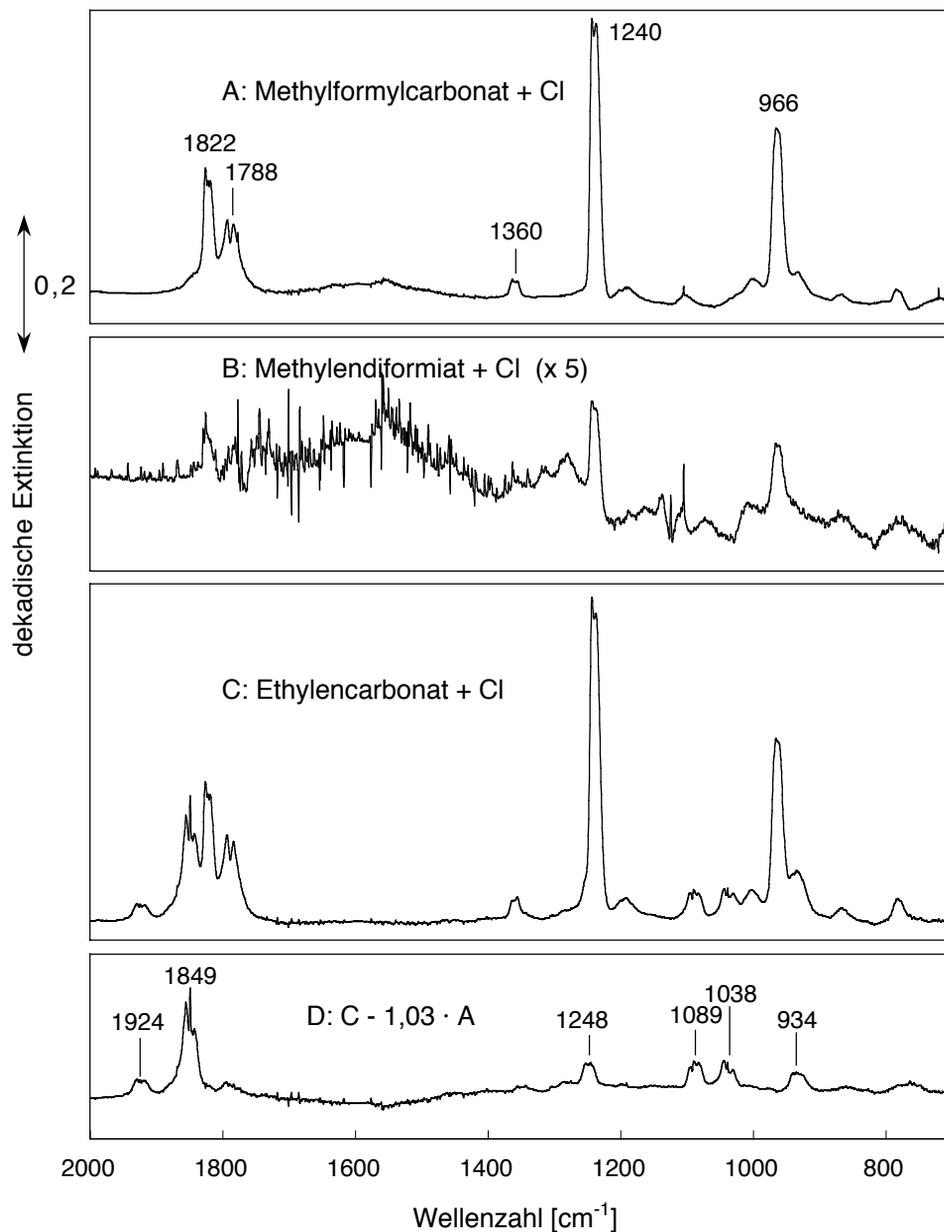
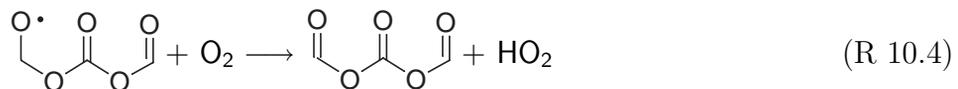
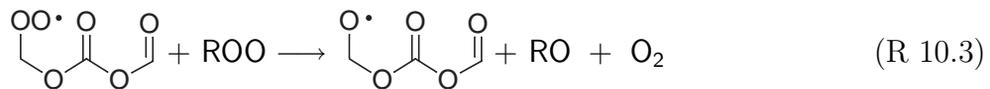
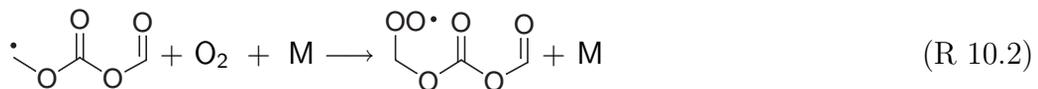


Abbildung 10.1: FTIR-Restspektren nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Reaktionsprodukte für die Reaktion von Chloratomen mit (A) Methylformylcarbonat, (B) Methylendiformiat, multipliziert mit Faktor 5, um die schwachen Absorptionen deutlich zu machen, und (C) Ethylencarbonat. Die Banden in (A) und (B) sind identisch mit dem von Bilde et al. [49] für die Reaktion von Dimethylcarbonat mit Chloratomen gefundenen und dem Diformylcarbonat zugeordneten Restspektrum. (D) ist das Differenzspektrum von C-A; die verbleibenden Banden werden dem 2,4-Dioxo-1,3-dioxolan zugeordnet.

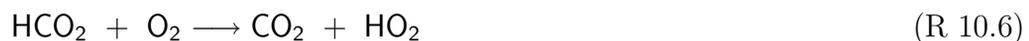
Restspektren der entsprechenden Reaktionen von Methylendiformiat und Ethylencarbonat eingezeichnet.

10.1.2 Diskussion

Für die Gasphasenoxidation von Methylformylcarbonat wurde einzig Diformylcarbonat als Produkt gefunden. Dessen Bildung wird durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms von der Methylgruppe eingeleitet, (R 10.1). Das entstehende Alkylradikal addiert Sauerstoff, (R 10.2), wobei ein Alkylperoxyradikal gebildet wird. In Abwesenheit von Stickstoffmonoxid hat dieses mehrere Reaktionsmöglichkeiten (vgl. (R 5.13)–(R 5.24) auf Seite 49 ff.). Da jedoch ausschließlich Diformylcarbonat als Produkt gefunden wird, müssen die Reaktionen überwiegen, die zum entsprechenden Alkoxyradikal führen, (R 10.3). Weitere H-Abstraktion, (R 10.4), liefert dann das beobachtete Hauptprodukt.



Die Bildung von Ameisensäure, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid als Nebenprodukte kann, den experimentellen Ergebnissen zufolge, nicht ausgeschlossen werden. Erklären läßt sich dies durch alternative Reaktionen des Alkoxyradikals: der Zerfall unter C-O-Bindungsspaltung führt direkt zu Formaldehyd, Kohlendioxid und einem Formyloxyradikal, (R 10.5). Ersteres reagiert sofort zu Kohlenmonoxid weiter (vgl. (R 7.7)-(R 7.8) auf Seite 62). Das Formyloxyradikal kann über den Transfer eines Wasserstoffatoms entweder Kohlendioxid, (R 10.6), oder Ameisensäure, (R 10.7), ergeben.



Eine H-Abstraktion von der Formylgruppe wird nicht beobachtet. Dies stimmt mit den Experimenten am Methoxymethylformiat überein, bei denen ebenfalls keine Reaktion der Formylgruppe beobachtet wurde (Kapitel 6).

10.2 Methyldiformiat

Methyldiformiat konnte zwar in reiner Form synthetisiert werden, jedoch waren die verfügbaren Mengen so gering, daß es nur als Lösung handhabbar war (vgl Kapitel D.3.5 auf Seite 111). Dies machte eine Produktanalyse mit FTIR-Analytik unmöglich. Die Banden des in großem Überschuß vorhandenen Lösemittels bzw. von dessen Abbauprodukten waren in der Sättigung. Weite Teile des FTIR-Spektrums, u. a. der Carbonylbereich um 1800 cm^{-1} (Absorption durch Phosgen), waren dadurch nicht auswertbar. Zudem war die Anfangskonzentration von Methyldiformiat sehr gering. Dies führte dazu, daß das Signal/Rausch-Verhältnis in den noch auswertbaren Bereichen der FTIR-Spektren für die Absorptionen der Produkte ca. 1 betrug. Für die Produktanalysen wurde Methyldiformiat daher ebenfalls in situ im Reaktor synthetisiert.

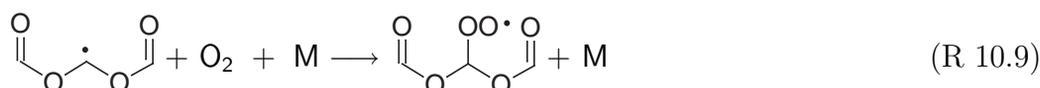
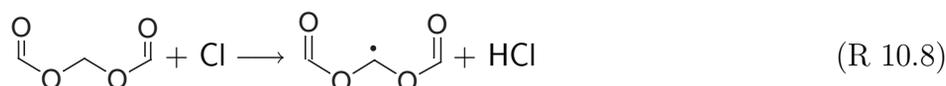
10.2.1 Ergebnisse

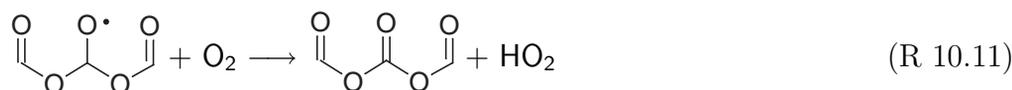
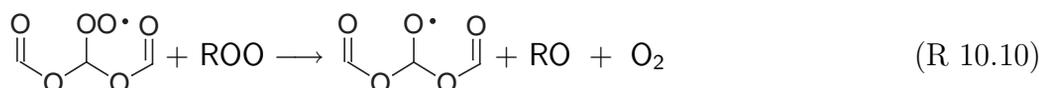
Bei der durch Chloratome initiierten Gasphasenoxidation von Methyldiformiat werden als Hauptprodukte Ameisensäureanhydrid, Kohlendioxid und Diformylcarbonat gefunden. Die Bildung geringer Mengen von Ameisensäure kann nicht ausgeschlossen werden.

Ein typisches FTIR-Restspektrum für die Reaktion von Chloratomen mit Methyldiformiat ist in Abbildung 10.1 auf Seite 86 dargestellt.

10.2.2 Diskussion

Für die Gasphasenoxidation von Methyldiformiat wurden Ameisensäureanhydrid, Kohlendioxid und Diformylcarbonat als Produkte gefunden. Deren Bildung wird durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms von der Methylengruppe eingeleitet, (R 10.8). Das entstehende Alkylradikal addiert Sauerstoff, (R 10.9), wobei ein Alkylperoxyradikal gebildet wird. In Abwesenheit von Stickstoffmonoxid hat dieses mehrere Reaktionsmöglichkeiten (vgl. (R 5.13)-(R 5.24) auf Seite 49 ff.). In Anbetracht der beobachteten Produkte müssen jedoch diejenigen Reaktionen überwiegen, die zum entsprechenden Alkoxyradikal führen, (R 10.10). Weitere H-Abstraktion, (R 10.11), liefert dann Diformylcarbonat.

