

**Troposphärische Abbaumechanismen ausgesuchter
Glykoldiether und Formaldehydacetale**

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades

(Dr. rer. nat.)

des

Fachbereichs 9 - Chemie

der

Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von

Tobias Maurer

aus

Hilden

im

Dezember 1999

Für Verena und David

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

Referent: Prof. Dr. K. H. Becker

Korreferent: Prof. Dr. E. H. Fink

Herrn Professor Becker danke ich für die Überlassungen des Themas, die Unterstützung und Förderung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Professor Fink danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. I. Barnes danke ich für seine kritischen Anmerkungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dipl. Ing. W. Nelsen und Herrn R. Giese danke ich für die technische Unterstützung.

Bei den Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe und des Ford Forschungszentrums Aachen möchte ich mich für die Hilfsbereitschaft und freundliche Zusammenarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen meines Büros, für die anregende und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Abstract

In this work, the oxidation of selected ethylene glycol diethers, formaldehyde acetals and formates has been studied under simulated tropospheric conditions in the laboratory in order to develop degradation mechanisms. In order to be able to use the data for model simulations rate coefficients have been measured for reaction of OH with, the ethylene glycol diethers, 1,4-dioxane and 1,2-dimethoxy ethane, the formaldehyde acetals, diethoxy methane and di-*n*-butoxy methane and the product of the 1,2-dimethoxy ethane oxidation, 2-methoxy ethyl formate. Detailed product studies have also been performed on the OH initiated oxidation of the above compounds.

Cl atom initiated product studies have been performed on another product of the 1,2-dimethoxy ethane oxidation, methyl formate and also a product of the 1,4-dioxane oxidation, ethylene-1,2-diformate. This approach was necessary to emulate OH radical chemistry because of the very slow reaction of methyl formate and ethylene-1,2-diformate with OH radicals.

The rate constants for the reaction of OH with the diethers and acetals were determined at 1000 mbar total pressure and 298 ± 2 K using the relative rate technique. They all react rapidly with OH radicals, the measured rate coefficients were in the range $(1-3) \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and are in good agreement with known literature values where available. Rate coefficients (in units of $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) were also determined for the reaction of OH with the following selected diether and acetal oxidation products:

$(4.77 \pm 0.61) \cdot 10^{-13}$ for ethylene-1,2-diformate,

$(5.12 \pm 0.16) \cdot 10^{-12}$ for 2-methoxy ethyl formate,

$(3.71 \pm 0.22) \cdot 10^{-12}$ for ethoxy methyl formate,

$(8.00^{+0.81}_{-0.66}) \cdot 10^{-12}$ for *n*-butoxy methyl formate,

$(1.79 \pm 0.10) \cdot 10^{-12}$ for diethyl carbonate and

$(7.07^{+1.51}_{-0.88}) \cdot 10^{-12}$ for di-*n*-butyl carbonate.

A rate coefficient of $(3.39 \pm 0.13) \cdot 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ has also been determined for the reaction of Cl atoms with ethylene-1,2-diformate. All of the above represent first-time determinations of the rate constants.

The product studies have shown that the main reaction of oxy radicals of the type $\text{-OCH}_2\text{CH(O}(\bullet)\text{)O-}$, which are formed in the OH initiated oxidation of 1,4-dioxane and 1,2-dimethoxy ethane ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) in the presence of NO_x , is C-C bond scission to give ethylene-1,2-diformate (unit yield) and methyl formate ($90 \pm 9\%$ C), respectively. The oxy radical of the type $\text{-OCH}_2\text{(O}(\bullet)\text{)}$, which is also formed in the OH initiated oxidation of 1,2-dimethoxy ethane, reacts solely with O_2 via H-atom abstraction to form 2-methoxy ethyl formate. In the absence of NO_x the yields of ethylene-1,2-diformate and methyl formate decrease to 55 %C and 75 %C, respectively. Additional products in the NO_x free 1,2-dimethoxy ethane system are methoxy methyl hydroperoxide and methoxy methyl acetate. The oxy radical of the type $\text{-OCH(O}(\bullet)\text{)O-}$, which is formed in the OH oxidation of both diethoxy methane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$) and di-*n*-butoxy methane ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$) by an attack at the central $\text{-CH}_2\text{-}$ group, reacts only with O_2 via H-atom abstraction to form diethyl carbonate and di-*n*-butyl carbonate, respectively. Reaction at the alkyl side chain at the $\text{-CH}_2\text{-}$ group in α -position to the O atom results mainly in the formation of an alkoxy methyl formate and an aldehyde, e.g. ethoxy methyl formate and formaldehyde in the case of diethoxy methane and *n*-butoxy methyl formate and propanal in the case of di-*n*-butoxy methane. Further products of the diethoxy methane oxidation are acetaldehyde, acetic acid, ethyl formate and ethoxy methyl acetate and in the case of the di-*n*-butoxy methane oxidation, *n*-butyl formate and *n*-butoxy methyl butyrate.

The Cl initiated oxidation of methyl formate and ethylene-1,2-diformate forms formic acid anhydride, formic acid and CO as the main products both in the presence and absence of NO_x . An α -ester rearrangement of the $\text{HC(O)OCH}_2\text{O}(\bullet)\text{-}$ radical has been invoked to explain the formation of formic acid and CO. In the presence of NO_2 , formation of characteristic infrared absorption features attributable to alkyl formyl peroxy nitrates have been observed during the oxidation of both compounds. No such compound was observed in the OH initiated oxidation of 2-methoxy ethyl formate, the oxidation of which also leads to formic acid anhydride, formic acid and CO in addition to ethylene-1,2-diformate and methyl formate.

1 EINLEITUNG	1
1.1 DIE BEDEUTUNG DES EINSATZES VON ETHERN UND ACETALEN FÜR DIE ATMOSPHERE	1
1.2 STAND DES WISSENS	4
1.3 ZIEL DIESER ARBEIT	8
2 EXPERIMENTELLER TEIL	10
2.1 BESCHREIBUNG DES EXPERIMENTELLEN AUFBAUS	10
2.1.1 Die 1080 l-Reaktionskammer.....	10
2.1.2 Die 480 l-Reaktionskammer.....	11
2.1.3 Die 405 l-Reaktionskammer.....	13
2.1.4 Die 20 l-Reaktionskammer.....	14
2.1.5 Der Europäische Photoreaktor EUPHORE	15
2.2 DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE.....	18
2.2.1 Messungen in Reaktionskammern im Labor	18
2.2.2 Messungen im europäischen Photoreaktor EUPHORE.....	21
3 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN	22
3.1 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DIETHERN UND ACETALEN	22
3.1.1 Ergebnisse.....	22
3.1.2 Diskussion	25
3.2 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN FORMIATEN UND CARBONATEN.....	28
3.2.1 Ergebnisse.....	28
3.2.2 Diskussion	34
3.3 LEBENSDAUERN GEGENÜBER OH-RADIKALEN IN DER ATMOSPHERE.....	36
4 PRODUKTUNTERSUCHUNGEN AN DIETHERN UND ACETALEN	38
4.1 ALLGEMEINE ABBAUMECHANISMEN VON DIETHERN UND ACETALEN.....	38
4.2 OH-REAKTION VON 1,4-DIOXAN (DOX).....	40
4.2.1 Ergebnisse.....	40
4.2.2 Diskussion	42
4.3 OH-REAKTION VON 1,2-DIMETHOXYETHAN (DMET)	48
4.3.1 Ergebnisse.....	48
4.3.2 Diskussion	50
4.4 OH-REAKTION VON DIETHOXYMETHAN (DEM)	58

4.4.1 Ergebnisse.....	58
4.4.2 Diskussion	60
4.5 OH-REAKTION VON DI-N-BUTOXYMETHAN (DNBM)	72
4.5.1 Ergebnisse.....	72
4.5.2 Diskussion	74
5 PRODUKTUNTERSUCHUNGEN AN FORMIATEN.....	78
5.1 ALLGEMEINER ABBAUMECHANISMUS VON FORMIATEN	78
5.2 CL-REAKTION VON METHYLFORMIAT (MF)	80
5.2.1 Ergebnisse.....	80
5.2.2 Diskussion	81
5.3 CL-REAKTION VON ETHYLEN-1,2-DIFORMIAT (EDF)	84
5.3.1 Ergebnisse.....	84
5.3.2 Diskussion	85
5.4 OH-REAKTION VON 2-METHOXYETHYLFORMIAT (MEF)	90
5.4.1 Ergebnisse.....	90
5.4.2 Diskussion	92
6 VERGLEICH DER UNTERSUCHTEN DIEHTER, ACETALE UND FORMIATE.....	97
7 BEDEUTUNG FÜR DIE CHEMIE DER ATMOSPHERE	99
8 ZUSAMMENFASSUNG	101
9 ANHANG	103
9.1 SYNTHESE VON ETHYLEN-1,2-DIFORMIAT UND 2-METHOXYETHYLFORMIAT	103
9.2 SYNTHESE DER ALKOXYMETHYLFORMIATE UND ALKOXYMETHYLESTER.....	104
9.3 METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER ABSORPTIONSQUERSCHNITTE	105
9.4 REINHEIT UND HERKUNFT DER VERWENDETEN GASE UND CHEMIKALIEN.....	106
9.5 ABKÜRZUNGEN UND STRUKTUREN VERWENDETER VERBINDUNGEN.....	107
10 LITERATURVERZEICHNIS	108

1 EINLEITUNG

1.1 DIE BEDEUTUNG DES EINSATZES VON ETHERN UND ACETALEN FÜR DIE ATMOSPHERE

Mit Beginn der Kohleverbrennung im 13. Jahrhundert zeichnete sich ab, daß anthropogene Emissionen zu einer Belastung für die Umwelt und somit auch für die Gesundheit des Menschen werden können.

Es war John Evelyn, der erstmals im 17. Jahrhundert die durch Verbrennen von schwefelhaltiger Kohle entstehende Luftverschmutzung und deren Wirkung auf den Menschen beschrieb [1]. Dabei handelte es sich um den sogenannten "London-Smog" ("Smog" = Smoke und Fog), der in Verbindung mit Emissionen von SO₂, Ruß und feuchtkalter Luft in den Morgenstunden auftrat. Heutzutage ist durch Verdrängung der Kohle als Brennstoff in den Haushalten und durch verbesserte Filteranlagen in den Industriestaaten der "London Smog" nicht mehr zu finden. Vielmehr ist es heute eine andere Art des "Smogs", der in den 40er Jahren in Los Angeles erstmals beschrieben wurde. Dieses Phänomen ist seitdem unter dem Namen "Los Angeles-Smog" [2] bekannt und beschäftigt nach wie vor Politik und Wissenschaft. In Deutschland unter dem Namen "Sommersmog" bekannt, handelt es sich beim "Los Angeles-Smog" um die erhöhte Bildung von Photooxidantien, vornehmlich Ozon. Er entsteht durch das Zusammentreffen von erhöhten anthropogenen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC = volatile organic compound) und Stickoxiden (NO_x = NO + NO₂) bei Sonneneinstrahlung und Mangel an Luftdurchmischung.

Als Hauptverursacher des Sommersmogs werden vom Umweltbundesamt der Kraftfahrzeugverkehr, Industrieanlagen, Kraft-/Fernheizwerke und Haushaltsheizungen bezeichnet [3]. Bei einer vorläufigen Gesamtemission für das Jahr 1994 von 2135 kt flüchtiger organischer Verbindungen ohne Methan (ohne natürliche Quellen und ohne Hochseebunkerung) sind die Anteile des Straßenverkehrs mit 677 kt und die Verwendung von Lösemitteln (Industrie, Gewerbe und Haushalt) mit 1090 kt am größten. Dem leicht sinkenden Kraftstoffverbrauch pro PKW steht dabei ein Anstieg des Kraftfahrzeugbestandes gegenüber. Es ist zwar eine abnehmende Steigerungsrate pro Jahr im Zeitraum von 1991 bis 1996 zu beobachten, dennoch stieg der Kraftfahrzeugbestand in diesem Zeitraum um etwa 2,5 Millionen PKW auf eine Gesamtanzahl für 1996 von rund 41 Millionen mit einem Anteil der Diesel-PKW von 14%. Hinzu kommt ein Anstieg der LKW auf eine Gesamtanzahl für 1995 von rund 2,3 Millionen [3].

Die weiterhin steigende Zahl an Kraftfahrzeugen und der damit in Zusammenhang stehende Anstieg von anthropogenen Emissionen benötigt intensive Untersuchungen und Lösungsansätze zur Behebung der daraus entstehenden Probleme für die Umwelt und für die Gesundheit der direkt betroffenen Menschen. Neben dem Problem des Sommersmogs mit erhöhten Ozonwerten steht auch noch das des vermehrten Abgasausstoßes von Partikeln durch Kraftfahrzeuge.

Ein Ansatzpunkt ist in diesem Zusammenhang der Einsatz sogenannter "Reformulierter Kraftstoffe" [4]. Darunter wird der Zusatz sauerstoffhaltiger VOC, wie zum Beispiel Ether, zu Kraftstoffen verstanden, der eine positive Veränderung der Abgaszusammensetzung bewirken soll. Seit den 70er Jahren in den USA eingesetzt [5] und seit einigen Jahren auch in Deutschland als Zusatz im Super-Kraftstoff als "Super Plus" vorhanden, ist Methyl-*tert*-butylether (MTBE) als bekanntestes Kraftstoffadditiv nicht unumstritten. Von Vorteil ist, daß durch dessen Zusatz eine vollständigere Verbrennung erreicht wird und somit der Gehalt an CO im Abgas reduziert wird [6]. Weiterhin hat MTBE den Vorteil, daß die Oktanzahl des Kraftstoffs bei gleichzeitiger Reduzierung des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht negativ beeinflußt wird. Untersuchungen schätzen darüber hinaus eine Reduzierung der Benzolemission in Abgasen durch den Einsatz von MTBE auf 30 bis 40 % ab [7]. Der Nachweis von MTBE im Grundwasser [8] und in Trinkwasserbrunnen [9] hat andererseits vermehrte Diskussionen und Studien über den Einfluß von MTBE auf den menschlichen Organismus entstehen lassen. Überschreitungen der in den USA vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Grenzwerte für Trinkwasser [10] haben sogar dazu geführt, daß in Kalifornien der Zusatz von MTBE im Kraftstoff ab dem Jahr 2003 verboten wird [11].

Der vermehrte Einsatz von MTBE hat aber nicht nur erhöhte MTBE-Konzentrationen im Grundwasser zur Folge, was hauptsächlich auf Leckagen von Kraftstofftanks und Leitungen zurückgeführt wird [8,9]. Feldmessungen in Städten [12], eine Tunnelmessung in Brasilien [13] und direkte Messungen an Tankstellen in Finnland [14] zeigen darüber hinaus, daß der Einsatz von MTBE als Kraftstoffadditiv zur direkten Emission dieser Komponente in die Atmosphäre führt. So wurden MTBE-Konzentrationen von 1,5 bis 4 ppb in der Stadtluft [12], $6,6 \pm 4,3$ ppb bei den Tunnelmessungen [13] und bis zu 35 ppb "direkte" Emissionen an finnischen Tankstellen [14] in der Luft nachgewiesen.

Während MTBE zu den Monoethern gehört, fallen Ethylenglykoldiether (RO-CH₂-CH₂-OR') und Formaldehydacetale (R-O-CH₂-O-R') mit jeweils zwei Sauerstoffatomen in die Klasse der Polyether. Die Ethylenglykoldiether und Formaldehydacetale werden derzeit in erster Linie als

Lösemittel verwendet. Eine zyklische Form des Ethylenglykolethers, das 1,4-Dioxan, wird zum Beispiel als Lösemittel zur Synthese von Lacken, Farben, Polituren, Farbstoffen, Wachsen, Harzen und Kunststoffen eingesetzt [15]. Die Klasse der Formaldehydacetale wird auch als Zusatz für Dieselmotoren diskutiert und könnte somit unter Umständen eine ähnliche Bedeutung erlangen wie MTBE. Als besonders geeignet erwiesen sich dabei in Studien Dimethoxymethan und Di-*n*-butoxymethan. Testzyklen dieser Verbindungen mit Dieselmotoren haben gezeigt, daß sie sich als Zusatz im Dieselmotorkraftstoff dazu eignen, die Emission von Ruß und Kohlenwasserstoffen im Abgas zu reduzieren [16].