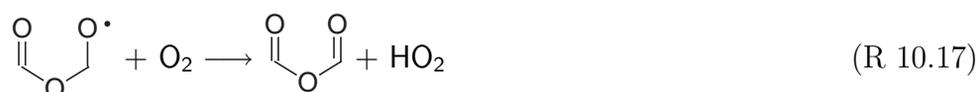
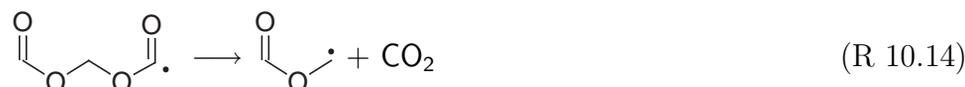




Die Bildung großer Mengen von Ameisensäureanhydrid und Kohlendioxid läßt sich durch zwei Mechanismen erklären. Zum einen führt der Zerfall des Alkoxyradikals unter C-O-Bindungspaltung direkt zu Ameisensäureanhydrid und einem Formyloxyradikal, (R 10.12). Letzteres kann über den Transfer eines Wasserstoffatoms entweder Kohlendioxid, (R 10.6), oder Ameisensäure ergeben, (R 10.7).



Die primäre H-Abstraktion kann jedoch statt von der zentralen Methylengruppe auch von einer der Formylgruppen erfolgen, (R 10.13). Nach Abspaltung von Kohlendioxid, (R 10.14), und einer der Bildung von Methylendiformiat analogen Reaktionssequenz, (R 10.15)–(R 10.17), wird ebenfalls Ameisensäureanhydrid gebildet.



Mit den vorliegenden experimentellen Daten ist es nicht möglich, zu entscheiden, welcher der beiden Mechanismen zur Bildung von Ameisensäureanhydrid dominiert.

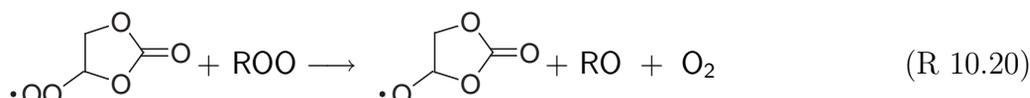
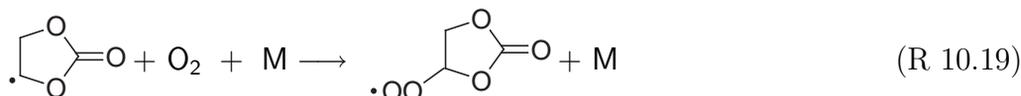
10.3 Ethylencarbonat

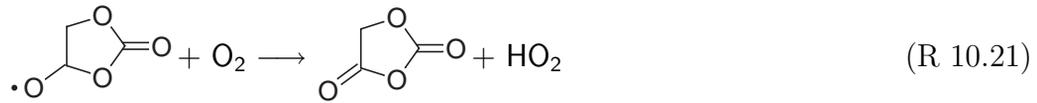
10.3.1 Ergebnisse

Als Hauptprodukt der durch Cl-Atome initiierten Gasphasenoxidation von Ethylencarbonat wurde Diformylcarbonat gefunden. Das Restspektrum (Abbildung 10.1, Spektren C und D) enthält jedoch noch weitere Banden. Deren Intensitätsverhältnisse ändern sich im Verlauf der Reaktion nicht, was darauf hindeutet, daß sie zu einer einzigen Verbindung gehören. Es könnte sich dabei um 2,4-Dioxo-1,3-dioxolan handeln. Das Spektrum enthält zwei Carbonylbanden bei extrem hohen Wellenzahlen (1924 und 1849 cm^{-1}). Carbonsäureanhydride zeigen unter allen Klassen von organischen Carbonylverbindungen die Carbonylbanden mit der höchsten Absorptionsfrequenz. Es werden dabei jeweils zwei Banden unterschiedlicher Intensität bei $1850\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ und $1790\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ beobachtet [50]. Ist die Bande bei niedrigerer Wellenzahl intensiver, wie im vorliegenden Restspektrum der Fall, deutet dies auf ein cyclisches Anhydrid hin. Bei Ringen mit weniger als 6 Gliedern führt die Ringspannung zu einer Erhöhung der Absorptionsfrequenz; elektronenziehende Substituenten in α -Stellung zur Carbonylfunktion haben den gleichen Effekt. Die beobachteten hohen Absorptionsfrequenzen der Carbonylbanden stützen demnach die vorgeschlagene Struktur des 2,4-Dioxo-1,3-dioxolans.

10.3.2 Diskussion

Für die Gasphasenoxidation von Ethylencarbonat wurden Diformylcarbonat und 2,4-Dioxo-1,3-dioxolan als Produkte gefunden. Deren Bildung wird durch die Abstraktion eines H-Atoms von einer der Methylengruppe eingeleitet, (R 10.18). Das entstehende Alkylradikal addiert Sauerstoff, (R 10.19), wobei ein Alkylperoxyradikal gebildet wird. In Abwesenheit von Stickstoffmonoxid hat dieses mehrere Reaktionsmöglichkeiten (vgl. (R 5.13)-(R 5.24) auf Seite 49 ff.). In Anbetracht der beobachteten Produkte müssen jedoch diejenigen Reaktionen überwiegen, die zum entsprechenden Alkoxyradikal führen, (R 10.20). Weitere H-Abstraktion, (R 10.21), liefert dann 2,4-Dioxo-1,3-dioxolan.





Die Bildung großer Mengen von Diformylcarbonat läßt sich durch alternative Reaktionen des Alkoxyradikals erklären: der Zerfall unter C-C-Bindungsspaltung (R 10.22) führt zu dem gleichen Alkoxyradikal wie es bei der Reaktion von Methylformylcarbonat mit Chloratomen (R 10.1) gebildet wird. Dessen Weiterreaktion führt zu Diformylcarbonat, (R 10.2)–(R 10.4) auf Seite 87.

10.4 Diformylcarbonat

10.4.1 Ergebnisse

Bei der durch Chloratome initiierten Gasphasenoxidation von Diformylcarbonat wurde Kohlendioxid als Produkt gefunden. Die Bildung geringer Mengen an Kohlenmonoxid und Ameisensäure kann nicht ausgeschlossen werden.

10.4.2 Diskussion

Im Diformylcarbonat sind die einzigen Wasserstoffatome, die abstrahiert werden können, die der Formylgruppen, (R 10.23). Das resultierende Radikal kann sofort in zwei Moleküle Kohlendioxid und ein Formylradikal zerfallen, (R 10.24).



Kapitel 11

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Hydroxylradikalen und Chloratomen mit Dimethoxymethan, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxan, Methoxymethylformiat, Dimethylcarbonat und Ethylen-carbonat sowie von Chloratomen mit Methylendiformiat bestimmt. Dabei wurde das SAR-Konzept von Kwok und Atkinson [29, 30] zur Berechnung von OH-Geschwindigkeitskonstanten mit einem neuen Substituentenfaktor $F(-OR, -OR) = 1,57$ auf offenkettige Acetale, sowohl des Formaldehyds als auch längerkettiger Aldehyde, erweitert.

Von den vier genannten Carbonylverbindungen wurden außerdem UV-Spektren aufgenommen. Von diesen ist Ethylencarbonat die einzige Verbindung, die bei Wellenlängen oberhalb 290 nm absorbiert und für die damit eine signifikante Photolyse im Sonnenlicht zu erwarten ist.

Die Abbauewege der untersuchten Formaldehydacetale, Dimethoxymethan, 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan, sind in Abbildung 11.1 schematisch zusammengefaßt. Es werden schrittweise alle Methyl- bzw. Methylengruppen zu Carbonylfunktionen oxidiert. Dabei bleibt die Kohlenstoff-Sauerstoffkette der Ausgangsverbindung erhalten; eine Spaltung in kleinere Bruchstücke tritt allenfalls als Nebenreaktion auf. Am Ende der Oxidationsketten steht daher in allen drei Fällen das gleiche Produkt: Diformylcarbonat.

Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Hydroxylradikalen nimmt mit zunehmendem Oxidationsgrad der Verbindungen stark ab. Ausgehend von den Acetalen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit jeder neu eingeführten Carbonylfunktion etwa um eine Größenordnung. Dies ist nicht allein auf die abnehmende Anzahl oxidierbarer CH_x -Gruppen zurückzuführen, sondern vor allem auf den elektronenziehenden Effekt der gebildeten Formiat- und Carbonatfunktionen. Da die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch Hydroxylradikale eine elektrophile Reaktion ist, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit zunehmender Anzahl an Carbonylgruppen im Molekül. Eine zusätzliche Alkoxygruppe in α -Position verstärkt diesen Effekt weiter.

Aufgrund der langsamen Reaktion der Carbonylverbindungen mit Hydroxylradikalen wird dieser Abbauweg in der Troposphäre nicht die Hauptsenke darstellen.

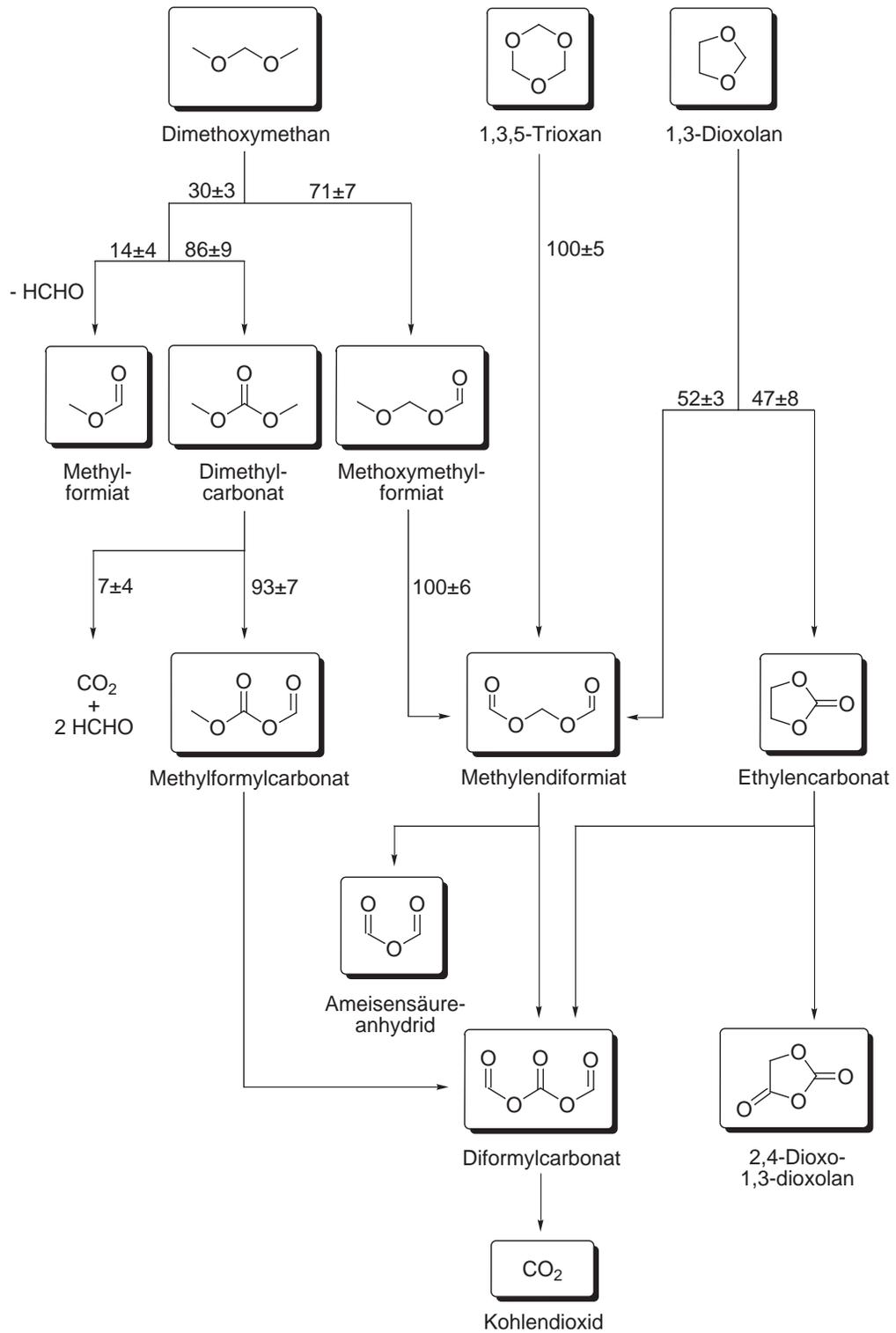


Abbildung 11.1: Abbau von Dimethoxymethan, 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan durch Hydroxylradikale in synthetischer Luft. Die Zahlen geben die Anteile (in %) des jeweiligen Reaktionskanals an der Gesamtreaktion an.

Durch die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sind diese Substanzen sehr gut wasserlöslich. Bei entsprechenden Witterungsverhältnissen wird die nasse Deposition daher eine bedeutende Senke sein. Auch trockene Deposition an Oberflächen kommt in Frage, insbesondere für das schwer flüchtige Ethylencarbonat. Diese Verbindung absorbiert zudem bei Wellenlängen, die die untere Troposphäre erreichen. Hohe Absorptionsquerschnitte, starke Sonneneinstrahlung sowie trockene Witterung vorausgesetzt, kann die Photolyse Hauptsenke in der Atmosphäre sein.

Die Bildung von Carbonaten (Dimethylcarbonat bzw. Ethylencarbonat) aus den untersuchten Acetalen kann hinreichend beschrieben werden durch einen Mechanismus, wie er für die atmosphärische Oxidation vieler anderer Kohlenwasserstoffe bekannt ist: Die Radikalkette wird durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms der Acetalfunktion durch Hydroxylradikale gestartet. Das gebildete Alkylradikal addiert molekularen Sauerstoff. Nach Reduktion zum Alkoxyradikal durch Reaktion mit Stickstoffmonoxid erfolgt eine weitere H-Abstraktion, wobei ein Kohlensäurediester gebildet wird.

Bei der Bildung von Formiaten ist der Mechanismus komplexer. Dies äußert sich darin, daß die Ausbeuten der Formiate (Methoxymethylformiat, Methylendiformiat und Methylformylcarbonat) bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken sinken, jedoch nicht bis auf Null zurückgehen. Die entscheidende Stelle dafür im Reaktionsmechanismus sind Alkoxyradikale. Um die beobachteten Sauerstoffabhängigkeiten der Formiatausbeuten zu beschreiben, sind mindestens drei Reaktionen des Alkoxyradikals nötig:

- Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch molekularen Sauerstoff unter Bildung des Formiats.
- Eine Reaktion, die ohne die Beteiligung von molekularem Sauerstoff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum Formiat führt. Bei den untersuchten Verbindungen ist dies die spontane und/oder stoßinduzierte Abspaltung eines Wasserstoffatoms.
- Eine Reaktion, bei der das Alkoxyradikal andere Produkte bildet.

Die Gasphasenoxidation von 1,3,5-Trioxan mit Hydroxylradikalen bzw. Chloratomen verläuft nicht nach dem gleichen Mechanismus. Eine Sauerstoffabhängigkeit der Methylendiformiatausbeute wird ausschließlich im Chlorsystem beobachtet. Es ist bekannt, daß sich die Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit OH-Radikalen und Cl-Atomen in der Statistik bezüglich des Angriffs auf verschiedene CH_x -Gruppen unterscheiden können. Dies ist auf die unterschiedliche Reaktivität und damit Selektivität der angreifenden Radikale zurückzuführen und wird auch bei der Gasphasenoxidation von 1,3-Dioxolan beobachtet. Im Fall von 1,3,5-Trioxan gibt es jedoch eine direkte Beteiligung des als Quelle für Cl-Atome eingesetzten Chlors am Mechanismus. Die Verwendung von Chloratomen anstelle von Hydroxylradikalen, um die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen einzuleiten, kann

demnach nicht nur zu Änderungen der Verzweigungsverhältnisse führen, sondern auch den Abbaumechanismus beeinflussen. Die Ergebnisse solcher Experimente sind also nur begrenzt und mit großer Vorsicht auf die Atmosphäre übertragbar.

Schlußfolgerungen

Ausgangspunkt für diese Arbeit war die Tatsache, daß sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe in zunehmendem Maße in die Atmosphäre gelangen, sowohl bei der Anwendung als Lösemittel als auch in Treibstoffadditiven. Die kinetischen und mechanistischen Informationen, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden, helfen, den atmosphärischen Einfluß der untersuchten Verbindungen einzuschätzen.

Bezüglich des Ozonbildungspotentials sind die untersuchten Acetale weniger smogfördernd als aromatische Kohlenwasserstoffe. Explizite Simulationsrechnungen dazu stehen aber noch aus.

Was die Toxizität angeht, ist Dimethoxymethan den chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen eindeutig vorzuziehen. Über die anderen Acetale und insbesondere deren Abbauprodukte liegen jedoch keine toxikologischen Daten vor. Vor einer Entscheidung zum Einsatz im großen Maßstab sollte dies abgeklärt werden.

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

DFC	Diformylcarbonat, Kohlensäurediameisensäureanhydrid
DMC	Dimethylcarbonat, Kohlensäuredimethylester
DMM	Dimethoxymethan, Formaldehyddimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOX	1,3-Dioxolan
ETC	Ethylencarbonat, 2-Oxo-1,3-dioxolan
EUPHORE	European Photoreactor, Europäischer Photoreaktor
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
Fp.	Festpunkt
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GC	Gaschromatographie
HO _x	Summe aus OH und HO ₂
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie, Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie
IR	Infrarot, langwelliger Spektralbereich (≥ 700 nm)
MDF	Methylendiformiat, Methandioldiameisensäureester
MF	Methylformiat, Ameisensäuremethylester
MFC	Methylformylcarbonat, (Kohlensäuremonomethylester)ameisensäureanhydrid
MMF	Methoxymethylformiat, Ameisensäure(methoxymethyl)ester
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernresonanz
NMVOC	Non Methane Volatile Organic Compounds, flüchtige organische Verbindungen ohne Methan
NO _x	Stickoxide, Summe aus NO und NO ₂
OVOC	Oxygenated Volatile Organic Compounds, sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen
PAN	Peroxyacetylnitrat, Acylperoxynitrat der Essigsäure

A Abkürzungsverzeichnis

ppb	parts per billion, Milliardstel, hier: $2,4305 \cdot 10^{10}$ Teilchen/cm ³ bei 1 bar und 298 K
ppm	parts per million, Millionstel, hier: $2,4305 \cdot 10^{13}$ Teilchen/cm ³ bei 1 bar und 298 K
SAR	Structure Activity Relationship, Struktur-Aktivitäts-Beziehung zur Vorausberechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Hydroxylradikalen
SAR*	in dieser Arbeit modifizierter SAR-Ansatz
Sdp.	Siedepunkt
TOX	1,3,5-Trioxan
UV	Ultraviolett, kurzwelliger Spektralbereich (200–400 nm)
VIS	Visible, sichtbarer Spektralbereich (400–700 nm)
VOC	Volatile Organic Compounds, flüchtige organische Verbindungen

Anhang B

Experimentelle Parameter

Alle kinetischen Experimente wurden, soweit nicht anders angegeben, im 1080l-Reaktor mit synthetischer Luft als Badgas und FTIR-Analytik durchgeführt. Als OH-Quelle diente die Photolyse von Wasserstoffperoxid mit 32 Hg-Lampen; als Quelle für Cl-Atome die Photolyse von Chlor mit 32 Fluoreszenz-Lampen.

Tabelle B.1: Verwendete Referenzgeschwindigkeitskonstanten in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Substanz		k_{OH}	k_{Cl}
Methan	CH_4		$1,00 \cdot 10^{-13}$ [31]
Methanol	CH_3OH		$5,40 \cdot 10^{-11}$ [74]
Chlormethan	CH_3Cl		$4,90 \cdot 10^{-13}$ [75]
Dichlormethan	CH_2Cl_2		$3,30 \cdot 10^{-13}$ [69]
Ethan	C_2H_6	$2,54 \cdot 10^{-13}$ [31]	$5,90 \cdot 10^{-11}$ [31]
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$1,24 \cdot 10^{-10}$ [76]
Chlorethan	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$		$8,04 \cdot 10^{-12}$ [77]
Ethen	C_2H_4	$8,52 \cdot 10^{-12}$ [31]	
Propan	C_3H_8	$1,12 \cdot 10^{-12}$ [31]	$1,37 \cdot 10^{-10}$ [31]
n-Butan	n- C_4H_{10}	$2,44 \cdot 10^{-12}$ [31]	
c-Hexan	c- C_6H_{12}	$7,49 \cdot 10^{-12}$ [24]	

B Experimentelle Parameter

Tabelle B.2: Parameter der Experimente zur Bestimmung von OH- und Cl-Geschwindigkeitskonstanten. DMM = Dimethoxymethan, DOX = 1,3-Dioxolan, TOX = 1,3,5-Trioxan, MMF = Methoxymethylformiat, DMC = Dimethylcarbonat, ETC = Ethylencarbonat, MDF = Methylendiformiat, min = Dauer der Photolyse in Minuten, c = Konzentration in ppm, N = Anzahl der Experimente.