Die Problematik des MTBE zeigt deutlich, daß vor dem vermehrten Einsatz neuer Verbindungen deren physikalisches und luftchemisches Verhalten bekannt sein sollte, um mögliche Umweltprobleme von vornherein ausschließen zu können. Große Bedeutung bei der Betrachtung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) bzw. Verbindungen, die leicht in die Atmosphäre eingebracht werden, kommt dabei der Frage nach dem Verbleib dieser Verbindungen in der Atmosphäre zu. Der Abbau über Reaktionen mit OH-Radikalen ist dabei, neben trockener und nasser Deposition, der Hauptprozeß, der zum Verlust dieser Verbindungen in der Atmosphäre führt [17]. Neben der Lebensdauer dieser Verbindung in der Atmosphäre ist auch die Art des Abbaus und das Wissen über die Bildung möglicher Folgeprodukte von großer Wichtigkeit. Erste Studien zum Ozonbildungspotential (OBP) sauerstoffhaltiger Verbindungen weisen darauf hin, daß sich das OBP von Verbindungen wie z. B. MTBE, Diethylether und Dimethylether nicht deutlich von dem einer Standard-Luft-NMHC-Mischung unterscheidet [18]. Es wird aber ebenfalls darauf hingewiesen, daß es wichtig ist, neben den kinetischen Daten auch die Abbaumechanismen und damit die Folgeprodukte zu kennen. So besitzen zum Beispiel die Verbindungen, bei deren Abbau Formaldehyd gebildet wird, ein höheres OBP, obwohl sie vielleicht langsamer mit OH-Radikalen reagieren. Ein genau bekannter Abbaumechanismus ist also notwendig, um schließlich den Einfluß der Verbindung und ihrer Produkte auf den Photooxidantienhaushalt und damit die Bildung von Ozon abschätzen zu können.

1.2 STAND DES WISSENS

Der Abbau von Ethern in der Atmosphäre findet am Tag fast ausschließlich durch die Reaktion mit OH-Radikalen statt. Durch die in Ethern enthaltenen Sauerstoffatome wird unter anderem die OH-Reaktivität des Moleküls im Vergleich zu den Alkanen deutlich erhöht. Die Reaktivität der Ether ist daher vergleichbar mit der einfacher Alkene. Die Lebensdauern liegen somit im Bereich eines Tages. Seitdem der Einsatz von Ethern als Kraftstoffadditive diskutiert wird, finden sich in der Literatur viele Daten hauptsächlich zu den OH-Geschwindigkeitskonstanten und den Abbaumechanismen von symmetrischen Monoethern wie zum Beispiel Dimethylether [19], Diethylether [20] und Di-*iso*-propylether [21]. Die Studien zu den Abbaumechanismen zeigen, daß der Angriff eines OH-Radikals hauptsächlich unter Abstraktion eines H-Atoms, das an ein C-Atom in α -Position zum Ethersauerstoffatom gebunden ist, erfolgt. Dieser Kanal führt je nach Ether hauptsächlich durch weitere H-Abstraktion bzw. durch C-C-Bindungsbruch zur Bildung von Estern der Ameisensäure, den sogenannten Formiaten. So bildet zum Beispiel der wichtige Ether MTBE das *tert*-Butylformiat mit Ausbeuten von 63 bis 76 mol% [22,23] und Ethyl-*tert*-butylether das *tert*-Butylformiat mit einer Ausbeute von 64 mol% [24]. Untersuchungen am einfachsten Ether, dem Dimethylether, zeigen, daß die Reaktion unter atmosphärischen Bedingungen zu fast 100% unter Bildung von Methylformiat abläuft [19]. Selbst wenn also kein C-C-Bindungsbruch mehr möglich ist, reagiert ein entsprechendes Alkoxyradikal mit O₂ zum Formiat und HO₂, nicht aber unter C-O-Bindungsbruch (siehe Abbildung 1.1).

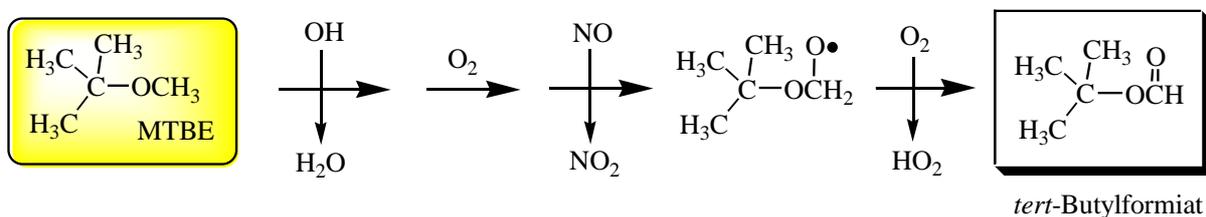
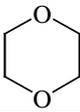
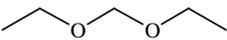
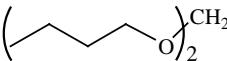


Abbildung 1.1: Darstellung der Bildung eines Formiat am Beispiel der OH-Reaktion von Methyl-*tert*-butylether (MTBE).

Zu den Polyethern und Acetalen sind in der Literatur hauptsächlich kinetische Studien [25,26,27,28] zu finden. Beispiele dazu sind in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Produktstudien wurden unter anderem an 1,4-Dioxan (DOX) [29], Dimethoxymethan (DMM) [30,31] und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) [31] durchgeführt.

Tabelle 1.1: Auflistung aus der Literatur bekannter und für diese Arbeit wichtiger OH-Geschwindigkeitskonstanten von Ethylenglykoldiethern und Acetalen.

Substanz	k_{OH} [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]	Literatur
1,4-Dioxan (DOX) 	$(1,09 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$ $(0,97 \pm 0,08) \cdot 10^{-11}$ $(1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-11}$	Dagaut et al. [26] Porter et al. [28] Porter et al. [28]
1,2-Dimethoxyethan (DMET) 	$(2,81 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$ $(2,67 \pm 0,31) \cdot 10^{-11}$	Porter et al. [28] Porter et al. [28]
Diethoxymethan (DEM) 	$(1,68 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$ $(2,04 \pm 0,14) \cdot 10^{-11}$ $(2,06 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	Dagaut et al. [25] Porter et al. [28] Porter et al. [28]
Di-n-butoxymethan (DNBM) 	$(3,21 \pm 0,79) \cdot 10^{-11}$ $(3,47 \pm 0,42) \cdot 10^{-11}$	Becker et al. [32] Thüner et al. [33]

Wie im nachfolgenden zu erkennen ist, wird bei mechanistischen Untersuchungen die Radikalreaktion oft durch Cl-Atome initiiert. Der Gebrauch von Cl-Atomen an Stelle von OH-Radikalen hat mehrere Vorteile. So reagieren Cl-Atome in der Regel schneller mit den Kohlenwasserstoffen als OH-Radikale, und die Erzeugung von Cl-Atomen bereitet in den meisten experimentellen Systemen weniger Probleme als die Erzeugung von OH-Radikalen. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Selektivität bei der H-Abstraktionsreaktion des Cl-Atoms gegenüber dem OH-Radikal nicht wesentlich unterscheidet.

Die Cl-initiierte Gasphasenoxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Gegenwart von NO_x bildet, wie in Abbildung 1.2 A) angedeutet, zu 100 mol% das C-C-Spaltungsprodukt Ethylen-1,2-diformiat [29]. Da das Produkt aber selbst nicht als Referenzverbindung zur Verfügung stand, wurde es mit Hilfe von Literaturdaten als einziges Produkt identifiziert und daraus die Ausbeute zu 100 mol% angenommen. In Abwesenheit von NO_x wird eine etwas geringere Ausbeute von 90 mol% bestimmt. Die Cl-initiierte Gasphasenoxidation des einfachsten Ethylenglykoldiethers 1,2-Dimethoxyethan (DMET) führt in Gegenwart von NO_x , wie in Abbildung 1.2 B) gezeigt, zu 2 Produkten. Dies sind mit 11 mol% das 2-Methoxyethylformiat und mit 151 mol% das Methylformiat [31]. Die OH-initiierte Oxidation von Dimethoxymethan bildet ebenfalls mit 24 mol% Dimethylcarbonat und 76 mol% Methoxymethylformiat 2 Produkte (siehe Abbildung 1.2 C)) [30].

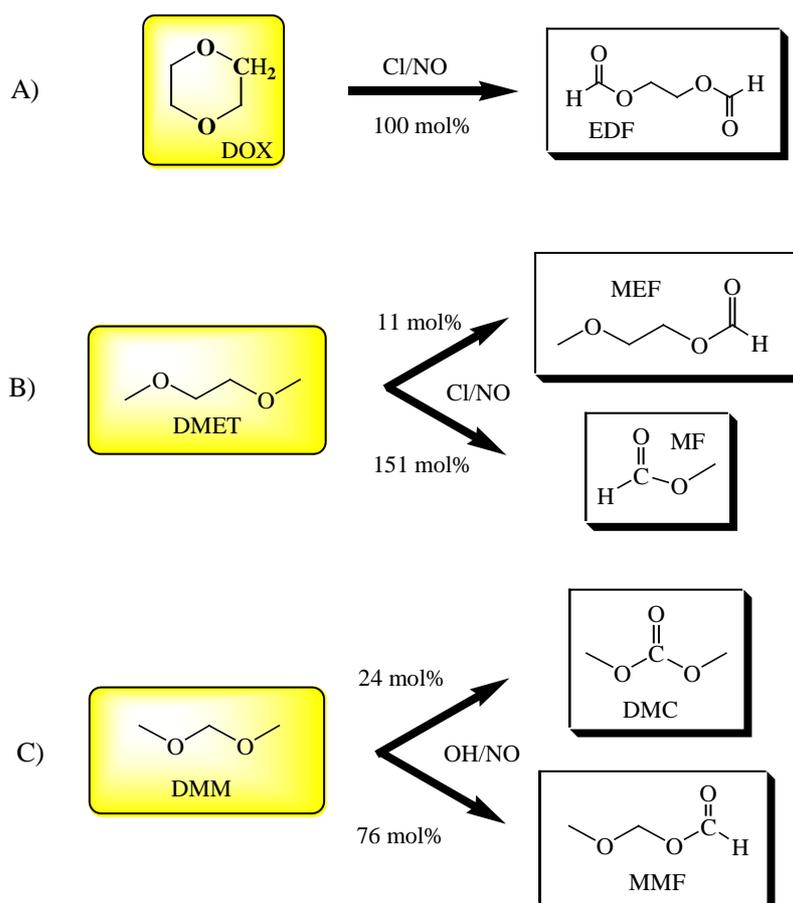


Abbildung 1.2: Aus der Literatur bekannte Produkte und deren Verteilungen bei der Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX), 1,2-Dimethoxyethan (DMET) und Dimethoxymethan (DMM); EDF = Ethylen-1,2-diformiat, MEF = 2-Methoxyethylformiat, MF = Methylformiat, DMC = Dimethylcarbonat, MMF = Methoxymethylformiat.

Die Experimente an den Ethylenglykoldiethern 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan deuten darauf hin, daß in Gegenwart von NO_x keine Bildung von Carbonsäureestern stattfindet. Für einen allgemeinen Mechanismus, wie er in der Abbildung 1.3 dargestellt ist, folgt daraus, daß Oxyradikale von Ethylenglykoldiethern einer C-C-Spaltung unterliegen. Handelt es sich um ein Oxyradikal der allgemeinen Form $\text{ROCH}_2\text{O}(\bullet)$, bei dem keine C-C-Bindung vorhanden ist, wird ebenfalls keine Spaltung der C-O-Bindung beobachtet, sondern die Reaktion mit O_2 zum Ester der Ameisensäure, einem sogenannten Formiat.

Nicht bekannt sind die Produktverteilung der OH-initiierten Reaktionen von Ethylenglykoldiethern und die Produktverteilungen bei der Oxidation in Abwesenheit von NO_x . Auch gibt es keine Informationen zur Reaktion längerkettiger Acetale mit OH-Radikalen.

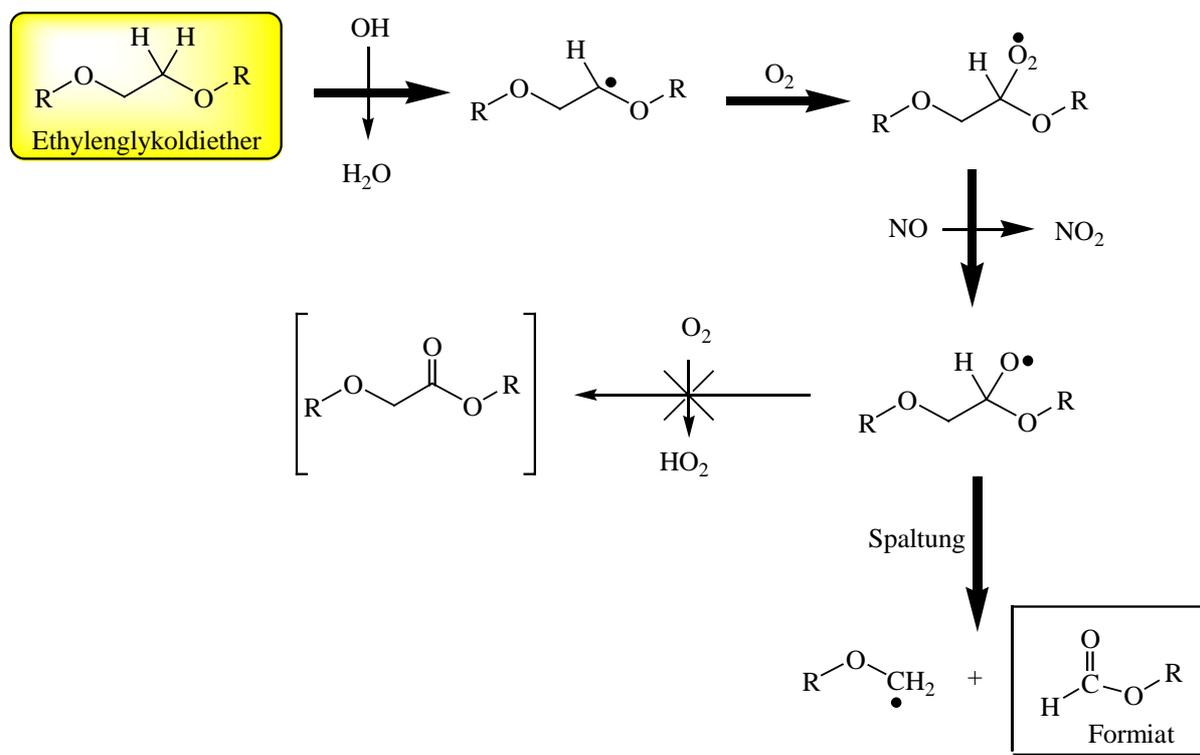


Abbildung 1.3: Schematische Abbildung zum Stand des Wissens der Reaktion eines Alkoxyradikals aus der Oxidation eines Ethylenglykoldiethers, bei der nur die C-C-Spaltung unter Bildung eines Formiats, nicht aber die Reaktion mit Sauerstoff beobachtet wird.

1.3 ZIEL DIESER ARBEIT

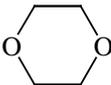
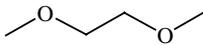
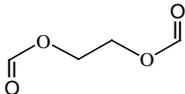
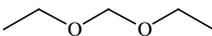
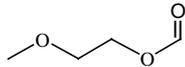
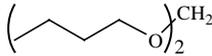
Der Gebrauch von Ethylenglykoldiethern als Lösemittel und die Diskussion über den Einsatz von Formaldehydacetalen als Additive für Dieselkraftstoff bedingen gleichzeitig die Emission dieser Verbindungen in die Atmosphäre. Am Beispiel des Methyl-*tert*-butylethers (MTBE) ist zudem deutlich geworden, daß der Entscheidung für den Einsatz neuer Verbindungen, z. B. als Kraftstoffadditiv, eine intensive Untersuchung unter anderem des atmosphärenchemischen Verhaltens vorausgehen sollte. Wie schon erwähnt, stellt die Reaktion mit OH-Radikalen am Tag den Hauptabbauweg dar. Aus diesem Grund ist es Ziel dieser Arbeit, mechanistische Studien zur OH-initiierten Gasphasenoxidation von Diethern durchzuführen. Die zum Teil in der Literatur beschriebenen Studien wurden mit Cl-Atomen durchgeführt, zudem bestehen Unsicherheiten bei Angaben zu den Produkten. Weiterhin wurden die sekundären Reaktionen und die OH-Geschwindigkeitskonstanten bestimmter Produkte kaum untersucht. Gerade diese können aber einen Einfluß auf den Photooxidantienhaushalt haben. Als zu untersuchende Verbindungen werden dazu die Ethylenglykoldiether 1,4-Dioxan (DOX) und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) sowie die Formaldehydacetale Diethoxymethan (DEM) und Di-*n*-butoxymethan (DNBM) untersucht. OH-Produktstudien sollen mit schon bekannten Cl-Produktstudien verglichen und auf ihre Übertragbarkeit auf die Atmosphäre hin überprüft werden. Dazu werden unter anderem Vergleichsmessungen zum 1,4-Dioxan (DOX) und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) am europäischen Photoreaktor EUPHORE durchgeführt. Die experimentell gewonnenen Daten werden ebenfalls dazu genutzt, um Reaktionsmechanismen in Modellen zu überprüfen [34,35].