	Probe	Referenz	min	c _{Probe}	c _{Ref.}	c _{Probe} /c _{Ref.}	N
OH	DMM	c-C ₆ H ₁₂ ^a	22-35	2,3-17	1,6-15	11:1-1:6	3
	DOX	n-C ₄ H ₁₀	18	1,0-1,6	0,9-2,8	2:1-1:3	2
		c-C ₆ H ₁₂	15-18	1,0-1,6	0,1-0,2	9:1-5:1	2
	TOX	C ₂ H ₄	22	0,7-1,1	0,9-4,6	1:1-1:7	4
		c-C ₆ H ₁₂ ^b	10-22	0,5-1,1	0,4-0,6	3:1-1:2	4
	MMF	C ₂ H ₆ ^c	22-26	0,8-1,3	0,9-1,9	1:1-1:2	2
		C ₃ H ₈ ^c	26	0,9-1,2	0,9-1,9	1:1-1:2	2
DMC	C ₂ H ₆ ^c	26	0,7-1,4	0,9-1,4	1:1	2	
	C ₃ H ₈ ^c	26	0,8-1,3	0,7-1,7	2:1-1:2	2	
ETC	C ₂ H ₆ ^{c d}	10-15	0,3-0,5	0,9-1,9	1:2-1:6	2	
Cl	DMM	C ₂ H ₆ ^{be}	12	1,9	1,9	1:1	2
		C ₂ H ₅ OH ^{be}	10-12	1,9	2,9	1:1	2
		C ₃ H ₈ ^f	30	15-55	13-38	4:1-1:3	4
	DOX	C ₂ H ₆ ^f	40	51-69	35-45	2:1-1:1	3
		C ₂ H ₆	14	0,7-1,6	0,9-1,9	2:1-1:3	2
		C ₃ H ₈ ^g	3-4	34-105	15-50	7:1-1:2	2
	TOX	CH ₃ OH ^b	22-28	0,6-0,7	1,0-1,5	1:1-1:2	3
	MMF	C ₂ H ₆	14	0,6-1,4	0,9-1,8	1:1-1:3	2
		CH ₃ OH	14	0,7-1,2	0,6-1,1	2:1-1:2	2
	DMC	CH ₃ Cl	18	0,6	4,6	1:8	2
		C ₂ H ₅ Cl ^e	18	0,6	1,9	1:3	2
	ETC	CH ₃ Cl ^d	8-9	0,5-0,6	0,9-4,6	1:1-1:9	2
		C ₂ H ₅ Cl ^d	9-16	0,3-0,9	0,9-2,8	1:1-1:9	3
	MDF	CH ₄	15-27	0,1	4,6-9,3	1:46-1:93	2
CH ₂ Cl ₂		15-27	0,1	0,6-18	1:5-1:180	2	

^a 405 l-Reaktor, 3 Hg-Lampen, GC/FID (RTx1: 30 m×0,53 mm×1 μm; 373 K)

^b N₂ oder synthetische Luft als Badgas

^c Korrektur für Photolyse gemäß Gleichung (2.2)

^d Korrektur für Wandverlust gemäß Gleichung (2.2)

^e 16 Fluoreszenz-Lampen

^f 20l-Reaktor, 4 Fluoreszenz-Lampen, GC/FID (RTx1: 30 m×0,53 mm×1 μm; 393 K)

^g 20l-Reaktor, 4 Fluoreszenz-Lampen, GC/FID (AT1701: 30 m×0,53 mm×1,2 μm; 313 K)

Tabelle B.3: Experimentelle Parameter der Produktuntersuchungen von Dimethoxymethan (DMM) soweit sie nicht in Kapitel 5 aufgeführt sind.

System		MeONO/NO	Cl ₂ /NO	H ₂ O ₂ /NO	H ₂ O ₂
optische Weglänge (m)		484,7, 579,2	579,2	579,2	579,2
Lampen	TL05	8, 16, 32	16	—	—
	TLUV	—	—	8	2, 8, 16, 32
Photolysezeit (min)		26, 32	17	32, 38	18-61
Spektren	Anzahl	15	15	15	10, 15, 20
	Scans	64	64	64	64, 128
	Delay (s)	50, 75	10	75,100	25, 55, 150
Temperatur (K)		296 ± 3	298 ± 2	295 ± 1	295 ± 3
Gesamtdruck (mbar)		980 ± 15	970 ± 25	990 ± 10	980 ± 10
Konzentrationen (ppm)	DMM	1,22–1,52	1,24–1,34	1,23–1,35	1,22–1,34
	MeONO	0,7–0,9	—	—	—
	Cl ₂	—	0,5	—	—
	H ₂ O ₂	—	—	8–16	8–16
	NO	0,5–0,7	0,9	0,6–1,9	—
DMM-Umsatz (%) min./max.		1–3/16–25	1–3/30–36	3–8/42–46	1–4/19–57

Tabelle B.4: Experimentelle Parameter der Produktuntersuchungen von 1,3-Dioxolan (DOX) soweit sie nicht in Kapitel 8 aufgeführt sind.

System		MeONO/NO	Cl ₂ /NO
optische Weglänge (m)		484,7	484,7
Lampen	TL05	32	32
	TLUV	—	—
Photolysezeit (min)		17, 21	8
Spektren	Anzahl	10+10 ^a	10+10 ^a
	Scans	64	32
	Delay (s)	50, 75	10
Temperatur (K)		299 ± 4	300 ± 2
Gesamtdruck (mbar)		998 ± 10	995 ± 15
Konzentrationen (ppm)	DOX	1,11–1,19	1,10–1,18
	MeONO	1,9, 4,6, 19	—
	Cl ₂	—	0,9
	NO	4,6	0,9, 1,9, 2,8
DOX-Umsatz (%) min./max.		2–7/16–46	6–8/56–63

^a Nach 10 Spektren wurden die Lampen ausgeschaltet und weitere 10 Spektren im Dunkeln aufgenommen, um die Wandrate von Ethylencarbonat, eines der Oxidationsprodukte, zu bestimmen.

B Experimentelle Parameter

Tabelle B.5: Experimentelle Parameter der Produktuntersuchungen von 1,3,5-Trioxan (TOX) soweit sie nicht in Kapitel 9 aufgeführt sind.

System		MeONO/NO	Cl ₂ /NO
Reaktor		405	405
optische Weglänge (m)		50,4	50,4
Lampen	TL05	18	18
	TLUV	—	—
Photolysezeit (min)		44, 51, 58, 62	15
Spektren	Anzahl	15, 20	15
	Scans	60	60
	Delay (s)	60, 120, 150, 180, 200	0
Temperatur (K)		300 ± 2	301 ± 1
Gesamtdruck (mbar)		1004 ± 10	1005 ± 12
Konzentrationen (ppm)	TOX	9,0–16,5	6,6–14,4
	MeONO	50	—
	Cl ₂	—	12
	NO	25, 37	25
TOX-Umsatz (%)	min./max.	2–10/30–50	5–10/83–95

Tabelle B.6: Experimentelle Parameter der Produktuntersuchungen der Primär- und Sekundärprodukte Methoxymethylformiat (MMF), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylencarbonat (ETC), Methylendiformiat (MDF), Methylformylcarbonat (MFC) und Diformylcarbonat (DFC) soweit sie nicht in den Kapiteln 6, 7 und 10 aufgeführt sind.

Verbindung	MMF	DMC	ETC	MDF	MFC DFC	
optische Weglänge (m)	579,2	579,2	484,7	579,2	579,2	
Anzahl TL05-Lampen	16	16	32	32	32	
Photolysezeit (min)	20	26	8, 11	40	15	
Spektren	Anzahl	15	15	10, 15	3 × 10	2 × 5
	Scans	64	64	32	64	64
	Delay (s)	25	50	10	10, 50	50
Temperatur (K)		294 ± 1	297 ± 3	295 ± 1	293 ± 2	298 ± 1
Gesamtdruck (mbar) ± 10		970	970	990	1000	1015
Konzentrationen (ppm)	MMF	1,2–1,3	—	—	0,6	—
	DMC	—	0,3–0,5	—	—	0,4
	ETC	—	—	0,3	—	—
	Cl ₂	0,9	0,3, 0,9	0,9	ca. 1–7	4,6
	NO	0,3	0,3, 0,9	—	—	—
Edukt-Umsatz (%) min./max.		2/40	1–6/6–55	2–6/60–100	4/100	62/100

Anhang C

Absorptionsquerschnitte

In den Tabellen auf den folgenden Seiten sind die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen FTIR-Absorptionsquerschnitte aufgeführt. Alle Messungen erfolgten in der Gasphase im 1080 l-Reaktor bei 1000 mbar Gesamtdruck und 298 K. Die spektrale Auflösung betrug 1 cm^{-1} .

Die dekadischen Absorptionsquerschnitte sind in $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (bei 1 bar und 298 K ist $1 \text{ ppm} = 2,4305 \cdot 10^{13} \text{ Teilchen/cm}^3$) angegeben und gelten für das der angegebenen Wellenzahl am nächsten liegende Absorptionsmaximum. Im Fall eines Wellenzahlintervalls beziehen sich die aufgeführten Absorptionsquerschnitte auf das entsprechende Integral unter der Absorptionskurve. Der Fehler der Messungen beträgt 10 %.

Tabelle C.1: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen siehe oben.

<i>Methylendiiformiat</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
2950	$2,65 \cdot 10^{-4}$	1168	$7,47 \cdot 10^{-4}$	3050–2900	$2,89 \cdot 10^{-2}$
1775	$1,73 \cdot 10^{-3}$	1096	$2,60 \cdot 10^{-3}$	1850–1680	$2,89 \cdot 10^{-2}$
1770	$1,86 \cdot 10^{-3}$	1091	$2,33 \cdot 10^{-3}$	1250–1050	$2,89 \cdot 10^{-2}$
1765	$1,79 \cdot 10^{-3}$				

Tabelle C.2: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen auf Seite 103.

<i>Dimethoxymethan</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
3010	$1,87 \cdot 10^{-4}$	1456	$9,85 \cdot 10^{-5}$	1124	$4,24 \cdot 10^{-4}$
3004	$2,25 \cdot 10^{-4}$	1448	$6,92 \cdot 10^{-5}$	1117	$3,57 \cdot 10^{-4}$
2996	$1,95 \cdot 10^{-4}$	1406	$4,39 \cdot 10^{-5}$	1054	$8,99 \cdot 10^{-4}$
2942	$4,73 \cdot 10^{-4}$	1398	$6,14 \cdot 10^{-5}$	942	$2,75 \cdot 10^{-4}$
2936	$5,42 \cdot 10^{-4}$	1391	$3,82 \cdot 10^{-5}$	937	$3,95 \cdot 10^{-4}$
2887	$2,48 \cdot 10^{-4}$	1235	$8,37 \cdot 10^{-5}$	3200–2540	$5,29 \cdot 10^{-3}$
2853	$1,72 \cdot 10^{-4}$	1196	$1,38 \cdot 10^{-4}$	1520–1425	$3,45 \cdot 10^{-3}$
2837	$2,23 \cdot 10^{-4}$	1190	$1,40 \cdot 10^{-4}$	1422–1345	$1,25 \cdot 10^{-3}$
2828	$1,74 \cdot 10^{-4}$	1156	$9,69 \cdot 10^{-4}$	1333–1085	$5,06 \cdot 10^{-2}$
2781	$3,89 \cdot 10^{-5}$	1148	$1,26 \cdot 10^{-3}$	1085–990	$3,01 \cdot 10^{-2}$
2773	$3,85 \cdot 10^{-5}$	1141	$9,83 \cdot 10^{-4}$	990–880	$1,09 \cdot 10^{-2}$

Tabelle C.3: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen auf Seite 103.

<i>1,3-Dioxolan</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
2985	$2,15 \cdot 10^{-4}$	2854	$2,52 \cdot 10^{-4}$	1114	$4,26 \cdot 10^{-4}$
2978	$1,96 \cdot 10^{-4}$	2844	$2,60 \cdot 10^{-4}$	1101	$3,79 \cdot 10^{-4}$
2972	$2,13 \cdot 10^{-4}$	2816	$5,53 \cdot 10^{-5}$	1060	$1,78 \cdot 10^{-4}$
2968	$2,18 \cdot 10^{-4}$	2806	$3,96 \cdot 10^{-5}$	1050	$1,64 \cdot 10^{-4}$
2961	$2,33 \cdot 10^{-4}$	2774	$4,28 \cdot 10^{-5}$	980	$8,72 \cdot 10^{-5}$
2957	$2,33 \cdot 10^{-4}$	2768	$4,91 \cdot 10^{-5}$	973	$9,42 \cdot 10^{-5}$
2947	$1,92 \cdot 10^{-4}$	2765	$4,50 \cdot 10^{-5}$	941	$3,27 \cdot 10^{-4}$
2944	$1,84 \cdot 10^{-4}$	2752	$3,21 \cdot 10^{-5}$	939	$3,34 \cdot 10^{-4}$
2939	$1,82 \cdot 10^{-4}$	2139	$1,54 \cdot 10^{-6}$	936	$3,39 \cdot 10^{-4}$
2929	$2,07 \cdot 10^{-4}$	2065	$4,83 \cdot 10^{-6}$	931	$3,26 \cdot 10^{-4}$
2925	$1,97 \cdot 10^{-4}$	1977	$6,09 \cdot 10^{-6}$	877	$3,01 \cdot 10^{-5}$
2913	$2,22 \cdot 10^{-4}$	1910	$3,04 \cdot 10^{-6}$	868	$2,62 \cdot 10^{-5}$
2909	$2,28 \cdot 10^{-4}$	1494	$1,13 \cdot 10^{-5}$	3100–2540	$4,56 \cdot 10^{-2}$
2898	$2,55 \cdot 10^{-4}$	1479	$1,16 \cdot 10^{-5}$	2200–1850	$9,07 \cdot 10^{-4}$
2882	$2,78 \cdot 10^{-4}$	1405	$1,61 \cdot 10^{-5}$	1580–1440	$6,25 \cdot 10^{-4}$
2874	$2,81 \cdot 10^{-4}$	1394	$2,14 \cdot 10^{-5}$	1430–1360	$6,11 \cdot 10^{-4}$
2870	$2,76 \cdot 10^{-4}$	1384	$1,46 \cdot 10^{-5}$	1300–1006	$3,83 \cdot 10^{-2}$
2867	$2,72 \cdot 10^{-4}$	1242	$2,77 \cdot 10^{-5}$	1006–760	$1,75 \cdot 10^{-2}$
2863	$2,66 \cdot 10^{-4}$	1213	$4,14 \cdot 10^{-5}$		
2858	$2,66 \cdot 10^{-4}$	1168	$1,71 \cdot 10^{-4}$		

Tabelle C.4: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen auf Seite 103.

<i>1,3,5-Trioxan</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
3036	$2,66 \cdot 10^{-4}$	1416	$1,62 \cdot 10^{-4}$	989	$1,75 \cdot 10^{-4}$
3030	$3,12 \cdot 10^{-4}$	1410	$1,44 \cdot 10^{-4}$	977	$1,29 \cdot 10^{-3}$
3028	$3,09 \cdot 10^{-4}$	1402	$1,48 \cdot 10^{-4}$	959	$5,73 \cdot 10^{-4}$
3019	$2,40 \cdot 10^{-4}$	1315	$1,81 \cdot 10^{-5}$	956	$5,98 \cdot 10^{-4}$
2864	$3,49 \cdot 10^{-4}$	1305	$3,08 \cdot 10^{-5}$	944	$1,06 \cdot 10^{-3}$
2851	$1,62 \cdot 10^{-3}$	1295	$2,54 \cdot 10^{-5}$	933	$2,70 \cdot 10^{-4}$
2840	$3,01 \cdot 10^{-4}$	1238	$9,05 \cdot 10^{-5}$	3070–2990	$8,76 \cdot 10^{-3}$
2801	$1,33 \cdot 10^{-4}$	1233	$1,96 \cdot 10^{-4}$	2915–2670	$2,73 \cdot 10^{-2}$
2789	$4,93 \cdot 10^{-4}$	1225	$1,08 \cdot 10^{-4}$	1440–1380	$4,39 \cdot 10^{-3}$
2785	$1,71 \cdot 10^{-4}$	1182	$3,35 \cdot 10^{-3}$	1335–1130	$8,75 \cdot 10^{-2}$
2781	$1,68 \cdot 10^{-4}$	1173	$2,57 \cdot 10^{-3}$	1130–1015	$1,92 \cdot 10^{-2}$
2775	$1,41 \cdot 10^{-4}$	1080	$5,76 \cdot 10^{-4}$	1015–900	$2,50 \cdot 10^{-2}$
2740	$8,80 \cdot 10^{-5}$	1072	$5,26 \cdot 10^{-4}$		
2700	$7,03 \cdot 10^{-5}$	1064	$5,38 \cdot 10^{-4}$		

Tabelle C.5: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen auf Seite 103.

<i>Methoxymethylformiat</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
3019	$1,32 \cdot 10^{-4}$	1404	$3,35 \cdot 10^{-5}$	946	$1,27 \cdot 10^{-4}$
3014	$1,40 \cdot 10^{-4}$	1214	$4,31 \cdot 10^{-4}$	938	$1,39 \cdot 10^{-4}$
2966	$1,64 \cdot 10^{-4}$	1173	$6,06 \cdot 10^{-4}$	901	$4,36 \cdot 10^{-4}$
2935	$3,46 \cdot 10^{-4}$	1147	$1,01 \cdot 10^{-3}$	890	$4,37 \cdot 10^{-4}$
2930	$4,01 \cdot 10^{-4}$	1140	$9,63 \cdot 10^{-4}$	759	$1,95 \cdot 10^{-5}$
2923	$3,23 \cdot 10^{-4}$	1118	$7,60 \cdot 10^{-4}$	3200–2700	$2,89 \cdot 10^{-2}$
2856	$6,49 \cdot 10^{-5}$	1110	$9,45 \cdot 10^{-4}$	1920–1610	$4,56 \cdot 10^{-2}$
2845	$7,75 \cdot 10^{-5}$	1103	$9,12 \cdot 10^{-4}$	1530–1340	$4,02 \cdot 10^{-3}$
1756	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1091	$1,01 \cdot 10^{-3}$	1340–985	$1,10 \cdot 10^{-2}$
1471	$6,42 \cdot 10^{-5}$	1084	$8,56 \cdot 10^{-4}$	985–830	$2,20 \cdot 10^{-2}$

Tabelle C.6: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen auf Seite 103.

<i>Dimethylcarbonat</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
3041	$9,33 \cdot 10^{-5}$	2857	$6,33 \cdot 10^{-5}$	800	$1,03 \cdot 10^{-4}$
3027	$1,18 \cdot 10^{-4}$	1780	$1,55 \cdot 10^{-3}$	3135–2835	$1,84 \cdot 10^{-2}$
3006	$1,50 \cdot 10^{-4}$	1768	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1865–1705	$4,72 \cdot 10^{-2}$
2974	$2,88 \cdot 10^{-4}$	1463	$7,04 \cdot 10^{-4}$	1525–1410	$1,86 \cdot 10^{-2}$
2968	$2,83 \cdot 10^{-4}$	1454	$6,72 \cdot 10^{-4}$	1350–1250	$1,19 \cdot 10^{-1}$
2962	$2,51 \cdot 10^{-4}$	1298	$4,03 \cdot 10^{-3}$	1020–955	$1,17 \cdot 10^{-2}$
2870	$7,72 \cdot 10^{-5}$	990	$4,13 \cdot 10^{-4}$	955–850	$4,46 \cdot 10^{-3}$
2863	$7,32 \cdot 10^{-5}$	915	$1,06 \cdot 10^{-4}$	850–750	$3,59 \cdot 10^{-3}$

Tabelle C.7: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen auf Seite 103.

<i>Methylformiat</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
3041	$6,00 \cdot 10^{-5}$	2929	$1,70 \cdot 10^{-4}$	1157	$6,24 \cdot 10^{-4}$
3036	$5,00 \cdot 10^{-5}$	1766	$1,40 \cdot 10^{-3}$	934	$9,69 \cdot 10^{-5}$
3027	$5,66 \cdot 10^{-5}$	1755	$1,97 \cdot 10^{-3}$	914	$7,87 \cdot 10^{-5}$
3010	$6,70 \cdot 10^{-5}$	1744	$1,09 \cdot 10^{-3}$	3170–2810	$1,61 \cdot 10^{-2}$
3007	$1,26 \cdot 10^{-4}$	1220	$6,58 \cdot 10^{-4}$	1880–1650	$4,78 \cdot 10^{-2}$
2976	$1,05 \cdot 10^{-4}$	1209	$1,12 \cdot 10^{-3}$	1300–1040	$5,58 \cdot 10^{-2}$
2966	$1,30 \cdot 10^{-4}$	1196	$6,60 \cdot 10^{-4}$	980–860	$3,92 \cdot 10^{-3}$
2950	$1,99 \cdot 10^{-4}$	1176	$6,70 \cdot 10^{-4}$		
2939	$1,42 \cdot 10^{-4}$	1168	$8,01 \cdot 10^{-4}$		

Tabelle C.8: Gasphasen-FTIR-Absorptionsquerschnitte. Erläuterungen auf Seite 103.

<i>Ethylencarbonat</i>					
Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}	Wellenzahl	σ_{10}
1877	$2,78 \cdot 10^{-3}$	1121	$8,10 \cdot 10^{-4}$	955	$7,07 \cdot 10^{-5}$
1868	$4,24 \cdot 10^{-3}$	1095	$1,20 \cdot 10^{-3}$	1920–1780	$7,22 \cdot 10^{-2}$
1860	$2,14 \cdot 10^{-3}$	1087	$1,28 \cdot 10^{-3}$	1407–1354	$3,13 \cdot 10^{-3}$
1385	$1,17 \cdot 10^{-4}$	1080	$6,70 \cdot 10^{-4}$	1170–1060	$5,58 \cdot 10^{-2}$
1373	$9,96 \cdot 10^{-5}$	970	$1,05 \cdot 10^{-4}$	985–945	$2,36 \cdot 10^{-3}$
1132	$9,13 \cdot 10^{-4}$	962	$1,66 \cdot 10^{-4}$		

Anhang D

Synthesen

Alle NMR-Spektren wurden an einem Bruker ARX 400 bei 400 MHz aufgenommen, Gasphasen-FTIR-Spektren an einem Bruker IFS 88 mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} und UV-Spektren an einem Shimadzu UV-210A Zweistrahl-Photometer unter Verwendung von 1 cm-Flüssigkeitsküvetten oder 8 cm-Gasküvetten.