Untersuchungen an Produkten der OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX) und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) sollen Aufschluß über deren Verbleib bezüglich Lebensdauern und der Abbauege in der Atmosphäre bringen.

Die mechanistischen und kinetischen Daten werden schließlich einer Datenbank zugeführt, die für allgemeine Modellrechnungen zur Verfügung steht und mit deren Hilfe der Einfluß der untersuchten Verbindungen auf die troposphärische Ozonbildung bestimmt werden kann.

In der Tabelle 1.2 sind zur besseren Übersicht die Verbindungen, an denen in dieser Arbeit Produktuntersuchungen durchgeführt wurden, mit den verwendeten Abkürzungen und ihren Strukturformeln dargestellt.

Tabelle 1.2: Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, zu denen Produktstudien durchgeführt wurden.

Ethylenglykoldiether/ Acetale			Formiate		
Verbindung	Abkürzung	Strukturformel	Verbindung	Abkürzung	Strukturformel
1,4-Dioxan	DOX		Methylformiat	MF	
1,2-Dimethoxyethan	DMET		Ethylen-1,2-diformiat	EDF	
Diethoxymethan	DEM		2-Methoxyethylformiat	MEF	
Di-n-butoxymethan	DNBM				

2 EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 BESCHREIBUNG DES EXPERIMENTELLEN AUFBAUS

2.1.1 Die 1080 l-Reaktionskammer

Der Hauptteil der Experimente wurde in einer aus Quarzglas bestehenden Reaktionskammer mit einem Volumen von 1080 l durchgeführt [36]. Die Kammer besitzt einen Innendurchmesser von 47 cm, eine Länge von 6 m und eine Wanddicke von 5 mm. In Abbildung 2.1 ist der Versuchsaufbau schematisch wiedergegeben. Die Reaktionskammer ist aus 2 Rohrsegmenten zusammengesetzt, die über einen emaillierten Flanschring mit einer Flachdichtung aus Silikongummi miteinander verbunden sind. An diesem Ring befindet sich durchführungsfrei einer von 2 Teflon-Radialventilatoren, die über eine Magnetkupplung angetrieben und zur Durchmischung der Reaktanden im Reaktor verwendet werden. Desweiteren befindet sich an dieser Stelle ein Ventil zum Turbomolekularpumpstand LEYBOLD-HERAEUS PT 450 C, über den der Reaktor auf ein Endvakuum von ca. 10^{-3} mbar evakuiert werden kann. An den beiden mit O-Ringen abgedichteten emaillierten Endflanschen befinden sich mit Septen verschlossene Gaseinlässe, die zum Einspritzen von flüssigen und gasförmigen Reaktanden dienen. Am Flansch, durch den der IR-Strahl ein- und ausgekoppelt wird, sind ein zweiter Radialventilator, Druckmeßgeräte und der Gaseinlaß für das gewählte Medium angebracht. Am Flansch auf der gegenüberliegenden Seite besteht eine weitere Möglichkeit zur Probenahme aus der Gasphase. Als Photolysequelle sind rund um den Reaktor in 4 Segmenten je 8 superaktinische Fluoreszenzlampen (VIS-Lampen), Philips TL05 ($320 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$) mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm, sowie je 8 UV-Lampen PHILIPS TUV (40 W) mit einem Emissionsmaximum bei 254 nm angeordnet. Sowohl die Lampen als auch der Reaktor werden durch Reflektorbleche aus Aluminium nach außen abgeschirmt. Am Mittelflansch und an den Endflanschen ist jeweils ein Thermoelement befestigt, das 11 cm in den Reaktionsraum hineinreicht und die Temperatur auf $\pm 0,2 \text{ K}$ genau messen kann. Die gewünschte Reaktionstemperatur der Kammer kann, wie die Abbildung 2.1 verdeutlicht, durch Umspülen der Rohrsegmente mit gekühlter bzw. erwärmter Luft zwischen 283 und 313 K auf $\pm 1 \text{ K}$ genau eingestellt werden.

Die Analyse chemischer Verbindungen erfolgt über ein FTIR-Spektrometer des Typs Bruker IFS-88. Die Reaktionskammer und das Spektrometer sind über ein White-Spiegelsystem mit 82 Strahlendurchgängen miteinander gekoppelt, wodurch sich eine optische Weglänge von 484,7 m ergibt. Das Spektrometer ist mit einem HgCdTe-Detektor, der mit flüssigem

Stickstoff gekühlt wird, und mit einem Global als IR-Quelle ausgerüstet. Die Spülung des Spektrometers und des Spiegelsystems, das den Reaktor mit dem Spektrometer verbindet, wird mit Trockenluft durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgt mittels eines Minicomputers ASPECT 1000. Die Spektren werden an einem Personalcomputer mit der Spektrensoftware OPUS der Firma Bruker ausgewertet.

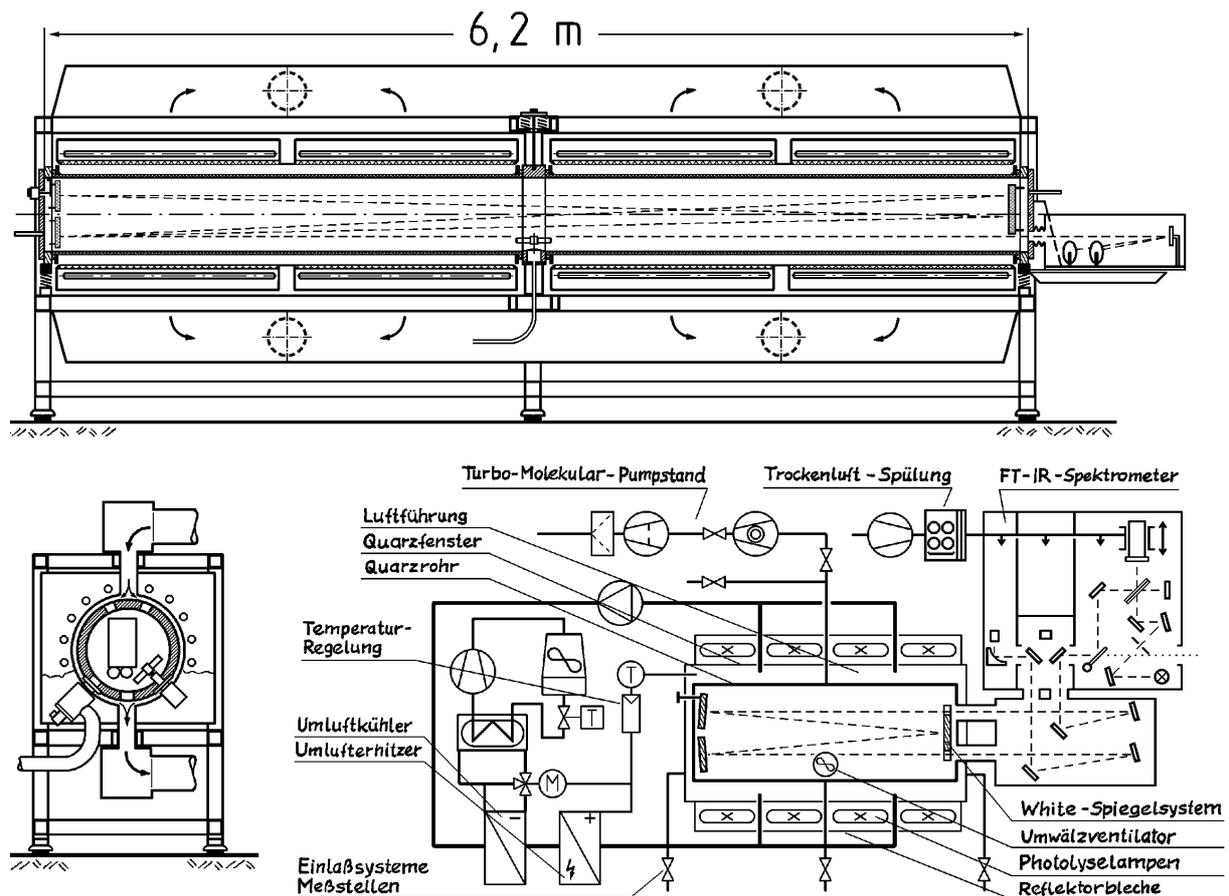


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der 1080 l-Reaktionskammer mit Temperiereinheit und FTIR-Spektrometer.

2.1.2 Die 480 l-Reaktionskammer

Die Experimente zur Bestimmung der Cl-Geschwindigkeitskonstanten von Ethylen-1,2-diformiat und der OH-Geschwindigkeitskonstanten von Di-n-butoxymethan wurden in einer aus Duranglas bestehenden Reaktionskammer mit einem Volumen von 480 l bei Raumtemperatur durchgeführt [37]. In der Abbildung 2.2 ist deren Aufbau schematisch wiedergegeben. Der Glaszylinder besitzt eine Länge von 300 cm und einen Durchmesser von 45 cm.

Er ist an den Enden mit von Teflon überzogenen Aluminiumflanschen verschlossen. An der Innenseite der Flansche befinden sich 3 verschiedene White-Spiegelsysteme für die Aufnahme von UV-, VIS- und IR-Spektren. Sie sind so eingestellt, daß der Lichtstrahl eine optische Weglänge von 51,6 m zurücklegt. An den Flanschen sind weitere Vorrichtungen angebracht, wie z. B. Septen zur Probezugabe, Druckmeßköpfe, Gaseinlaß und Gasauslaß zum Pumpstand. Der Pumpstand besteht aus einer Drehschieberpumpe (Leybold D40-B) und einer Wälzkolbenpumpe (Leybold RUVAC WS151) und ermöglicht die Reaktionskammer auf einen Enddruck von 10^{-3} mbar zu evakuieren. Zur Photolyse sind rund um den Reaktor 24 superaktinische Fluoreszenzlampen (VIS-Lampen), Philips TL05 ($320 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$) mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm, angeordnet. Lampen und Reaktor werden durch Reflektorbleche aus Aluminium nach außen abgeschirmt. Zur besseren Durchmischung des Reaktionsgemisches ist ebenfalls ein Umwälzventilator in der Reaktionskammer angebracht. Zur Analyse des Reaktionsgemisches wurde ein FTIR-Spektrometer Magna 520 der Firma Nicolet mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} verwendet. Die Spülung der Spektrometer und der Spiegelsysteme, die den Reaktor mit den Spektrometern verbinden, erfolgen durch Trockenluft. Die Datenaufnahme und Bearbeitung der IR-Spektren erfolgt durch die Verarbeitungssoftware OMNIC der Firma Nicolet mittels eines Personalcomputers.

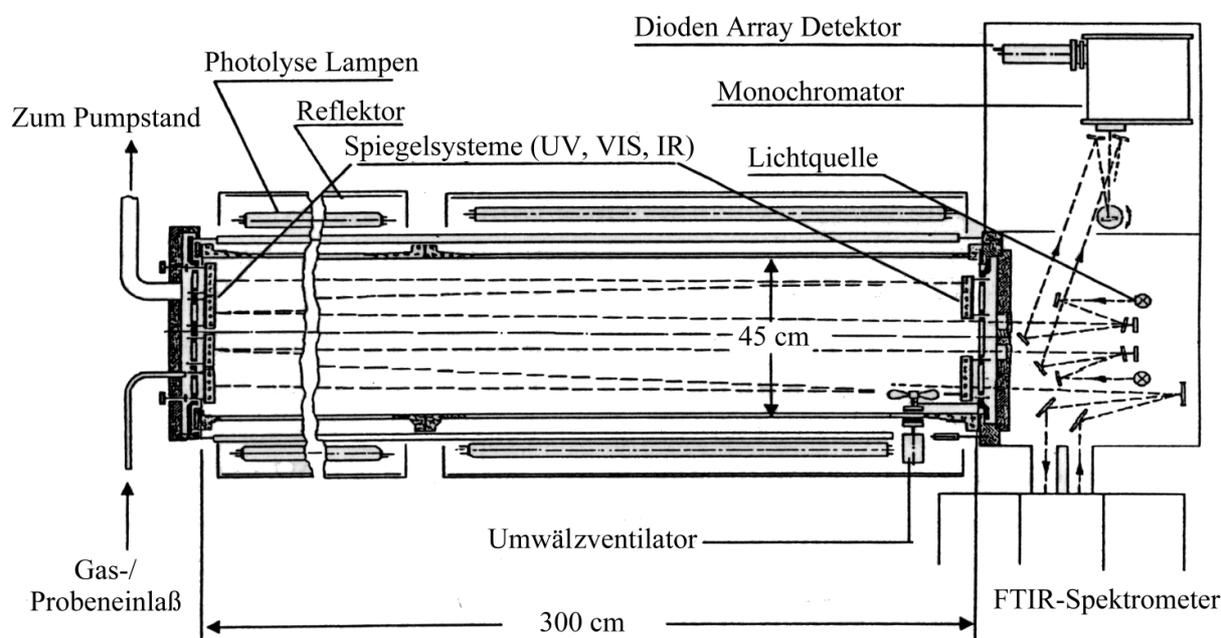


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der 480 l-Reaktionskammer.

2.1.3 Die 405 l-Reaktionskammer

Die Analytik zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit Diethoxymethan erfolgte mittels Gaschromatographie unter Benutzung der 405 l-Reaktionskammer [38]. Sie ist aus einem Duran-Glasrohr mit einer Nennweite von 60 cm und einer Länge von 150 cm aufgebaut. In der Abbildung 2.3 ist der Versuchsaufbau schematisch wiedergegeben. Im unteren Teil des Reaktors befindet sich ein Quarzrohr mit einer Nennweite von 10 cm und einer Länge von 160 cm. An den Enden ist das Duran-Glasrohr mit 2 teflonbeschichteten Aluminiumflanschen verschraubt. An einem der Flansche sind die mit Septen versehene Probezugabe mit Gaseinlaß, die Probenahmestelle und der Gasauslaß angebracht. Am anderen Flansch befinden sich der Umwälzventilator, das Druckmeßsystem und eine weitere Vorrichtung zur Probenahme über einen Dreiwege-Hahn aus Teflon. Über den mit einem Ventil versehenen Gasauslaß kann der Reaktor durch das Pumpsystem, bestehend aus einer zweistufigen Drehschiebervorpumpe Leybold D 40 B und einer Wälzkolbenpumpe Balzer WK 500, auf ein Endvakuum von 10^{-4} mbar evakuiert werden. Die Photolyse erfolgt wiederum durch 24 rund um den Reaktor angebrachte superaktinische Fluoreszenzlampen (VIS-Lampen), Philips TL05 ($320 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$) mit einem Emissionsmaximum von 370 nm, sowie drei im Inneren des Quarzrohres befindliche UV-Lampen PHILIPS TUV (40 W) mit einem Emissionsmaximum von 254 nm. Die Lampen sind manuell separat oder zusammen über 2 Hauptschalter schaltbar. Zur Kühlung der Lampen wird beim Einschalten ein an den Seiten des Reaktors befindliches Luftgebläse automatisch in Betrieb gesetzt. Das für die OH-Kinetik von Diethoxymethan nicht eingesetzte White-Spiegelsystem im Inneren der Reaktionskammer ist an ein FTIR-Spektrometer des Typs Nicolet Magna 550 mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} gekoppelt und ermöglicht Absorptionsmessungen bei einer Weglänge von 50,4 m. Das Spektrometer ist mit einem HgCdTe-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, und mit einem Globar als IR-Quelle ausgestattet. Die Spülung des Spektrometers und des Spiegelsystems, das den Reaktor mit dem Spektrometer verbindet, wird mit Trockenluft durchgeführt. Die Datenverarbeitung und Steuerung des Spektrometers erfolgt mittels eines Personalcomputers.

Für Diethoxymethan erfolgte die Analyse des Reaktanden durch einen Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard 5890 Series II. Der Gaschromatograph ist mit einer Kapillarsäule RTX1 von 30 m Länge, einem Innendurchmesser von 0,530 mm und $1 \mu\text{m}$ Filmdicke von RESTEK ausgerüstet. Diese Säule befindet sich in einem manuell bzw. durch ein Temperaturprogramm regelbaren Ofen. Als Trägergas wird Helium mit einem Fluß von

5,2 ml/min eingesetzt. Zur Detektion der Substanzen befindet sich am Ende der Säule ein Flammenionisationsdetektor (FID), der mit einem Wasserstoffstrom von 30 ml/min gespült wird. Die Kopplung des Gaschromatographen mit einem Integrator HP 3396 Series II ermöglicht die direkte Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme. Die Ofentemperatur wird während der Messungen bei einem konstanten Wert von 70°C gehalten.

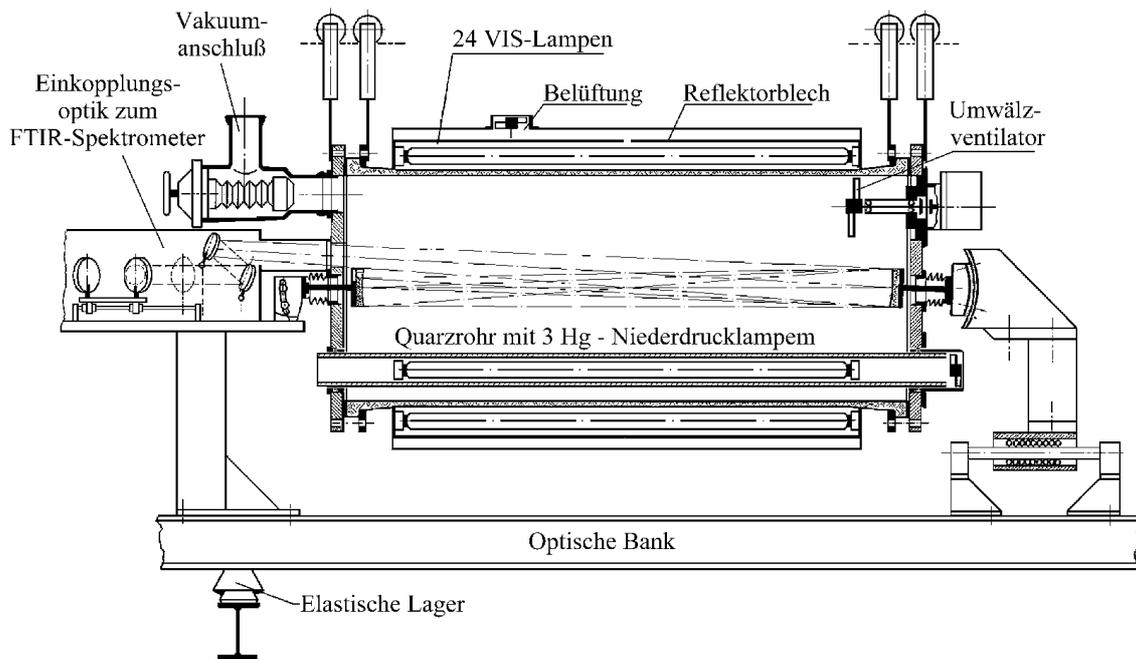


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der 405 l-Reaktionskammer.

2.1.4 Die 20 l-Reaktionskammer

Die Kontrollbestimmung der OH-Geschwindigkeitskonstante von Di-*n*-butoxymethan bei 298 ± 2 K wurde in einer 20 l-Reaktionskammer durchgeführt. Zur Analyse der Reaktanden wurde hierbei der unter 2.1.3 beschriebene Gaschromatograph mit einer konstanten Ofentemperatur von 170 °C verwendet. Die aus Duranglas bestehende Zelle ist in der Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Sie ist auf der Oberseite mit einem teflonbeschichteten Aluminiumflansch verschlossen, an den das Septum zur Probenahme und eine Vorrichtung zur Druckmessung (1000 mbar Baratron), das Septum zur Eingabe der Reaktanden und der Gaseinlaß sowie -auslaß montiert sind. Die Evakuierung auf ein Endvakuum von etwa 10^{-4} mbar erfolgt über den mit einem Ventil versehenen Gasauslaß und das damit verbundene

Pumpsystem, das ebenfalls zur Evakuierung der 405 l-Reaktionskammer verwendet wird. In radialer Anordnung befinden sich um die Reaktionskammer 4 einzeln schaltbare und luftgekühlte superaktinische Fluoreszenzlampen (VIS-Lampen), Philips TL05 (320 nm < λ < 480 nm) mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm. Zur besseren Durchmischung des Reaktionsgemisches befindet sich auf dem Boden der Reaktionskammer ein 10 cm langer teflonummantelter Magnetrührstab, der durch einen darunter befindlichen Magnetrührer angetrieben wird.

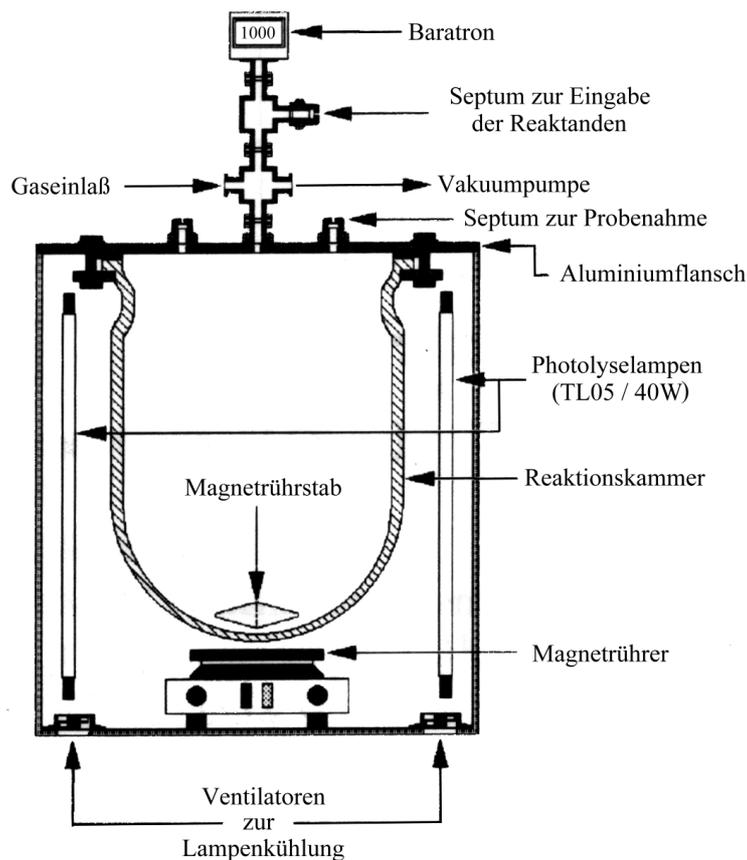


Abbildung 2.4: Schematische Abbildung der 20 l-Reaktionskammer.

2.1.5 Der europäische Photoreaktor EUPHORE

Zu den Laboruntersuchungen an 1,4-Dioxan und Dimethoxyethan wurden zusätzliche Experimente, sogenannte Smogexperimente, im europäischen Photoreaktor EUPHORE [39] in Valencia, Spanien, durchgeführt, dessen schematische Aufsicht der Kammer A in der Abbildung 2.5 dargestellt ist. Der Vorteil dieser Reaktionskammer ist die Erzeugung von atmosphärennahen Bedingungen durch Bestrahlung eines VOC/NO_x-Gemisches mit

Sonnenlicht gegenüber den Laborstudien mit "künstlichen" OH-Quellen und Photolyselampen. EUPHORE besteht aus 2 halbkugelförmigen Fluor-Ethen-Propen Folien (FEP), die im Bereich zwischen 280 und 640 nm weniger als 20 % der Sonnenstrahlung absorbieren. Die Halbkugeln sind auf einem mit FEP-Folie bedeckten und aus Aluminiumplatten bestehenden Boden befestigt, der über eine Bodenkühlung zur nahezu vollständigen Kompensation der Erwärmung durch das einfallende Sonnenlicht verfügt. Der Durchmesser der Kammern mit einem Volumen von je ca. 200 m³ beträgt je 9,2 m. Zum Schutz der Kammern sind diese mit aus jeweils 14 Segmenten bestehenden stählernen Schutzhauben umgeben, die zu Beginn eines Experimentes vollständig in den Boden abgesenkt werden können. Die Spülung der Kammer erfolgt über ein Einlaßventil im Boden und ein Auslaßventil am oberen Ende der Kammer. Für eine ausreichende Durchmischung sorgen 2 Ventilatoren. Die als Matrixgas benutzte Außenluft muß vor dem Einblasen durch ein spezielles Verfahren gereinigt und getrocknet werden. Die zunächst vorgekühlte Außenluft wird dabei komprimiert und in einem mit Molekularsieb gefüllten Adsorptionstrockner vom Typ Zander KEA 1400 getrocknet. Die so getrocknete Luft wird mittels eines Aktivkohlefilters von Stickoxiden (NO_x) und Kohlenwasserstoffen ohne Methan (NMVOC) gereinigt. Die Reduzierung der NMVOC ergibt anschließend einen Wert von unter 0,3 µg m⁻³. Zur Analyse der Reaktionsgemische standen verschiedene technische Geräte zur Verfügung, von denen nur die im Zusammenhang mit dieser Arbeit benutzten beschrieben werden sollen. Das zur Verfolgung der Edukte und Produkte verwendete FTIR-Spektrometer Magna 550 der Firma Nicolet wurde mit einer Auflösung von 1 cm⁻¹ betrieben. In der verwendeten Kammer A erreichte der Lichtstrahl durch das White-Spiegelsystem, bestehend aus goldbedampften Spiegeln, eine optische Weglänge von 326,8 m. Weiterhin wurde zur Bestimmung von Ozon ein von der Firma Monitor Labs ML 9810 auf UV-Absorption beruhender Ozonmonitor verwendet, der in einem Konzentrationsbereich von 1 ppb bis 20 ppm einsetzbar ist. Die Stickoxide (NO_x) wurden durch Chemilumineszenz mit 2 Geräten gemessen. Dies waren im einzelnen ein Gerät ECO-Physics CLD 770 AL ppt mit photolytischem Konverter PLC 760 für den Konzentrationsbereich von 50 ppt bis 500 ppb und ein Gerät Monitor Labs ML9841A mit katalytischem Molybdänkonverter für den Konzentrationsbereich von 1 ppb bis 20 ppm. Der Molybdänkonverter konvertiert neben NO₂ auch Peroxynitrate sowie andere NO_y-Spezies in NO und mißt diese als NO₂. Die Strahlungsintensität der Sonne wird mit je 2 J(NO₂)- und J(O¹D)-Filterradiometern gemessen, wobei jeweils ein Filterradiometer die einfallende Strahlung mißt und das andere die Reflexion durch den Kammerboden. Die

Temperaturmessungen in der Kammer wurden mittels PT 100 Thermoelementen durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur der Luft in der Kammer im Schatten und in der Sonne sowie die Temperatur der Bodenplatten gemessen. Mit Hilfe einer zentralen Datenerfassung wurden die Ozon-, NO_x -, Strahlungs- und Temperaturdaten gesammelt und gespeichert.

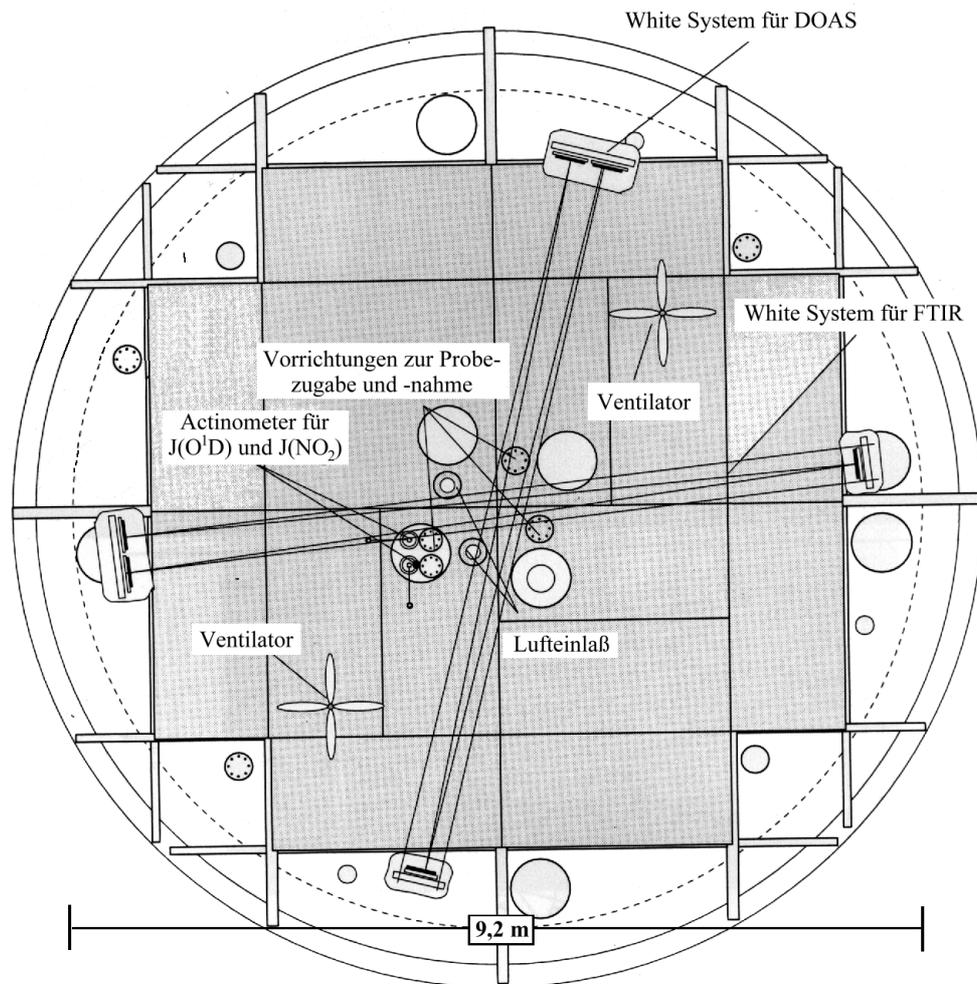
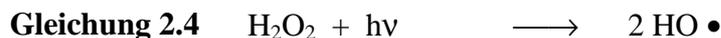
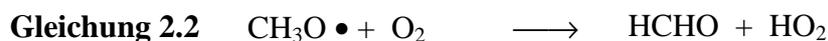
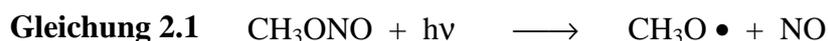


Abbildung 2.5: Schematische Aufsicht auf die Kammer A von EUPHORE mit Anordnung der verschiedenen Vorrichtungen.

2.2 DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

2.2.1 Messungen in Reaktionskammern im Labor

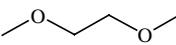
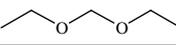
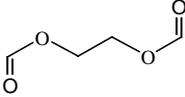
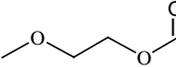
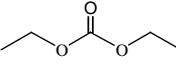
Als OH-Quelle wurden je nach Reaktionskammer im Labor Wasserstoffperoxid (H₂O₂) bzw. Methylnitrit (MeONO)/NO und als Cl-Quelle molekulares Chlor (Cl₂) verwendet. Die Photolyse der OH-/Cl-Radikalvorläufersubstanzen erfolgte für H₂O₂ mit UV-Lampen (I_{max} = 254 nm) und für MeONO/NO bzw. Cl₂ mit VIS-Lampen (I_{max} = 370 nm).