D.1 Methylnitrit [78]

Die Synthese von Methylnitrit erfolgte in einem 2 l-Zweihalskolben, der mit einem 100 ml-Tropftrichter mit Gasrückführung versehen und mit einer 100 ml-Ampulle verbunden war. Zwischen Kolben und Ampulle befand sich ein mit gekörntem Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr. Alle Einzelteile der Apparatur waren über gasdichte Schraubverbindungen verbunden; der Tropftrichter war ebenfalls dicht verschlossen. Die Ampulle war außer der Schraubverbindung zur Apparatur mit einem Septum versehen, das während der Reaktion leicht geöffnet war, um einen Überdruck zu vermeiden. Der Kolben wurde mit Eis/Wasser auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Ampulle in Trockeneis/Ethanol auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Der Kolbeninhalt wurde mit einem Rührmagneten durchmischt.

Im Rundkolben wurden 69 g (1 mol) Natriumnitrit in 50 ml Methanol/40 ml Wasser vorgelegt. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde innerhalb von 3 h eine Lösung von 27 ml konz. Schwefelsäure in 50 ml Wasser zugetropft. Das entstehende gasförmige Methylnitrit wurde in der Ampulle als gelbe Flüssigkeit aufgefangen und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Dunkeln gelagert.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Reinheit: Im FTIR-Spektrum war kein Methanol nachweisbar.

D.2 Methoxymethylformiat

In einem 100 ml-Kolben wurden 40,6 g (0,6 mol) fein gemörsertes trockenes Natriumformiat (Aldrich, 99%) auf ca. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgewärmt. 11,3 ml (0,15 mol) Chlordi-

D Synthesen

methylether (Aldrich, technisch) wurden zügig mit einer Pipette zugegeben. Der Kolben wurde verschlossen und ca. 5 min geschüttelt, bis die Wärmeentwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die homogene weiße Masse 4 mal mit je 50 ml getrocknetem Diethylether extrahiert. Dieser Extrakt wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 25 ml eingengt und die zurückbleibende hellgelbe Flüssigkeit destilliert. Methoxymethylformiat wurde als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten. Die Dichtebestimmung erfolgte durch Auswiegen unterschiedlicher Volumina in zwei verschiedenen μl -Spritzen mittels einer Analysenwaage.

Ausbeute: 6,7 g (50 %); [79]: 40–60 %.

Reinheit: 97 % ($^1\text{H-NMR}$).

Sdp.: 99–100 °C/741,5 Torr; [79]: 103–105 °C/101 kPa.

Dichte: $(1,085 \pm 0,011)$ g/ml.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,15 (s, 1H); 5,33 (s, 2H); 3,51 (s, 3H)

[80]: δ (ppm) = 8,15 (s, 1H); 5,34 (s, 2H); 3,50 (s, 3H).

FTIR(Gasphase): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3014 (w), 2930 (s), 2845 (w), 1756 (ss),

1472 (w), 1402 (w), 1147 (s), 1140 (s), 1110 (s), 1105 (s),

1091 (s), 1084 (s), 901 (s), 895 (s).

UV(wäßr. Lösung): $\lambda_{\text{max.}}$ = 210 nm; $\sigma_{10} \approx 1 \cdot 10^{-19}$ cm^2 Molekül $^{-1}$.

UV(Gasphase): $\lambda_{\text{max.}}$ = 216 nm; $\sigma_{10} = (5,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-20}$ cm^2 Molekül $^{-1}$.

D.3 Methyldiformiat

Methyldiformiat wurde in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von Vinylencarbonat dargestellt. Dessen Doppelbindung wurde zunächst in einer Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen geschützt. Die Carbonatfunktion wurde dann hydrolysiert und in einem dritten Schritt in das entsprechende Formaldehydacetal überführt. Aus diesem wurde 1,3-Dioxol thermisch freigesetzt. Die entschützte Doppelbindung wurde schließlich photooxidativ zum Methyldiformiat gespalten. Da jeweils nur wenige Milligramm Methyldiformiat synthetisiert werden konnten, wurde die Substanz zwecks besserer Handhabbarkeit in Dichlormethan oder Deuteriochloroform gelöst. Alle Experimente wurden mit diesen Lösungen durchgeführt, die bei Raumtemperatur über Monate hinweg stabil waren.

D.3.1 Anthracen-Vinylencarbonat-Addukt [81]

In einem 500 ml Dreihalskolben (NS 29), versehen mit zwei übereinander montierten Rückflußkühlern als Luftkühler, wurden 89 g (0,5 mol) Anthracen (Aldrich, 95 %) und 43 g (0,5 mol) Vinylencarbonat (Aldrich, 97 %) in 250 ml *o*-Dichlorbenzol (Aldrich, 99 %) vorgelegt. Unter Rühren wurde mittels eines Siliconölbades für 46,5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der braunen Lösung wurden die abgetrennten Kristalle abfiltriert, mit Ethanol (Fluka, 96 %) gewaschen, bis das Fil-

trat farblos durchlief und im Vakuum getrocknet. Es wurden 115,4 g (87% d. Th.) hellbeigefarbene Nadeln erhalten.

Ausbeute: 115,4 g (87%).

Reinheit: keine Verunreinigung im ^1H - und ^{13}C -NMR erkennbar.

Fp.: 250–252 °C (unkorrigiert); [81]: 253–254 °C (unkorrigiert).

^1H -NMR (d_6 -DMSO): δ (ppm) = 7,46–7,39 (m, 4H); 7,24–7,20 (m, 4H); 5,01 (s, 2H); 4,85 (s, 2H).

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO): δ (ppm) = 154,0; 138,1; 137,3; 127,4; 127,1; 125,7; 76,1; 46,5.

D.3.2 Anthracen-Ethendiol-Addukt [81, 82]

Es wurden zwei Variationen der basischen Hydrolyse des Anthracen-Vinylencarbonat-Adduktes durchgeführt. Dabei wurde Natriumhydroxid entweder im Überschuß verwendet [82], oder äquimolar [81].

In einem 2l-Dreihalskolben (NS 29), versehen mit einem Rückflußkühler, wurden 50 g (189 mmol) Anthracen-Vinylencarbonat-Addukt und 14,1 g (353 mmol) Natriumhydroxid (Kraemer & Martin GmbH) in 725 ml Methanol und 110 ml Wasser suspendiert. Unter Rühren wurde mittels eines Siliconölbades für 21 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde mit 2 m-HCl (ca. 180 ml) sauer gestellt (pH 4) und abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde 2 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde am Rotationsverdampfer auf ein Drittel eingengt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, 3 mal mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beide Fraktionen wurden vereinigt und aus Methanol/Wasser (ca. 2:1) umkristallisiert, wobei farblose, blättchenförmige Kristalle erhalten wurden.

Ausbeute: 40,1 g (89%); [82]: 92%.

Reinheit: keine Verunreinigung im ^1H - und ^{13}C -NMR erkennbar.

Fp.: 198–199 °C (unkorrigiert); [82]: 202–204 °C.

^1H -NMR (d_6 -DMSO): δ (ppm) = 7,35–7,24 (m, 4H); 7,13–7,07 (m, 4H); 4,61 (bs, 2H); 4,34 (s, 2H); 3,86 (s, 2H).

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO): δ (ppm) = 140,7; 139,8; 126,1; 125,9; 125,4; 124,5; 66,8; 51,1.

In einem 2l-Dreihalskolben (NS 29), versehen mit Rückflußkühler, wurden 60 g (227 mmol) Anthracen-Vinylencarbonat-Addukt und 9 g (225 mmol) Natriumhydroxid (Kraemer & Martin GmbH) in 600 ml Ethanol und 600 ml Wasser suspendiert. Unter Rühren wurde mittels eines Siliconölbades zum Sieden erhitzt. Nach einer halben Stunde hatte sich eine klare Lösung gebildet. Nach insgesamt 3 h unter Rückfluß und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die leuchtend gelbe Lösung am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt. Die dabei ausfallenden farblosen, blättchenförmigen Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

D Synthesen

Ausbeute: 54,4 g (100 %).

Reinheit: keine Verunreinigung im ^1H - und ^{13}C -NMR erkennbar.

Fp.: 199–200 °C (unkorrigiert); [81]: 203 °C (unkorrigiert).

NMR: siehe oben.

D.3.3 Anthracen-Dioxol-Addukt [82, 83]

In einem 500 ml-Rundkolben (NS 29), versehen mit Wasserabscheider, Rückflußkühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurden 14,2 g (60 mmol) Anthracen-Ethen-diol-Addukt, 4,4 g (147 mmol) Paraformaldehyd (Ventron GmbH) sowie 100 mg (0,5 mmol) p-Toluolsulfonsäurehydrat (Aldrich, 98,5 %) in 150 ml Benzol suspendiert. Unter Rühren wurde mittels eines Siliconölbades zum Sieden erhitzt. Solange sich noch weiteres Wasser abschied, wurde nur bis zum leichten Rückfluß erhitzt (ca. 27 h), danach wurde stärker geheizt, bis alles überschüssige Formaldehyd im Rückflußkühler repolymerisiert war (weitere 46 h). Im Reaktionskolben befand sich ein Bodensatz aus farblosen, 6eckigen Kristallscheiben von ca. 5 mm Durchmesser. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden diese abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14,8 g (99 %); [82]: 80 %, [83]: 75 %.

Reinheit: keine Verunreinigung im ^1H - und ^{13}C -NMR erkennbar.

Fp.: 234–235 °C (unkorrigiert), 242–243 °C (korrigiert nach [84]);

[82]: 241–242 °C; [83]: 239–241 °C (korrigiert).

^1H -NMR (CF_3COOD): δ (ppm) = 7,73–7,67 (m, 4H); 7,60–7,51 (m, 4H); 5,30 (s, 2H); 5,08 (s, 1H); 5,02 (s, 1H); 4,54 (s, 2H).

^{13}C -NMR (CF_3COOD): δ (ppm) = 141,8; 141,2; 130,4; 130,2; 128,9; 128,2; 99,4; 82,3; 51,8.

D.3.4 1,3-Dioxol [82, 83]

Der Aufbau für die Retro-Diels-Alder-Reaktion bestand aus einem 100 ml-Rundkolben (NS 29) als Sumpf, der mit einer wassergekühlten Mikrovakuumdestillationsbrücke versehen war. Anstelle des Thermometers wurde eine Stickstoffzuleitung eingesetzt; der Vakuumvorstoß wurde mit einer Kühlfalle verbunden. Als Vorlage diente ein 10 ml-Spitzkolben. Die Apparatur wurde im Stickstoffstrom mit einem Heißluftfön getrocknet und unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Kühlfalle und der Vorlagekolben auf -78 °C abgekühlt (Trockeneis/Ethanol). Während der gesamten Reaktion wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Apparatur geführt.