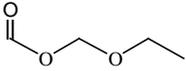
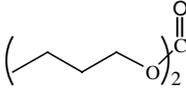
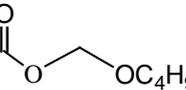
Die Durchführung der Experimente in den Reaktionskammern im Labor verlief im allgemeinen nach dem folgenden Schema: Nach mehrmaligem Evakuieren und Spülen der Kammer wurden zu Beginn des Auffüllens mit den Gasen, die als Reaktionsmedien verwendet wurden (Synthetische Luft, Stickstoff bzw. bestimmte N₂/O₂-Gemische), die benötigten flüssigen oder gasförmigen Substanzen mit Spritzen dem Gasstrom hinzugegeben. Anschließend wurde der Reaktor auf einen Enddruck von 1000 ± 20 mbar gebracht. Die jeweiligen Experimente wurden nach einer Durchmischungszeit von 10-15 min gestartet. Am Bruker IFS-88 wurden die Aufnahmeintervalle bzw. Verzögerungszeiten zwischen 2 Spektren der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend mit Verzögerungszeiten von 60 bis 120 s mit jeweils 64-128 Interferrogrammen pro Spektrum aufgenommen. Die Spektren am Nicolet 520 zu den Cl-Kinetikexperimenten von Ethylen-1,2-diformiat wurden im Abstand von 2 min mit 83 Interferrogrammen pro Spektrum aufgenommen. Die Kinetikmessungen mit dem Gaschromatographen erfolgten durch manuelle Probenahme mit einer gasdichten Spritze von 1 ml Volumen in Abständen von 2-3 min. Die typischen Anfangskonzentrationen der Reaktanden sind in der Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Die Anfangskonzentrationen der

OH-Quellen und NO lagen in der 1080 l-Reaktionskammer für H₂O₂ bei 10 bis 20 ppm, für MeONO bei 2 bis 4 ppm, für NO zwischen 0,5 und 7 ppm und für Cl₂ bei 5 bis 10 ppm. Das Mischungsverhältnis von MeONO zu Beginn der Reaktionen in der 405 l- und 20 l-Reaktionskammer lag bei 40 und 70 ppm und das von NO bei 10 und 25 ppm. Die verwendete Anfangskonzentration an Cl₂-Molekülen in der 480 l-Kammer lag bei ca. 40 ppm.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der typischen Anfangskonzentrationen der Reaktanden bei Experimenten an verschiedenen Reaktionskammern im Labor, für 298 K und 1000 mbar. DOX = 1,4-Dioxan, DMET = 1,2-Dimethoxyethan, DEM = Diethoxymethan, DNBM = Di-*n*-butoxymethan, EDF = Ethylen-1,2-diformiat, MEF = 2-Methoxyethylformiat, MF = Methylformiat, DEC = Diethylcarbonat.

Experimente zu:	Reaktionskammer			
	20 l	405 l	480 l	1080 l
DOX 	/	/	/	1-2 ppm DOX 4 ppm Propen
DMET 	/	/	/	1-2 ppm DMET 4 ppm Propen
DEM 	/	5-6 ppm DEM 3-4 ppm 1-Hexen	/	0,8-1,3 ppm DEM 4 ppm Propen
DNBM CH ₂ (OC ₄ H ₉) ₂	5-6 ppm DNBM 5-6 ppm 1-Hexen	/	2-3 ppm DNBM 4-5 ppm 1-Hexen	0,7-1 ppm DNBM
EDF 	/	/	3-4 ppm EDF 40 ppm Ethylchlorid	0,5 ppm EDF 5 ppm Ethan
MEF 	/	/	/	0,8 ppm MEF 4 ppm Ethen
MF 	/	/	/	0,6-0,7 ppm MF
DEC 	/	/	/	0,5-0,6 ppm DEC 4 ppm Butan

Fortsetzung **Tabelle 2.1** EMF = Ethoxymethylformiat, DNBC = Di-*n*-butylcarbonat, NBMF = *n*-Butoxymethylformiat.

Experimente zu:	Reaktionskammer			
	20 l	405 l	480 l	1080 l
EMF 	/	/	/	ca. 0,7 ppm EMF 4 ppm Propan
DNBC 	/	/	/	0,3-0,4 ppm DNBC 1-1,5 ppm <i>iso</i> - Propanol 4 ppm Butan
NBMF 	/	/	/	0,3-0,4 ppm NBMF 1-1,5 ppm <i>iso</i> - Propanol 4 ppm Butan

Die Analyse der Spektren erfolgte, indem von den Produktspektren nacheinander Referenzspektren der Edukte und Produkte anhand charakteristischer Absorptionsbanden subtrahiert wurden. Über die dabei erhaltenen Subtraktionsfaktoren und die bekannten Konzentrationen der Referenzspektren ließen sich die Konzentrationen der entstandenen und eingesetzten Verbindungen berechnen. Die Aufnahme aller Spektren erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 690 cm⁻¹.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mittels der Relativmethode bestimmt. Bei diesem Verfahren wird der Abbau einer zu untersuchenden Substanz relativ zu einer Referenzsubstanz verfolgt und als Logarithmus eines Bruches gegeneinander aufgetragen.

Sind sonstige Verluste wie Photolyse, Wandverluste und Reaktionen mit anderen Teilchen vernachlässigbar, so gilt [40]:

$$\text{Gleichung 2.6:} \quad \ln \frac{[\text{Probe}]_{t_0}}{[\text{Probe}]_t} = \frac{k_{\text{Probe}}}{k_{\text{Referenz}}} \cdot \ln \frac{[\text{Referenz}]_{t_0}}{[\text{Referenz}]_t}$$

Hierbei sind [Probe]_{t₀} bzw. [Referenz]_{t₀} die Konzentrationen der zu analysierenden Substanz bzw. der Referenzsubstanz zu Beginn der Messung. [Probe]_t bzw. [Referenz]_t gibt die Konzentration der zu analysierenden Substanz bzw. der Referenzsubstanz zu einer

bestimmten Zeit t wieder. Aus der Form der Gleichung ist zu erkennen, daß sich bei der Auftragung von $\ln ([\text{Probe}]_{t_0}/[\text{Probe}]_t)$ als Funktion von $\ln [\text{Referenz}]_{t_0}/[\text{Referenz}]_t$ eine Gerade ergeben sollte, deren Steigung das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Probe}} / k_{\text{Referenz}}$ wiedergibt.

Besitzt die zu vermessende Probe einen nicht vernachlässigbaren Wandverlust (k_w), so muß Gleichung 2.6 um den Ausdruck $-k_w \cdot t$ wie folgt erweitert werden [40]:

$$\text{Gleichung 2.7:} \quad \ln \frac{[\text{Probe}]_{t_0}}{[\text{Probe}]_t} - k_w \cdot t = \frac{k_{\text{Probe}}}{k_{\text{Referenz}}} \cdot \ln \frac{[\text{Referenz}]_{t_0}}{[\text{Referenz}]_t}$$

Aus der Auftragung von $\ln ([\text{Probe}]_{t_0}/[\text{Probe}]_t) - k_w \cdot t$ als Funktion von $\ln ([\text{Referenz}]_{t_0}/[\text{Referenz}]_t)$ erhält man eine um die Wandrate korrigierte Gerade, deren Steigung wiederum das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Probe}} / k_{\text{Referenz}}$ wiedergibt.

2.2.2 Messungen im europäischen Photoreaktor EUPHORE

Nach ausreichender Spülung der Kammer (in der Regel über Nacht), wird zunächst abgewartet, bis die Teflonhalbkugel den Enddruck von ca. 0,1 bis 0,2 mbar über dem Außenluftdruck erreicht. Mit Erreichen des Enddrucks werden die automatische Datenerfassung sowie die entsprechenden analytischen Geräte eingeschaltet. Vor der Zugabe der Reaktanden und etwa 30 ppb SF_6 zur Kontrolle der Leckverlustrate, wird ein Hintergrundspektrum mit dem FTIR-Spektrometer aufgenommen. Die anschließende Zugabe erfolgt, wenn nötig, durch Verdampfen der Substanz im Gasstrom. Die Aufnahme der FTIR-Spektren mit dem Nicolet Magna 550 Spektrometer erfolgte automatisch alle 15 min mit einer Anzahl von 860 Interferogrammen über einen Photolysezeitraum von 4-6 h. Nach Aufnahme eines Spektrums bei geschlossener Kuppel wird das Experiment durch Öffnen der Kuppel gestartet. Die typischen Anfangskonzentrationen der Kohlenwasserstoffe und des NO bzw. NO_2 lagen jeweils zwischen 0,4 und 0,8 ppm und 0,05 und 0,01 ppm.

3 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

3.1 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DIETHERN UND ACETALEN

3.1.1 Ergebnisse

Die Messungen der OH-Geschwindigkeitskonstanten von 1,4-Dioxan (DOX), 1,2-Dimethoxyethan (DMET), Diethoxymethan (DEM) und Di-*n*-butoxymethan (DNBM) wurden mittels FTIR-Spektroskopie in der 1080 l-Reaktionskammer (DOX, DMET, DEM) bzw. 480 l-Reaktionskammer (DNBM) bei einer Temperatur von 298 ± 2 K und einem Totaldruck von 1000 ± 20 mbar mit der Relativmethode durchgeführt. Zum DEM bzw. DNBM wurden zusätzliche Experimente in der 405 l- bzw. 20 l-Reaktionskammer mit GC-Analyse durchgeführt. Als Referenzsubstanzen wurden Propen (DOX, DMET und DEM) sowie 1-Hexen (DEM und DNBM) verwendet. In allen Kinetikexperimenten wurde darauf geachtet, daß die Geschwindigkeitskonstante der Referenzsubstanz nach Möglichkeit einen gut bekannten und somit verlässlichen Wert besitzt und daß dieser Wert in der Größenordnung der zu messenden Verbindungen liegt. Außerdem ist für die Auswertung mittels der FTIR-Spektroskopie bzw. Gaschromatographie (GC) wichtig, daß die Referenzsubstanz eine gut bestimmbare, von anderen Verbindungen unterscheidbare Absorption im IR-Spektrum bzw. Retentionszeit im Chromatogramm besitzt. Für Propen und 1-Hexen wurden Geschwindigkeitskonstanten mit OH-Radikalen von $k_{\text{OH}+\text{Propen}} = 2,63 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{OH}+1\text{-Hexen}} = 3,70 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen [41]. Keiner der untersuchten Ether bzw. der verwendeten Referenzen zeigte bei den Kinetikexperimenten einen Abbau durch die Photolyse mit den UV-/VIS-Lampen, einen Wandverlust durch Adsorption oder eine Reaktion mit H_2O_2 bzw. MeONO/NO im Dunkeln. Entsprechend sind in Abbildung 3.1 bis Abbildung 3.4 die Auftragungen nach Gleichung 2.6 dargestellt. Lineare Regressionen über sämtliche Datenpunkte der entsprechenden Experimente liefern die entsprechenden Geradengleichungen, aus deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Die angegebenen Fehler der Geschwindigkeitskonstanten beinhalten nicht den Fehler der Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Referenzsubstanz, sondern entsprechen den statistischen Fehlern aus den Regressionsanalysen, angegeben mit 2σ . Die Fehlerbereiche für den aus dem arithmetischen Mittel bestimmten endgültigen Wert für Diethoxymethan (DEM) schließen die Extreme der jeweiligen Einzelmessungen mit ein.

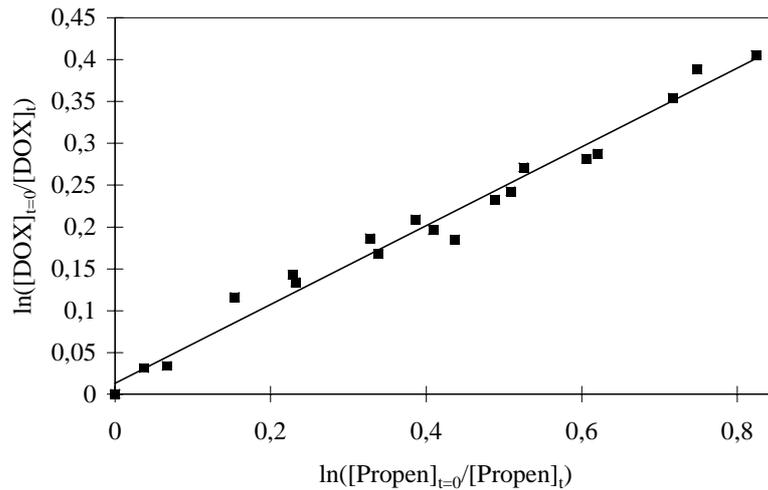


Abbildung 3.1: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.6 zur Reaktion von **1,4-Dioxan (DOX)** mit OH-Radikalen.

$$\ln \frac{[\text{DOX}]_{t=0}}{[\text{DOX}]_t} = (0,47 \pm 0,03) \ln \frac{[\text{Propen}]_{t=0}}{[\text{Propen}]_t} + (0,01 \pm 0,01) \quad r^2 = 0,98$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{DOX}) = (1,24 \pm 0,08) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

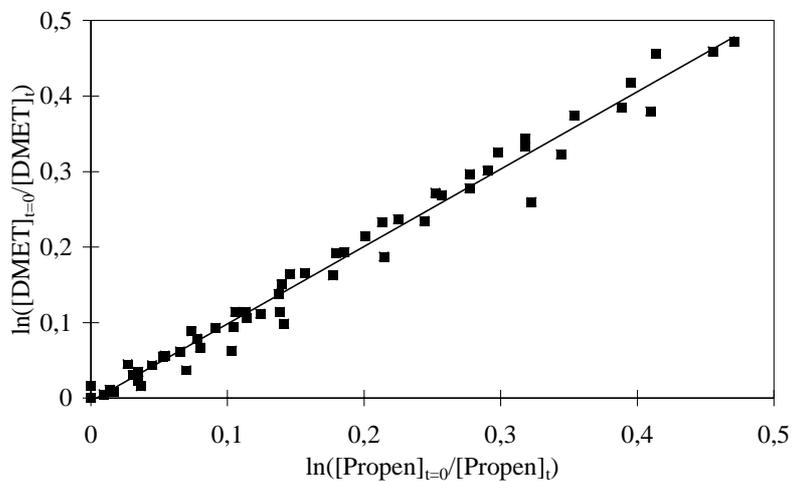


Abbildung 3.2: Kinetische Auftragungen nach Gleichung 2.6 zur Reaktion von **1,2-Dimethoxyethan (DMET)** mit OH-Radikalen.

$$\ln \frac{[\text{DMET}]_{t=0}}{[\text{DMET}]_t} = (1,03 \pm 0,04) \ln \frac{[\text{Propen}]_{t=0}}{[\text{Propen}]_t} + (0,004 \pm 0,004) \quad r^2 = 0,98$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{DMET}) = (2,70 \pm 0,10) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

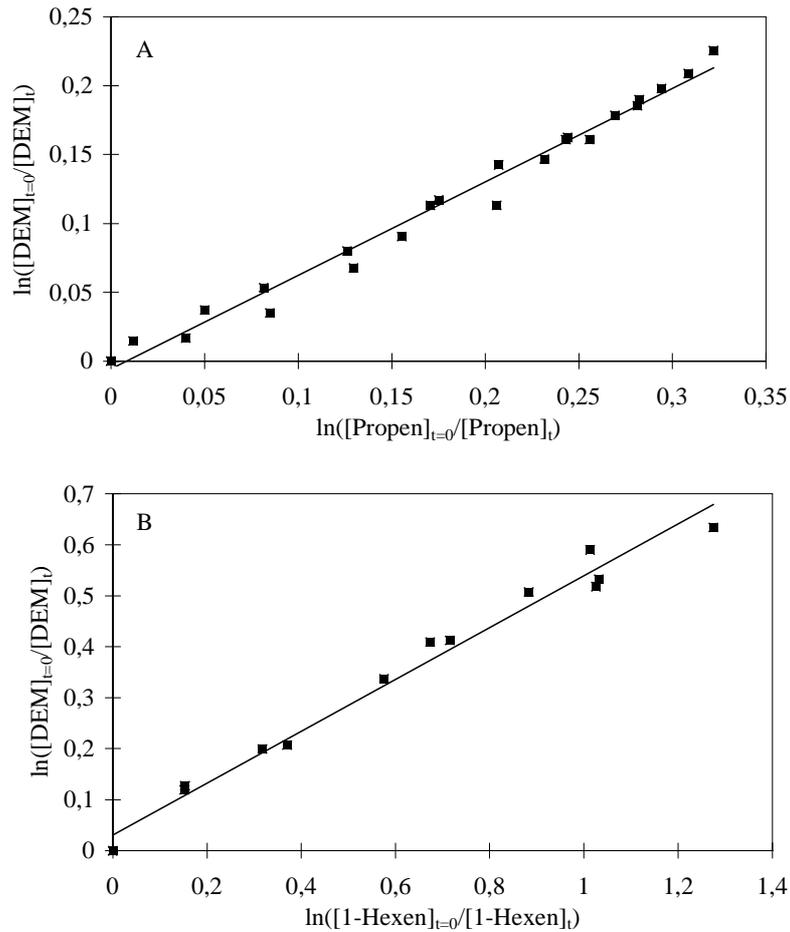


Abbildung 3.3: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.6 zur Bestimmung der OH-Geschwindigkeitskonstante von **Diethoxymethan (DEM)**. Bild A ist zu den Messungen mit Propen und Bild B ist zu den Messungen mit 1-Hexen.

$$\text{A:} \quad \ln \frac{[\text{DEM}]_{t=0}}{[\text{DEM}]_t} = (0,68 \pm 0,03) \ln \frac{[\text{Propen}]_{t=0}}{[\text{Propen}]_t} - (0,006 \pm 0,008) \quad r^2 = 0,990$$

$$\Rightarrow \quad k_{\text{OH}}(\text{DEM/Propen}) = (1,79 \pm 0,09) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{B:} \quad \ln \frac{[\text{DEM}]_{t=0}}{[\text{DEM}]_t} = (0,51 \pm 0,04) \ln \frac{[1\text{-Hexen}]_{t=0}}{[1\text{-Hexen}]_t} + (0,031 \pm 0,028) \quad r^2 = 0,97$$

$$\Rightarrow \quad k_{\text{OH}}(\text{DEM/1-Hexen}) = (1,88 \pm 0,14) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Mittelwert:} \quad k_{\text{OH}}(\text{DEM}) = (1,84_{-0,14}^{+0,18}) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

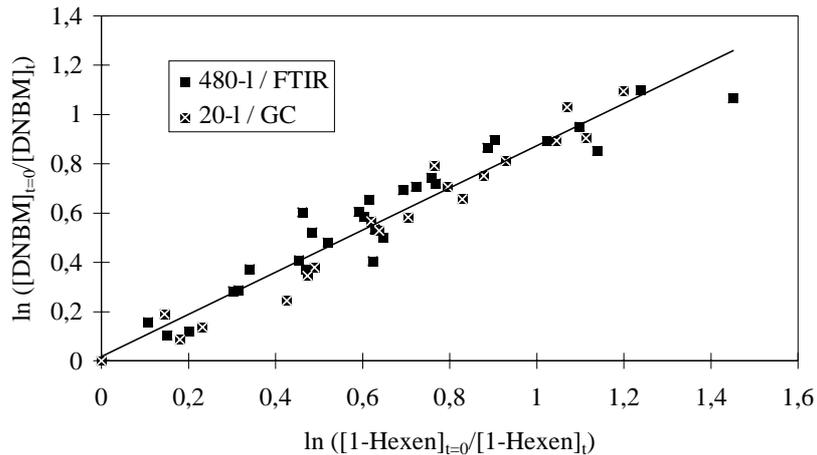


Abbildung 3.4: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.6 zur Reaktion von **Di-*n*-butoxymethan (DNBM)** mit OH-Radikalen. Die Datenpunkte der beiden Meßsysteme sind dabei zu einem Datensatz zusammengefaßt worden.

$$\ln \frac{[\text{DNBM}]_{t=0}}{[\text{DNBM}]_t} = (0,86 \pm 0,06) \ln \frac{[1-\text{Hexen}]_{t=0}}{[1-\text{Hexen}]_t} + (0,017 \pm 0,020) \quad r^2 = 0,94$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{DNBM}) = (3,17 \pm 0,21) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

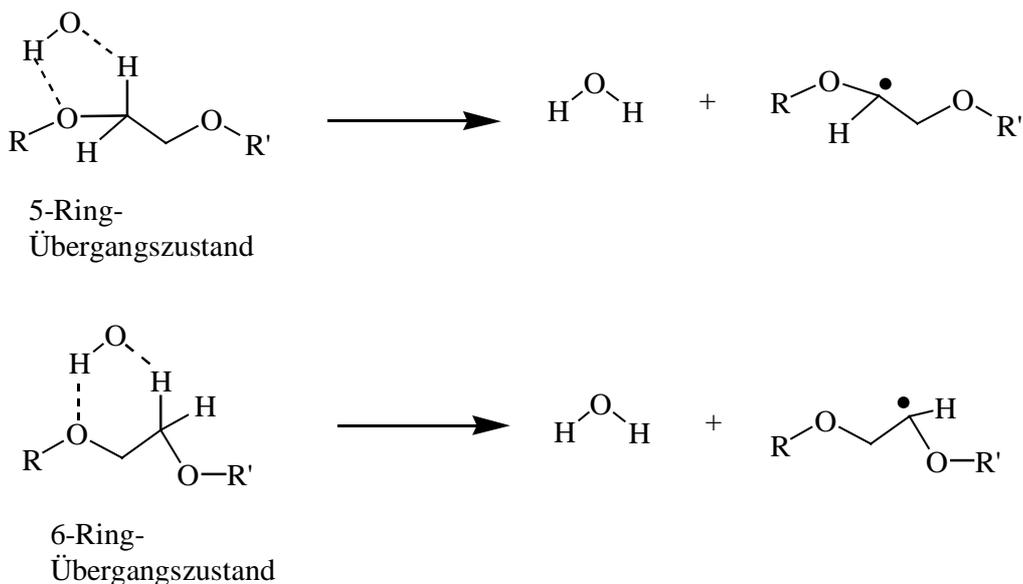
3.1.2 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die OH-Geschwindigkeitskonstanten von 1,4-Dioxan (DOX), 1,2-Dimethoxyethan (DMET), Diethoxymethan (DEM) und Di-*n*-butoxymethan (DNBM) gemessen. Die OH-Reaktivität der gemessenen Diether ist mit der einfacher Alkene, wie zum Beispiel Propen, vergleichbar (siehe Tabelle 3.1). Das Vorhandensein von Ether-Sauerstoffatomen (-CH₂OCH₂-) führt somit, durch den negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) eines O-Atoms, zur Erhöhung der OH-Reaktivität der entsprechenden Verbindung. Der -I-Effekt bewirkt dabei eine Schwächung der C-H-Bindung durch die Verschiebung der Elektronendichte von der C-H-Gruppe zum O-Atom, wodurch eine Spaltung wahrscheinlicher wird. Deutlich wird dies zum Beispiel am Vergleich des k_{OH} -Wertes von 1,2-Dimethoxyethan mit den Werten von Diethylether und *n*-Butan (siehe Tabelle 3.1). Der Diethylether mit einem Sauerstoffatom reagiert mit dem Faktor 5 schneller mit OH-Radikalen als *n*-Butan; 1,2-Dimethoxyethan mit 2 Sauerstoffatomen reagiert noch einmal mit dem Faktor 2 schneller als Diethylether.

Tabelle 3.1: Vergleich k_{OH} -Werte von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) mit ausgesuchten Verbindungen [41] für 298 ± 2 K.

Substanz	DMET	Diethylether	<i>n</i> -Butan	<i>trans</i> -2-Buten	Propen
$k_{\text{OH}} \cdot 10^{11}$ [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]	2,70	1,31	0,254	6,40	2,63

Durch den -I-Effekt der Ether-O-Atome kommt es zu einer Schwächung der benachbarten C-C- bzw. C-H-Bindung und somit zu einer größeren Reaktivität der Ether gegenüber OH-Radikalen. Dieser Effekt, der durch die Elektronegativität des O-Atoms zustande kommt, reicht aber nicht aus, um die deutlich höheren OH-Geschwindigkeitskonstanten der Ethylenglykoldiether und Acetale gegenüber den Alkanen zu erklären. Vielmehr ist anzunehmen, daß eine zusätzliche Koordination des OH-Radikals an ein freies Elektronenpaar des Ether-O-Atoms zu einem stabilisierten Übergangszustand führt. Die Koordination des elektropositiven H-Atoms des OH-Radikals an ein solches freies Elektronenpaar ermöglicht eine größere "Verweildauer" des OH-Radikals beim Reaktanden. Denkbar ist die Abstraktion eines H-Atoms über einen 5- oder 6-Ring-Übergangszustand, wie er in Abbildung 3.5 dargestellt ist.

**Abbildung 3.5:** Darstellung eines möglichen stabilisierten 5- bzw. 6-Ring-Übergangszustandes beim Angriff eines OH-Radikals am Beispiel eines Ethylenglykoldiethers.

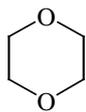
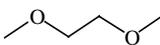
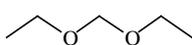
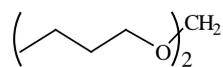
Ein Hinweis dafür, daß je nach Verbindung dieser Effekt nicht allein die OH-Reaktivität einer organischen Substanz bestimmt, wird beim Vergleich der Ether untereinander deutlich. So reagiert der Ethylenglykoldiether 1,2-Dimethoxyethan (DMET) schneller als die zyklische Verbindung 1,4-Dioxan und das "entsprechende" Acetal Diethoxymethan (DEM).

Eine Möglichkeit zur Vorhersage von OH-Geschwindigkeitskonstanten organischer Verbindungen bietet die SAR-Methode (SAR = structure activity relationship) [42]. In Tabelle 3.2 sind die nach dieser Methode berechneten Werte für die Ethylenglykoldiether und Acetale aufgeführt. Während mit dieser Methode die OH-Geschwindigkeitskonstanten von Alkanen und Alkenen gut vorherbestimmt werden können, zeigt sich beim Vergleich der experimentell bestimmten und der nach der SAR-Methode berechneten Daten für 1,4-Dioxan (DOX), Diethoxymethan (DEM) und Di-*n*-butoxymethan (DNBM) eine deutliche Abweichung. Auch von Porter et al. [28] wird beobachtet und diskutiert, daß 1,4-Dioxan (DOX) entgegen den Berechnungen der SAR-Methode langsamer reagiert als der entsprechende offenkettige Ether 1,2-Dimethoxyethan (DMET). Die SAR-Methode berücksichtigt dabei nur, daß 1,4-Dioxan (DOX) im Gegensatz zum 1,2-Dimethoxyethan (DMET) 4 -O-CH₂-Gruppen besitzt und daß daraus eine höhere Geschwindigkeitskonstante berechnet wird als für ein Molekül mit 2 -O-CH₂-Gruppen und 2 -O-CH₃-Gruppen. Porter et al. begründen diesen Unterschied ebenfalls mit der Möglichkeit der stabileren 6-Ring-Koordination des OH-Radikals an 1,2-Dimethoxyethan (DMET), die beim 1,4-Dioxan (DOX) nicht möglich ist.

Mit der von Dagaut et al. [43] benutzten Form der "Group-Reactivity"-Methode nähern sich die theoretisch ermittelten Werte an die experimentell bestimmten Werte an, zeigen aber immer noch von der Tendenz her die gleichen Abweichungen, besonders bei den kleineren Molekülen. Mit einem neu bestimmten Faktor von Becker et al. [44] für symmetrische Acetale ist es möglich, die OH-Geschwindigkeitskonstanten für entsprechende Substanzen mit der SAR-Methode befriedigend zu berechnen.

Wie schon zu Beginn der Arbeit erwähnt, wurden zu den Ethylenglykoldiethern und den Acetalen bereits kinetische Untersuchungen durchgeführt. In der Tabelle 3.2 sind ebenfalls die k_{OH} -Werte dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt. Der Vergleich zeigt, daß die hier bestimmten Werte im Rahmen der Fehler gut mit den Literaturdaten übereinstimmen.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich mit nach der SAR-Methode bestimmten Werten und Literaturdaten. DOX = 1,4-Dioxan, DMET = 1,2-Dimethoxyethan, DEM = Diethoxymethan, DNBM = Di-*n*-butoxymethan.

Substanz	k_{OH} - diese Arbeit [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]	k_{OH} - SAR [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]	k_{OH} - Literatur [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]	Methode Literatur
DOX 	$(1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-11}$	$(1,09 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$ $(0,97 \pm 0,08) \cdot 10^{-11}$ $(1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-11}$	BP-RF [26] RK [28] PLP-LIF [28]
DMET 	$(2,70 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$(2,81 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$ $(2,67 \pm 0,31) \cdot 10^{-11}$	RK [28] PLP-LIF [28]
DEM 	$(1,84^{+0,18}_{-0,14}) \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^{-11}$	$(1,68 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$ $(2,04 \pm 0,14) \cdot 10^{-11}$ $(2,06 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	BP-RF [25] RK [28] PLP-LIF [28]
DNBM 	$(3,17 \pm 0,21) \cdot 10^{-11}$	$9,0 \cdot 10^{-11}$	$(3,21 \pm 0,79) \cdot 10^{-11}$ $(3,47 \pm 0,42) \cdot 10^{-11}$	ELP-LIF [32] RK [33]

RK Relativkinetik; PLP-LIF gepulste Laserphotolyse-Laser induzierte Fluoreszenz; ELP Excimer-Laserphotolyse, BP-RF Blitzlichtphotolyse - Resonanzfluoreszenz

3.2 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN FORMIATEN UND CARBONATEN

3.2.1 Ergebnisse

Mit Ausnahme der Cl-Geschwindigkeitskonstante von Ethylen-1,2-diformiat, die mittels FTIR-Spektroskopie in der 480 l-Reaktionskammer ermittelt wurde, sind die OH-Geschwindigkeitskonstanten der Alkoxyformiate Ethylen-1,2-diformiat, 2-Methoxyethylformiat, Ethoxymethylformiat und *n*-Butoxymethylformiat sowie die der Carbonate Diethylcarbonat und Di-*n*-butylcarbonat ebenfalls mit FTIR-Spektroskopie ausschließlich in der 1080 l-Reaktionskammer bei einer Temperatur von $298 \pm 2\text{K}$ und einem Totaldruck von

1000 ± 20 mbar nach der Relativmethode bestimmt worden. Alle verwendeten Referenzsubstanzen sind in der Tabelle 3.3 zusammengefaßt. In Abbildung 3.6 bis Abbildung 3.11 sind wiederum die entsprechenden Auftragungen nach Gleichung 2.6 dargestellt. Bei den Experimenten zum Ethoxymethylformiat und Di-*n*-butylcarbonat (Abbildung 3.8 und Abbildung 3.11) muß eine Korrektur der Wandverluste durch Adsorption nach Gleichung 2.7 berücksichtigt werden. Lineare Regressionen über sämtliche Datenpunkte der entsprechenden Experimente liefern Geradengleichungen, aus deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Die Fehler sind wiederum nur die statistischen Fehler aus der Regressionsanalyse, angegeben mit 2σ. Die Fehlerbereiche für die aus dem arithmetischen Mittel bestimmten endgültigen Werte für *n*-Butoxymethylformiat, Diethylcarbonat und Di-*n*-butylcarbonat schließen die Extreme der jeweiligen Einzelmessungen mit ein.

Tabelle 3.3: Auflistung der verwendeten OH-/Cl-Geschwindigkeitskonstanten der Referenzsubstanzen, die bei den Kinetikexperimenten der Formiate und Carbonate verwendet wurden. EDF = Ethylen-1,2-diformiat, MEF = 2-Methoxyethylformiat, EMF = Ethoxymethylformiat, DEC = Diethylcarbonat, NBMF = *n*-Butoxymethylformiat, DNBC = Di-*n*-butylcarbonat.