Es wurden im Sumpf 14,2 g (57 mmol) Anthracen-Dioxol-Addukt und einige Kristalle 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Aldrich, 99 %) vorgelegt. Mit einem Heißluftfön wurde der Feststoff zunächst vorsichtig bis zur dunkelbraunen Schmelze, anschließend weiter bis zum Rückfluß erhitzt. Gelegentlich mußte der sublimierte farblose Feststoff aus dem oberen Bereich des Kolbens geschmolzen werden, um ein

Verstopfen der Destillationsbrücke zu verhindern. Nach 2 h, als keine Flüssigkeit mehr in der Brücke kondensierte, wurden alle Teile der Apparatur auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Vorlagekolben befanden sich ca. 2 ml, in der Kühlfalle wenige Tropfen einer hellgelben Flüssigkeit. Beide Fraktionen wurden vereinigt und nach Zugabe einiger Kristalle 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und einer Spatelspitze Natriumcarbonat über Nacht bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Das Rohprodukt wurde unter Stickstoff destilliert. Als Hauptfraktion wurde eine farblose, leicht trübe Flüssigkeit erhalten; nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumcarbonat verschwand die Trübung. Das 1,3-Dioxol wurde über mehrere Wochen unverändert bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Natriumcarbonat aufbewahrt.

Ausbeute: 1,8 g (45 %); [82]: 46 %, [83]: 35 %.

Reinheit: keine Verunreinigung im $^1\text{H-NMR}$ erkennbar.

Sdp.: 48–51 $^{\circ}\text{C}$; [83]: 51–52,5 $^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6,40 (s, 2H); 5,58 (s, 2H)
[82]: δ (ppm) = 6,38 (s, 2H); 5,57 (s, 2H).

D.3.5 Methylendiformiat [85, 86]

Der Aufbau für die Photooxidation bestand aus einem verspiegelten Dewargefäß, das halb mit Ethanol gefüllt wurde. Darin eingetaucht wurde ein großes Becherglas, das als Mantel für die Natriumlampe diente, um diese von dem Kühlmittel abzuschirmen. Um die Bildung von Eiskristallen an der Innenwandung zu minimieren und als Lampenkühlung wurde das Becherglas mit Stickstoffgas gespült. Eine Natriumlampe (Osram, 220 W) wurde innerhalb des Becherglases unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche montiert. Auf gleicher Höhe mit der Lampe wurde eine Waschflasche mit der Reaktionslösung in das Ethanol eingetaucht. Durch die Waschflasche wurde synthetische Luft geleitet. Nach dem Abkühlen des Ethanols auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Lampe eingeschaltet.

123 mg (1,7 mmol) 1,3-Dioxol und einige kleine Kristalle Tetraphenylporphin (Aldrich) wurden in 15 ml Methylenchlorid (Aldrich, HPLC-grade) gelöst und 4 h lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestrahlt. Der Fluß an synthetischer Luft durch die Reaktionslösung betrug ca. 5 ml/s. Anschließend wurde die Lösung im Wasserbad kurz zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der braune, zähflüssige Rückstand einer Kugelrohrdestillation bei Raumtemperatur unterworfen. Dabei destillierte wenig farblose Flüssigkeit in die mit Trockeneis gekühlte Vorlage. Die Tröpfchen wurden in 1 ml CDCl_3 aufgenommen.

Ausbeute: 24,3 mg (14 %).

Reinheit: leichte Verunreinigungen im $^1\text{H-NMR}$ erkennbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,09 (s, 2H); 5,91 (s, 2H)

[85]: δ (ppm) = 8,03 (s, 2H); 5,90 (s, 2H).

FTIR(Gasphase): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2950, 1773, 1770, 1765, 1168, 1096, 1091, 957.

[85](flüssige Phase): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1755, 1170, 1085.

Anhang E

Verwendete Gase und Chemikalien

Tabelle E.1: Verwendete Gase und Chemikalien. Alle Gase wurden von Messer Griesheim bezogen.

Gas	Reinheit (Vol%)	Chemikalie	Reinheit (%)	Herkunft
n-Butan	99,5	Dichlormethan	HPLC-grade	Aldrich
Chlor	99,8	Dimethoxymethan	99	Fluka
Chlorethan	99	Dimethylcarbonat	99	Fluka
Chlormethan	99,8	1,3-Dioxolan	99,8	Aldrich
Ethan	99,5	Ethanol	96	Fluka
Ethen	99,95	Ethylencarbonat	98	Aldrich
Methan	99,995	c-Hexan	99,9	Aldrich
Propan	99,95	Methanol	99,8	Fluka
Sauerstoff	99,995	1,3,5-Trioxan	99	Aldrich
Stickstoff	99,999	Wasserstoffperoxid	85	Peroxid-Chemie
Stickstoffdioxid	98			
Stickstoffmonoxid	99,8			
synthetische Luft (20.5 % O ₂ in N ₂)	99,995			

Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Haagen-Smit, E. F. Darley, M. Zaitlin, H. Hull, W. Noble.
Investigation on injury to plants from air pollution in the Los Angeles area.
Plant Physiology **27** (1952) 18–34.
- [2] M. Kremer.
Photosmog im Modell.
Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 192–196.
- [3] <http://www.umweltbundesamt.de>, Rubrik „Presse“ oder bei der Pressestelle
des Umweltbundesamtes, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin, 1999.
- [4] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr..
Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques.
John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [5] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis.
Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change.
John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [6] Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland - Ausgabe 1997.
Umweltbundesamt, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1997.
- [7] [http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/
emissionsentwicklung.htm](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/emissionsentwicklung.htm), Februar 1999.
- [8] [http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/pressmitteilungen/
okap399.htm](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/pressmitteilungen/okap399.htm), Juni 1999.
- [9] M. Groß.
Nobelpreis für Chemie - Mechanismen des Ozonschwunds in der Stratosphäre.
Spektrum der Wissenschaft (1995) 18–20.
- [10] K. Pickshaus und K. Priester (Herausgeber).
Lösemittel und Ersatzstoffe, Arbeit & Ökologie-Materialien 2.
Verlag der ökologischen Briefe, Frankfurt am Main, 1993.

- [11] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
5. vollständig überarbeitete Auflage, VCH, Weinheim, 1993, Band A24, Seiten 437–505.
- [12] T. J. Kelly, R. Mukund, C. W. Spicer, A. J. Pollack.
Concentrations and transformations of hazardous air pollutants.
Environmental Science and Technology **28** (1994) 378A–386A.
- [13] R. G. Derwent, M. E. Jenkin, S. M. Saunders.
Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under european conditions.
Atmospheric Environment **30** (1996) 181–199.
- [14] R. Grundmann.
Der Erfolg des Montrealer Protokolls.
Spektrum der Wissenschaft (1997) 116–122.
- [15] A. Patyk und U. Höpfner.
Komponenten-Differenzierung der Kohlenwasserstoffemissionen von KFZ.
Forschungsbericht 10506069 im Auftrag des Umweltbundesamtes, August 1995.
- [16] A. D. Little.
Auswirkungen einer veränderten Benzinzusammensetzung in Europa.
Forschungsbericht 10408507 im Auftrag des Umweltbundesamtes, April 1994.
- [17] B. Nierhauve.
Anmerkungen der Mineralölindustrie zu Forderungen nach umweltfreundlicheren Kraftstoffen.
mineralöl-mineralölrundschau (1994) 1–9.
- [18] US state orders fuel additive ban.
Chemistry & Industry (1999) 247.
- [19] Alcohols and Ethers: A Technical Assessment of their Application as Fuels and Fuel Components.
American Petroleum Institute, Washington D. C., Publ. No. 4261, 1988.
- [20] S. M. Japar, T. J. Wallington, J. F. O. Richert, J. C. Ball.
The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: t-butyl alcohol, dimethyl ether, and methyl t-butyl ether.
International Journal of Chemical Kinetics **22** (1990) 1257–1269.
- [21] L. Dodge and D. Naegeli.
Combustion Characterization of Methylal in Reciprocating Engines.
NREL/TP-425-6345, Distribution Code: UC-335, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, Juni 1994.

- [22] G. C. Pecci, M. G. Clerici, F. Giavazzi, F. Ancillotti, M. Marchionna, R. Patrini.
Oxygenated diesel fuels.
In: Proceedings of the International Symposium on Alcohol and Alternative Fuels, Florenz, 1991; Seiten 321–335.
- [23] R. Atkinson.
Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions.
Chemical Reviews **86** (1986) 69–201.
- [24] R. Atkinson.
Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds.
Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 2, 1994.
- [25] K. H. Becker, C. Dinis, H. Geiger, P. Wiesen.
Kinetics of the reaction of OH with di-n-butoxymethane (DBM) in the range 298–710 K.
Chemical Physics Letters **300** (1999) 460–464.
- [26] R. Neavyn, H. Sidebottom, J. Treacy.
Reactions of hydroxyl radicals with polyfunctional group oxygen-containing organic compounds.
In: P. M. Borrell (Herausgeber), The Proceedings of EUROTRAC Symposium '94, SPB Academic Publishing, The Hague, The Netherlands, 1994; Seiten 105–109.
- [27] E. Porter, J. Wenger, J. Treacy, H. Sidebottom, A. Mellouki, S. Téton, G. Le Bras.
Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with diethers and hydroxyethers.
Journal of Physical Chemistry A **101** (1997) 5770–5775.
- [28] L. P. Thüner, I. Barnes, T. Maurer, C. G. Sauer, K. H. Becker.
Kinetic study of the reaction of OH with a series of acetals at 298 ± 4 K.
International Journal of Chemical Kinetics **31** (1999) 797–803.
- [29] E. S. C. Kwok and R. Atkinson.
Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update.
Atmospheric Environment **29** (1995) 1685–1695.
- [30] R. Atkinson.
A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds.
International Journal of Chemical Kinetics **19** (1987) 799–828.

- [31] R. Atkinson.
Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes.
Journal of Physical and Chemical Reference Data **26** (1997) 215–290.
- [32] C. G. Sauer, I. Barnes, K. H. Becker, H. Geiger, T. J. Wallington, L. K. Christensen, J. Platz, O. J. Nielsen.
Atmospheric chemistry of 1,3-dioxolane: Kinetic, mechanistic, and modeling study of OH radical initiated oxidation.
Journal of Physical Chemistry A **103** (1999) 5959–5966.
- [33] T. Maurer, H. Hass, I. Barnes, K. H. Becker.
Kinetic and product study of the atmospheric photooxidation of 1,4-dioxane and its main reaction product ethylene glycol diformate.
Journal of Physical Chemistry A **103** (1999) 5032–5039.
- [34] Fluka Chemika BioChemika Analytika 1997/98.
Fluka Chemie AG, Industriestraße 25, CH-9471 Buchs SG 1, CH.
- [35] ALDRICH Katalog/Handbuch Feinchemikalien 1999-2000.
SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Postfach, D-82039 Deisenhofen, FRG.
- [36] Technical Bulletin: Methylal.
LAMBIOTTE & Cie, 18 Aubépines ave, B-1180 Brüssel, B, Januar 1994.
- [37] M. Beaujean.
private Mitteilung, Januar 1997.
- [38] K. H. Becker (Herausgeber).
The European Photoreactor EUPHORE. Final Report of the EC-Project, Contract EV5V-CT92-0059.
FB 9 - Physikalische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstrasse 20, 42097 Wuppertal, FRG, 1996.
- [39] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach.
Relative rate constants for the reaction of hydroxyl radical with aldehydes.
Journal of Physical Chemistry **82** (1978) 132–134.
- [40] I. Barnes, V. Bastian, K. H. Becker, E. H. Fink, F. Zabel.
Reactivity studies of organic substances towards hydroxyl radicals under atmospheric conditions.
Atmospheric Environment **16** (1982) 545–550.
- [41] E. Vésine and A. Mellouki.
UV absorption cross sections for a series of formates.
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique **94** (1997) 1634–1641.