Substanz	Referenz	$k_{\text{OH/Cl-Referenz}}$ [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]	Literatur
EDF + OH	Ethan	$2,50 \cdot 10^{-13}$	Atkinson [41]
EDF + Cl	Ethylchlorid	$8,70 \cdot 10^{-12}$	Shi et al. [45]
MEF + OH	Ethen	$8,52 \cdot 10^{-12}$	Atkinson [41]
EMF/DEC + OH	Propan	$8,39 \cdot 10^{-13}$	Atkinson [41]
EMF/NBMF + OH	<i>n</i> -Butan	$2,17 \cdot 10^{-12}$	Atkinson [41]
DEC/DNBC + OH			
NBMF/DNBC + OH	<i>iso</i> -Propanol	$5,70 \cdot 10^{-12}$	Atkinson [41]

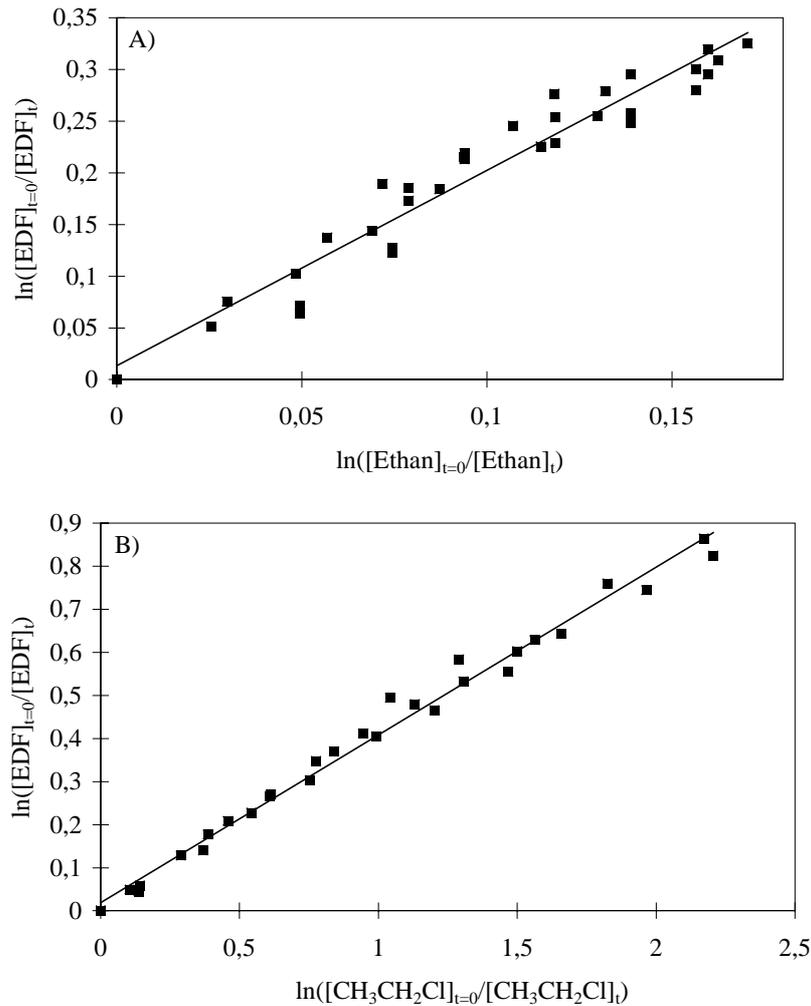


Abbildung 3.6: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.6 zur Reaktion von **Ethylen-1,2-diformiat (EDF)** mit A) OH-Radiaklen und B) Cl-Atomen.

$$A) \quad \ln \frac{[EDF]_{t=0}}{[EDF]_t} = (1,91 \pm 0,25) \ln \frac{[Ethan]_{t=0}}{[Ethan]_t} + (0,01 \pm 0,03) \quad r^2 = 0,94$$

$$\Rightarrow \quad k_{OH}(EDF) = (4,77 \pm 0,61) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$B) \quad \ln \frac{[EDF]_{t=0}}{[EDF]_t} = (0,39 \pm 0,02) \ln \frac{[C_2H_5Cl]_{t=0}}{[C_2H_5Cl]_t} + (0,02 \pm 0,02) \quad r^2 = 0,99$$

$$\Rightarrow \quad k_{Cl}(EDF) = (3,39 \pm 0,13) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

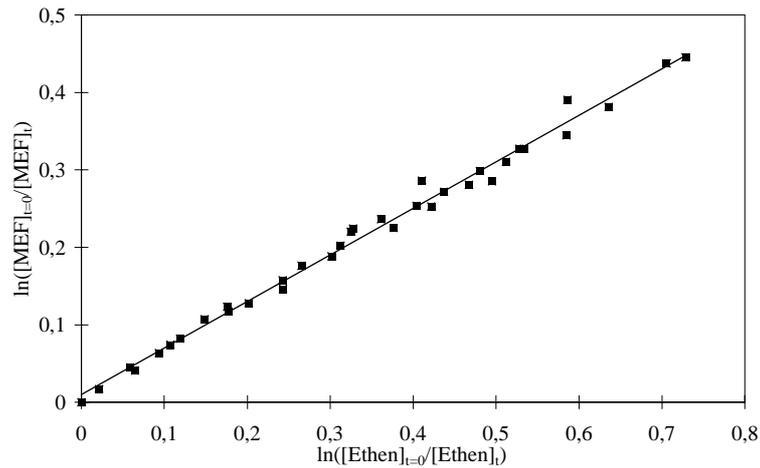


Abbildung 3.7: Kinetische Auftragungen nach Gleichung 2.6 zur Reaktion von **2-Methoxyethylformiat (MEF)** mit OH-Radikalen.

$$\ln \frac{[\text{MEF}]_{t=0}}{[\text{MEF}]_t} = (0,60 \pm 0,02) \ln \frac{[\text{Ethen}]_{t=0}}{[\text{Ethen}]_t} + (0,010 \pm 0,008) \quad r^2 = 0,992$$

$$\Rightarrow \quad k_{\text{OH}}(\text{MEF}) = (5,12 \pm 0,16) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

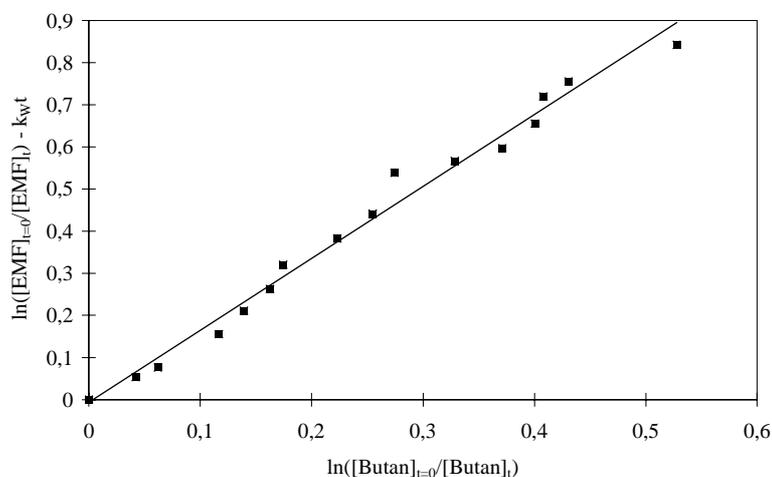


Abbildung 3.8: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.7 zur Bestimmung der OH-Geschwindigkeitskonstante von **Ethoxymethylformiat (EMF)** relativ zu Butan.

$$\ln \frac{[\text{EMF}]_{t=0}}{[\text{EMF}]_t} - k_{\text{wt}} = (1,71 \pm 0,09) \ln \frac{[\text{Butan}]_{t=0}}{[\text{Butan}]_t} - (0,006 \pm 0,028) \quad r^2 = 0,990$$

$$\Rightarrow \quad k_{\text{OH}}(\text{EMF}) = (3,71 \pm 0,21) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

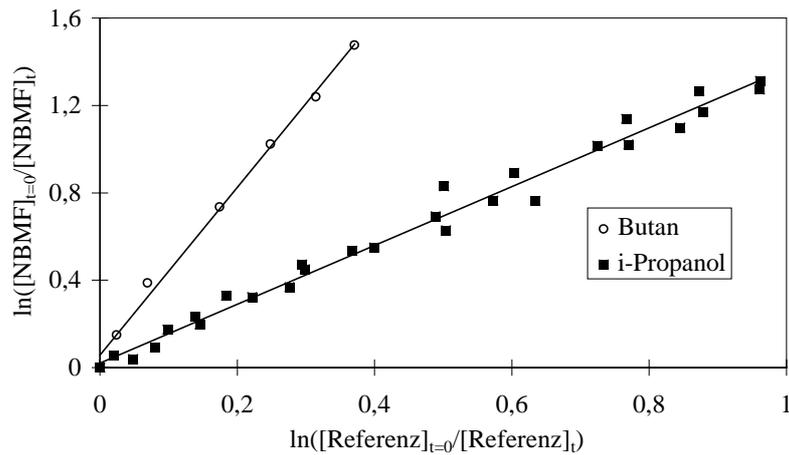


Abbildung 3.9: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.6 zur Reaktion von *n*-Butoxy-methylformiat (NBMF) mit OH-Radikalen relativ zu Butan und *iso*-Propanol.

$$\ln \frac{[\text{NBMF}]_{t=0}}{[\text{NBMF}]_t} = (1,35 \pm 0,06) \ln \frac{[\text{iso-Propanol}]_{t=0}}{[\text{iso-Propanol}]_t} + (0,02 \pm 0,02) \quad r^2 = 0,990$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{NBMF}/\text{iso-Propanol}) = (7,68 \pm 0,34) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{[\text{NBMF}]_{t=0}}{[\text{NBMF}]_t} = (3,84 \pm 0,49) \ln \frac{[\text{Butan}]_{t=0}}{[\text{Butan}]_t} + (0,06 \pm 0,06) \quad r^2 = 0,996$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{NBMF}/\text{Butan}) = (8,32 \pm 0,49) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Mittelwert: } k_{\text{OH}}(\text{NBMF}) = (8,00^{+0,81}_{-0,66}) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

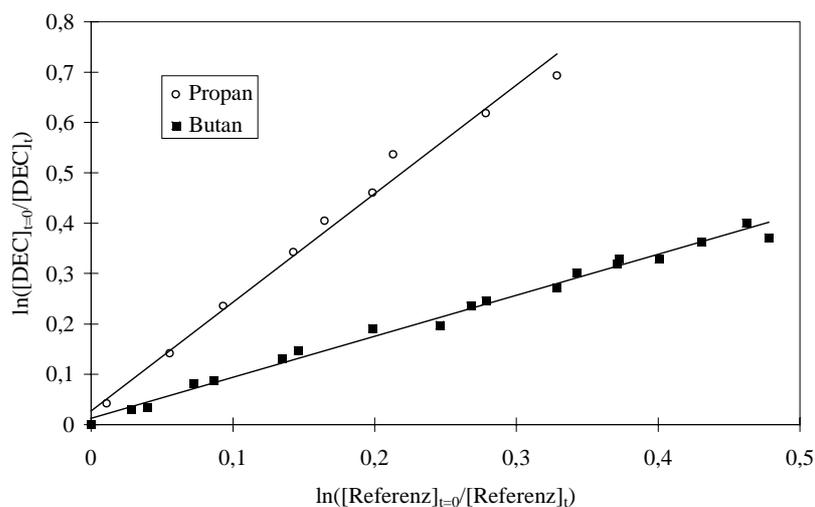


Abbildung 3.10: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.6 zur Bestimmung der OH-Geschwindigkeitskonstante von Diethylcarbonat (DEC) relativ zu Propan und Butan.

$$\ln \frac{[\text{DEC}]_{t=0}}{[\text{DEC}]_t} = (2,16 \pm 0,09) \ln \frac{[\text{Propan}]_{t=0}}{[\text{Propan}]_t} + (0,022 \pm 0,018) \quad r^2 = 0,992$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{DEC/Propan}) = (1,81 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{[\text{DEC}]_{t=0}}{[\text{DEC}]_t} = (0,81 \pm 0,03) \ln \frac{[\text{Butan}]_{t=0}}{[\text{Butan}]_t} + (0,013 \pm 0,010) \quad r^2 = 0,991$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{DEC/Butan}) = (1,77 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Mittelwert: } k_{\text{OH}}(\text{DEC}) = (1,79^{+0,10}_{-0,10}) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

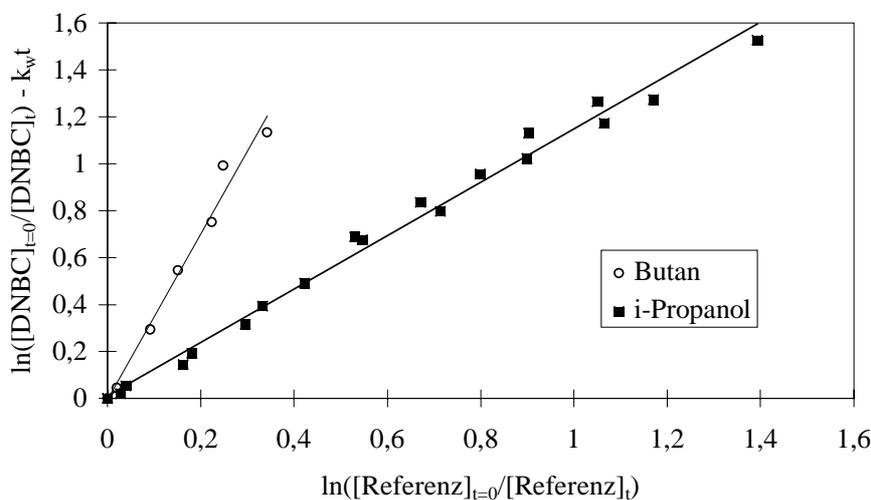


Abbildung 3.11: Kinetische Auftragung nach Gleichung 2.7 zur Reaktion von **Di-n-butylcarbonat (DNBC)** mit OH-Radiaklen relativ zu Butan und *iso*-Propanol.

$$\ln \frac{[\text{DNBC}]_{t=0}}{[\text{DNBC}]_t} - k_{w1}t = (1,14 \pm 0,05) \ln \frac{[\text{iso-Propanol}]_{t=0}}{[\text{iso-Propanol}]_t} + (0,01 \pm 0,04) \quad r^2 = 0,991$$

$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{DNBC/iso-Propanol}) = (6,49 \pm 0,30) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{[\text{DNBC}]_{t=0}}{[\text{DNBC}]_t} - k_{w2}t = (3,53 \pm 0,42) \ln \frac{[\text{Butan}]_{t=0}}{[\text{Butan}]_t} + (0,06 \pm 0,06) \quad r^2 = 0,98$$

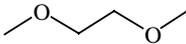
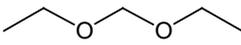
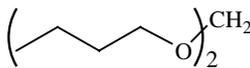
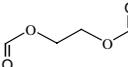
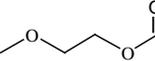
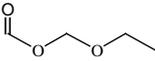
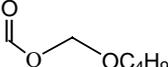
$$\Rightarrow k_{\text{OH}}(\text{DNBC/Butan}) = (7,65 \pm 0,93) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Mittelwert: } k_{\text{OH}}(\text{DNBC}) = (7,07^{+1,51}_{-0,88}) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

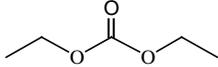
3.2.2 Diskussion

In der Tabelle 3.4 sind alle in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nach Gruppen (Diether, Acetale, Formiate und Carbonate) zusammengefaßt. Der Vergleich der k_{OH} -Werte der Diether und Acetale, deren Geschwindigkeitskonstanten Werte um $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ besitzen, mit den k_{OH} -Werten der aufgeführten Produkte zeigt, daß die Diether und Acetale zum Teil deutlich schneller durch die Reaktion mit OH-Radikalen abgebaut werden als ihre Primärprodukte. Um wieviel langsamer die Reaktion abläuft, hängt dabei entscheidend von der Anzahl der C-H-Bindungen und der Art der funktionellen Gruppe ab.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nach der Relativmethode. DOX = 1,4-Dioxan, DMET = 1,2-Dimethoxyethan, DEM = Diethoxymethan, DNBM = Di-*n*-butoxymethan, EDF = Ethylen-1,2-diformiat, MEF = 2-Methoxyethylformiat, EMF = Ethoxymethylformiat, NBMF = *n*-Butoxymethylformiat.