- [42] G. Scheibe, F. Povenz, C. F. Linström.
Über die Lichtabsorption einiger Kohlenstoffverbindungen im Schumann-Ultraviolett.
Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig) B **20** (1933) 283–304.
- [43] R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer, J. N. Pitts, Jr..
Alkyl nitrate formation from the NO_x-air photooxidations of C₂–C₈ n-alkanes.
Journal of Physical Chemistry **86** (1992) 4563–4569.
- [44] F. Kirchner und K. H. Becker.
Kinetische Untersuchungen an Peroxynitrat- und Peroxy-Radikalen.
Bericht Nr. 29, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, FB 9 - Physikalische Chemie, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal, FRG, Mai 1994.
- [45] A. Mayer-Figge und K. H. Becker.
Thermischer Zerfall von Peroxynitrat- verschiedener Struktur: Experimentelle Untersuchungen und Berechnungen.
Bericht Nr. 42, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, FB 9 - Physikalische Chemie, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal, FRG, September 1997.
- [46] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. C. Ball, A. M. Straccia, J. Platz, L. K. Christensen, J. Sehested, O. J. Nielsen.
Atmospheric chemistry of dimethoxymethane (CH₃OCH₂OCH₃): Kinetics and mechanism of its reaction with OH radicals and fate of the alkoxy radicals CH₃OCHO(·)OCH₃ and CH₃OCH₂OCH₂O(·).
Journal of Physical Chemistry A **101** (1997) 5302–5308.
- [47] S. Zabarnick, J. W. Fleming, M. C. Lin.
Kinetics of hydroxyl radical reactions with formaldehyde and 1,3,5-trioxane between 290 and 600 K.
International Journal of Chemical Kinetics **20** (1987) 117–129.
- [48] J. Platz, L. K. Christensen, J. Sehested, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, C. Sauer, I. Barnes, K. H. Becker, R. Vogt.
Atmospheric chemistry of 1,3,5-trioxane: UV spectra of c-C₃H₅O₃(·) and (c-C₃H₅O₃)O₂(·) radicals, kinetics of the reactions of (c-C₃H₅O₃)O₂(·) radicals with NO and NO₂, and atmospheric fate of the alkoxy radical (c-C₃H₅O₃)O(·).
Journal of Physical Chemistry A **102** (1998) 4829–4838.
- [49] M. Bilde, T. E. Møgelberg, J. Sehested, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, M. D. Hurley, S. M. Japar, M. Dill, V. L. Orkin, T. J. Buckley, R. E. Huie, M. J. Kurylo.
Atmospheric chemistry of dimethyl carbonate: Reaction with OH radicals, UV spectra of CH₃OC(O)OCH₂ and CH₃OC(O)OCH₂O₂ radicals, reactions of CH₃OC(O)OCH₂O₂ with NO and NO₂, and fate of CH₃OC(O)OCH₂O radicals.
Journal of Physical Chemistry A **101** (1997) 3514–3525.
- [50] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh.
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.
4., überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991; Seite 9.

- [51] W. R. Stockwell, H. Geiger, K. H. Becker.
Estimation of incremental reactivities for multiple day scenarios: An application to ethane, acetone and dimethoxymethane.
eingereicht bei *Atmospheric Environment* (1998) .
- [52] T. J. Wallington, P. Dagaut, R. Liu, M. J. Kurylo.
The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of esters over the temperature range 240–440 K.
International Journal of Chemical Kinetics **20** (1988) 177–186.
- [53] K. H. Becker, C. M. Freitas Dinis, H. Geiger, P. Wiesen.
The reactions of OH radicals with di-i-propoxymethane and di-sec-butoxymethane: Kinetic measurements and structure activity relationships.
Physical Chemistry Chemical Physics **1** (1999) 4721–4726.
- [54] P. Dagaut, R. Liu, T. J. Wallington, M. J. Kurylo.
The gas phase reactivity of aliphatic polyethers towards OH radicals: Measurements and predictions.
International Journal of Chemical Kinetics **21** (1989) 1173–1180.
- [55] K. Stemmler, W. Mengon, J. A. Kerr.
OH Radical initiated photooxidation of 2-ethoxyethanol under laboratory conditions related to the troposphere: Product studies and proposed mechanism.
Environmental Science and Technology **30** (1996) 3385–3391.
- [56] K. Stemmler, W. Mengon, D. J. Kinnison, J. A. Kerr.
OH Radical-initiated oxidation of 2-butoxyethanol under laboratory conditions related to the troposphere: Product studies and proposed mechanism.
Environmental Science and Technology **31** (1997) 1496–1504.
- [57] P. Dagaut, R. Liu, T. J. Wallington, M. J. Kurylo.
Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers.
Journal of Physical Chemistry **94** (1990) 1881–1883.
- [58] J. March.
Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms, and Structure.
3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [59] online-Recherche in der Beilstein-Datenbank, August 1999.
- [60] A. Eucken (Herausgeber).
Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.
6. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1951; Band I, Teil 3, Abbildung 69.
- [61] J. Wenger, E. Porter, E. Collins, J. Treacy, H. Sidebottom.
Mechanisms for the chlorine atom initiated oxidation of dimethoxymethane and 1,2-dimethoxyethane in the presence of NO_x.
Chemosphere **38** (1999) 1197–1204.

- [62] M. E. Jenkin, G. D. Hayman, T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. C. Ball, O. J. Nielsen, T. Ellermann.
Kinetic and mechanistic study of the self-reaction of $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ radicals at room temperature.
Journal of Physical Chemistry **97** (1993) 11 712–11 723.
- [63] W. Thomas.
Mechanistische und kinetische Studie zur Ozonolyse von Ethen in der Gasphase.
Dissertation, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, FB 9 - Physikalische Chemie, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal, FRG, März 1997.
- [64] A. El Boudali, S. Le Calvé, G. Le Bras, A. Mellouki.
Kinetic studies of OH reactions with a series of acetates.
Journal of Physical Chemistry **100** (1996) 12 364–12 368.
- [65] S. Le Calvé, G. Le Bras, A. Mellouki.
Temperature dependence for the rate coefficients of the reactions of the OH radical with a series of formates.
Journal of Physical Chemistry A **101** (1997) 5489–5493.
- [66] S. Le Calvé, G. Le Bras, A. Mellouki.
Kinetic studies of OH reactions with a series of methyl esters.
Journal of Physical Chemistry A **101** (1997) 9137–9141.
- [67] A. Notario, G. Le Bras, A. Mellouki.
Absolute rate constants for the reactions of Cl atoms with a series of esters.
Journal of Physical Chemistry A **102** (1998) 3112–3117.
- [68] D. C. Williams and L. N. O'Rji.
Kinetics of the reactions of OH radicals with selected acetates and other esters under simulated atmospheric conditions.
International Journal of Chemical Kinetics **25** (1993) 539–548.
- [69] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina.
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 11.
JPL Publication 94-26, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, Dezember 1994.
- [70] R. Atkinson.
Atmospheric reactions of alkoxy and β -hydroxyalkoxy radicals.
International Journal of Chemical Kinetics **29** (1997) 99–111.
- [71] H. Plagens.
private Mitteilung, 1997.
- [72] M. M. Maricq, J. J. Szenté, J. D. Hybl.
Kinetic studies of the oxidation of dimethyl ether and its chain reaction with Cl_2 .
Journal of Physical Chemistry A **101** (1997) 5155–5167.

- [73] J. Sehested, T. Møgelberg, T. J. Wallington, E. W. Kaiser, O. J. Nielsen.
Dimethyl ether oxidation: Kinetics and mechanism of the $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2$ reaction at 296 K and 0.38-940 torr total pressure.
Journal of Physical Chemistry **100** (1996) 17 218–17 222.
- [74] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina.
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 12.
JPL Publication 97-4, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, Januar 1997.
- [75] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe.
Evaluated kinetic, photochemical and heterogenous data for atmospheric chemistry: Supplement V.
Journal of Physical and Chemical Reference Data **26** (1997) 521–1011.
- [76] T. Khatoon, J. Edelbüttel-Einhaus, K. Hoyer mann, H. G. Wagner.
Rates and mechanisms of the reactions of ethanol and propanol with fluorine and chlorine atoms.
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie **93** (1989) 626–632.
- [77] P. H. Wine and D. H. Semmes.
Kinetics of $\text{Cl}(^2\text{P}_j)$ reactions with the chloroethanes $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_3CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, and $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$.
Journal of Physical Chemistry **87** (1983) 3572–3578.
- [78] W. D. Taylor, T. D. Allston, M. J. Moscato, G. B. Fazekas, R. Kozlowski, G. A. Takacs.
Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate.
International Journal of Chemical Kinetics **12** (1980) 231–240.
- [79] K. Pihlaja and A. Lampi.
 ^{13}C NMR Chemical shifts—A conformational probe for 1-alkoxyalkyl esters.
Acta Chemica Scandinavica B **40** (1986) 196–199.
- [80] D. P. Weeks and F. W. Field.
Chemical ionization mass spectrometry. XI. Reactions of methoxymethyl formate and methoxymethyl acetate with methane and isobutane.
J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 1600–1605.
- [81] T. L. Patton.
Chemical Abstracts **53** (1959) 7127h.
- [82] G. H. Posner and T. D. Nelson.
Stereocontrolled synthesis of highly functionalized cyclohexenes. A short synthesis of a chorismic acid precursor.
Tetrahedron **46** (1990) 4573–4586.

- [83] N. D. Field.
The preparation of 1,3-dioxole and 2,2-dimethyl-1,3-dioxole.
Journal of the American Chemical Society **83** (1961) 3504–3507.
- [84] F. W. Küster und A. Thiel.
Rechentafeln für die chemische Analytik.
103. bearb. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [85] A. P. Schaap.
Formation of stable bicyclic 1,2-dioxetanes from the addition of singlet oxygen to p-dioxene and 1,3-dioxole.
Tetrahedron Letters **21** (1971) 1757–1760.
- [86] W. M. Horspool and P.-S. Song (Herausgeber).
CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology.
CRC Press, Boca Raton, 1995; Seiten 337–338.