Substanz- klasse	Substanz	Struktur	k_{OH} [$\text{cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{Cl} [$\text{cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
Diether	DOX		$(1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$	-
	DMET		$(2,70 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	-
Acetale	DEM		$(1,84^{+0,18}_{-0,14}) \cdot 10^{-11}$	-
	DNBM		$(3,17 \pm 0,21) \cdot 10^{-11}$	-
Diformiat	EDF		$(4,77 \pm 0,61) \cdot 10^{-13}$	$(3,39 \pm 0,13) \cdot 10^{-12}$
Alkoxy- formiate	MEF		$(5,12 \pm 0,16) \cdot 10^{-12}$	-
	EMF		$(3,71 \pm 0,22) \cdot 10^{-12}$	-
	NBMF		$(8,00^{+0,81}_{-0,66}) \cdot 10^{-12}$	-

Fortsetzung **Tabelle 3.4:** DEC = Diethylcarbonat, DNBC = Di-*n*-butylcarbonat.

Substanz- klasse	Substanz	Struktur	k_{OH} [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]	k_{Cl} [cm ³ Teilchen ⁻¹ s ⁻¹]
Carbo- nate	DEC		$(1,79 \pm 0,10) \cdot 10^{-12}$	-
	DNBC		$(7,07^{+1,51}_{-0,88}) \cdot 10^{-12}$	-

Einfluß der funktionellen Gruppen auf die Reaktivität

Am Beispiel von 1,2-Dimethoxyethan (DMET), 2-Methoxyethylformiat und Ethylen-1,2-diformiat kann sehr gut der Einfluß der Formiatgruppe auf benachbarte CH₂-Gruppen verdeutlicht werden. So sinkt die OH-Geschwindigkeitskonstante bezogen auf das 1,2-Dimethoxyethan (DMET) auf 20 % beim 2-Methoxyethylformiat und auf 2 % beim Ethylen-1,2-diformiat ab. Die gleiche Abnahme ist vom Diethoxymethan (DEM) zum Ethoxymethylformiat zu beobachten. Hier ist die Geschwindigkeitskonstante des Ethers ebenfalls um den Faktor 5 größer als die des Alkoxyformiates. Der Austausch der Methylengruppe (-OCH₂O-) bei den Acetalen durch eine -OC(O)O-Gruppe, also der Übergang vom Acetal zum Carbonat, zeigt einen größeren Einfluß auf die OH-Reaktivität als der Übergang vom Acetal zum Alkoxyformiat. So reagiert Diethylcarbonat um den Faktor 10 langsamer mit OH als Diethoxymethan (DEM). Dieser deaktivierende Einfluß der Carbonatgruppe verliert mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts an Bedeutung. Deutlich wird dies durch die Betrachtung der OH-Geschwindigkeitskonstanten von Di-*n*-butoxymethan (DNBM) und Di-*n*-butylcarbonat. So reagiert Di-*n*-butylcarbonat nur noch um den Faktor 5 langsamer mit OH als Di-*n*-butoxymethan (DNBM).

Eine entsprechende Reaktivitätsänderung mit der Kettenlänge ist auch beim Einfluß der Formiatgruppe zu erwarten. So nimmt die OH-Geschwindigkeitskonstante des *n*-Butoxymethylformiates im Vergleich zum Di-*n*-butoxymethan (DNBM) nur um den Faktor 4 ab. Beim Ethoxymethylformiat im Vergleich zum Diethoxymethan (DEM) war dies der Faktor 5.

Verglichen mit den einfachen Formiaten wie Methylformiat mit $k_{\text{OH}} = (1,73 \pm 0,21) \cdot 10^{-13}$ cm³ Teilchen⁻¹ s⁻¹ [46] und Ethylformiat mit $k_{\text{OH}} = (8,52 \pm 0,75) \cdot 10^{-13}$ cm³ Teilchen⁻¹ s⁻¹ [46] reagieren die Alkoxyformiate 2-Methoxyethylformiat bzw. Ethoxymethylformiat durch ihre

Etherfunktion schneller mit OH-Radikalen. Im einzelnen reagiert 2-Methoxyethylformiat um den Faktor 30 schneller als Methylformiat und den Faktor 6 schneller als Ethylformiat. Ethoxymethylformiat reagiert um den Faktor 21 schneller als Methylformiat und um den Faktor 4 schneller als Ethylformiat.

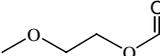
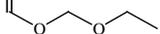
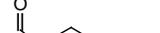
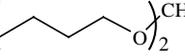
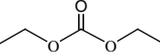
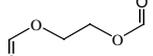
Beim Ethylen-1,2-diformiat liegt sowohl der k_{OH^-} - als auch der k_{Cl^-} -Wert (siehe Tabelle 3.4) zwischen dem des Methylformiats und dem des Ethylformiats, die Cl-Geschwindigkeitskonstanten von $(1,83 \pm 0,21) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [47] und $(1,34 \pm 0,15) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [47] aufweisen.

Zur OH-Geschwindigkeitskonstante von 2-Methoxyethylformiat kann gesagt werden, daß sie sehr gut mit einem abgeschätzten Wert für 2-Hydroxyethylformiat ($\text{HC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) korreliert. Stemmler et al. [48] geben einen Wert von $4,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an, der etwas kleiner ist als der für 2-Methoxyethylformiat bestimmte Wert.

3.3 LEBENSDAUERN GEGENÜBER OH-RADIKALEN IN DER ATMOSPHERE

Die Lebensdauern bezogen auf die Reaktion mit OH-Radikalen liegen bei den Ethylenglykoldiethern und Acetalen, unter der Annahme einer OH-Radikalkonzentration in der Troposphäre für einen wolkenlosen Sommertag in städtischer Umgebung mittlerer Breite von $5 \cdot 10^6 \text{ Teilchen cm}^{-3}$ [17], im Bereich von 2,0 - 4,5 h. Demgegenüber besitzen die Formiate und Carbonate Lebensdauern von 7,5 h (*n*-Butoxymethylformiat) bis hin zu 5 d (Ethylen-1,2-diformiat). Lokal gesehen tragen also nur die Ethylenglykoldiether und Acetale selbst, nicht aber die in der Tabelle 3.5 aufgeführten Produkte zur Bildung von Photooxidantien in Städten bei. Durch gute Wasserlöslichkeit, besonders der kleineren Formiate und Carbonate, ist davon auszugehen, daß nur eine längere trockene Periode den Abbau durch Reaktion mit OH-Radikalen begünstigt. Unter solchen Bedingungen ist es möglich, daß diese Verbindungen in ländliche Gebiete transportiert werden und dort die Zusammensetzung der Luft beeinflussen. Ansonsten kann davon ausgegangen werden, daß Formiate und Carbonate zu einem großen Teil durch trockene oder nasse Deposition aus der Troposphäre entfernt werden.

Tabelle 3.5: Auflistung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und der sich daraus ergebenden Lebensdauern bezüglich OH-Reaktionen in der Atmosphäre unter der Annahme einer OH-Radikalkonzentration in der Troposphäre für einen wolkenlosen Sommertag in städtischer Umgebung mittlerer Breite von $5 \cdot 10^6$ Teilchen cm^{-3} [17]. DOX = 1,4-Dioxan, DMET = 1,2-Dimethoxyethan, DEM = Diethoxymethan, DNBM = Di-*n*-butoxymethan, EDF = Ethylen-1,2-diformiat, MEF = 2-Methoxyethylformiat, EMF = Ethoxymethylformiat, NBMF = *n*-Butoxymethylformiat, DEC = Diethylcarbonat, DNBC = Di-*n*-butylcarbonat.

Substanz	k_{OH} [$\text{cm}^3\text{Teilchen}^{-1}\text{s}^{-1}$]	τ_{OH} h	Substanz	k_{OH} [$\text{cm}^3\text{Teilchen}^{-1}\text{s}^{-1}$]	τ_{OH} h
DOX 	$(1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$	4,5	MEF 	$(5,12 \pm 0,16) \cdot 10^{-12}$	10,9
DMET 	$(2,70 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	2,1	EMF 	$(3,71 \pm 0,22) \cdot 10^{-12}$	15,0
DEM 	$(1,84^{+0,18}_{-0,14}) \cdot 10^{-11}$	3,0	NBMF 	$(8,00^{+0,81}_{-0,66}) \cdot 10^{-12}$	6,9
DNBM 	$(3,17 \pm 0,21) \cdot 10^{-11}$	1,8	DEC 	$(1,79 \pm 0,10) \cdot 10^{-12}$	31,0
EDF 	$(4,77 \pm 0,61) \cdot 10^{-13}$	116	DNBC 	$(7,07^{+1,51}_{-0,88}) \cdot 10^{-12}$	7,9

4 PRODUKTUNTERSUCHUNGEN AN DIETHERN UND ACETALEN

4.1 ALLGEMEINER ABBAUMECHANISMUS VON DIETHERN UND ACETALEN

Bevor im einzelnen auf die durchgeführten Produktstudien ausgewählter Diether und Acetale eingegangen wird, werden deren mögliche Abbaumechanismen allgemein diskutiert. Die Verbindungen lassen sich, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, anhand der allgemeinen Formel $H(CH_2)_nO(CH_2)_mO(CH_2)_nH$ ableiten. Die beiden Verbindungsklassen unterscheiden sich durch die Anzahl der CH_2 -Gruppen ($m = 1$ bzw. 2) zwischen den Sauerstoffatomen. Mit $m = 1$ (**F-I**), also einer OCH_2O -Gruppe, handelt es sich um sogenannte Formaldehydacetale. Ist $m = 2$ (**D-I**), besitzt das Molekül also eine OCH_2CH_2O -Gruppe, spricht man von Ethylenglykolethern, die zur Gruppe der Diether gehören. In dieser Arbeit wurden nun mit $n = 2$ bzw. 4 die Formaldehydacetale Diethoxy- bzw. Di-*n*-butoxymethan und mit $n = 1$ die Ethylenglykoldiether 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan untersucht. Das 1,4-Dioxan stellt dabei den zyklischen Ethylenglykoldiether mit "2" OCH_2CH_2O -Gruppen dar.

Der Angriff von OH-Radikalen an gesättigte Verbindungen erfolgt durch eine Abstraktion eines H-Atoms. Die Addition von Sauerstoff und die anschließende Reaktion mit NO führt zur Bildung von Alkoxyradikalen. In Abbildung 4.1 sind 4 mögliche Alkoxyradikale dargestellt; jeweils 2 davon entstehen durch den Angriff an der Gruppe zwischen den Sauerstoffatomen (**F-IV** und **D-II**) bzw. durch den Angriff an den Seitenketten (**F-II** und **D-IV**).

Für diese Radikale besteht nun prinzipiell die Möglichkeit einer H-Abstraktion durch Reaktion mit O_2 , eines C-C-Bindungsbruchs oder eines C-C-Bindungsbruchs (nur Radikale (**F-II**) und (**D-II**)). Die Möglichkeiten von Isomerisierungsreaktionen können ebenfalls je nach Verbindung nicht ausgeschlossen werden. In der Abbildung 4.1 sind mit fetten Reaktionspfeilen die Reaktionswege dargestellt, die sich aus den einzelnen Untersuchungen und der Literatur (siehe Kap. 1.2) als Hauptkanäle herausstellen.

Bei den Formaldehydacetalen (**F-I**) kommt es demnach zur Bildung von Carbonaten durch die Reaktion des Radikals (**F-IV**) mit O_2 und von Alkoxyethylformiaten durch den C-C-Bindungsbruch des Radikals (**F-II**). Bei den Ethylenglykoldiethern werden Formiate durch den C-C-Bindungsbruch des Radikals (**D-II**) und 2-Alkoxyethylformiate durch die Reaktion des Radikals (**D-IV**) mit O_2 gebildet.

Auf die Wichtigkeit zusätzlicher Reaktionskanäle, wie auch die Weiterreaktion der Radikale (**F-III**) und (**D-III**) wird im einzelnen bei der nachfolgenden Besprechung der experimentellen Ergebnisse eingegangen.

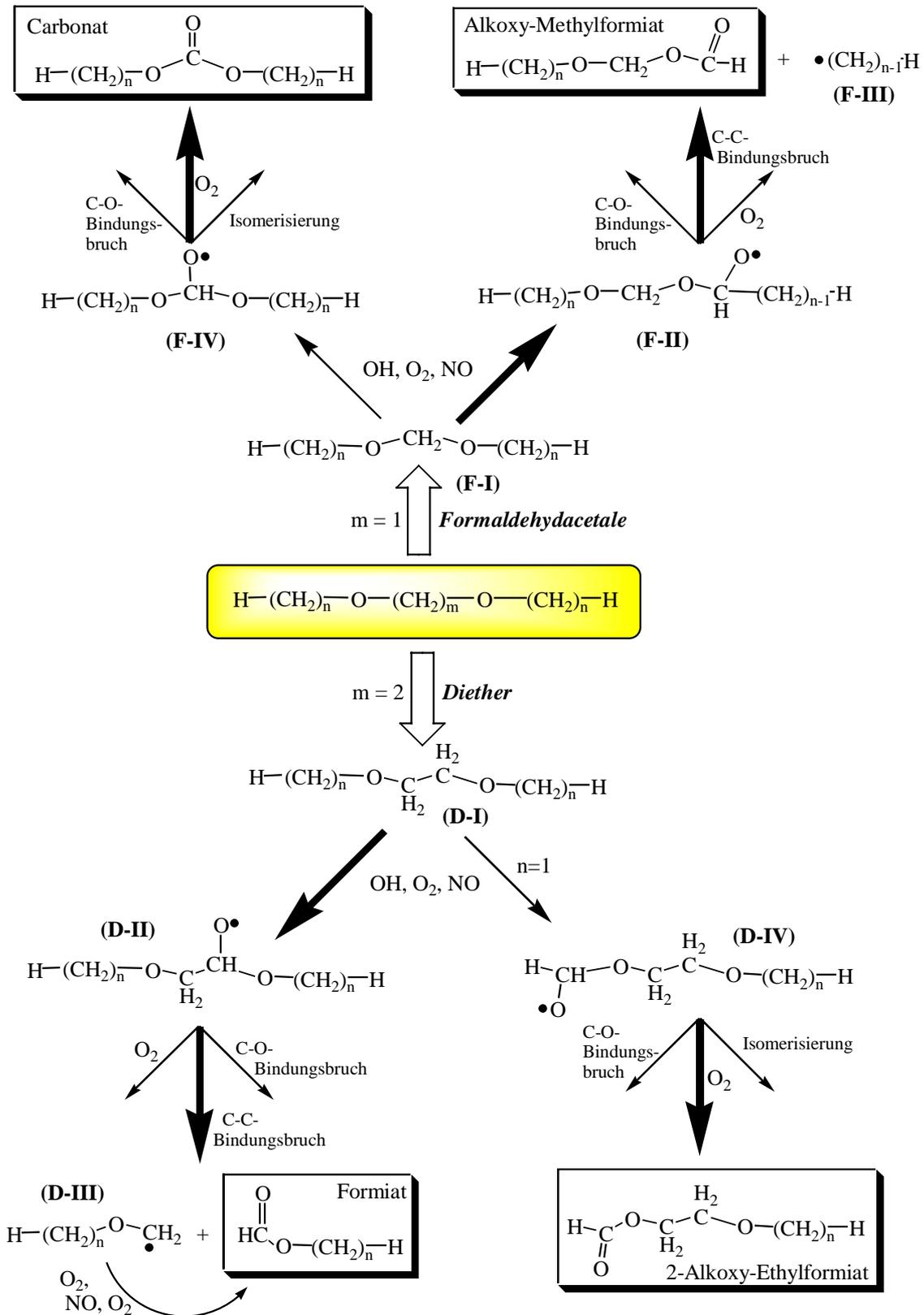


Abbildung 4.1: Allgemeine Darstellung möglicher Abbaumechanismen von Formaldehyd-acetalen (F-I) und Ethylenglykoldiethern (D-I).

4.2 OH-REAKTIONEN VON 1,4-DIOXAN (DOX)

4.2.1 Ergebnisse

Die Produktstudie des OH-initiierten Abbaus von 1,4-Dioxan (DOX) wie auch die der nachfolgend behandelten Diether und Acetale wurden in der 1080 l-Reaktionskammer bei einem Totaldruck von 1000 ± 20 mbar und bei 298 ± 2 K durchgeführt. Zusätzlich wurden zum DOX 2 Experimente im EUPHORE gemacht. Hier wurde der Abbau von DOX in Gegenwart von NO_x verfolgt, wogegen in der 1080 l-Reaktionskammer auch Experimente in Abwesenheit von NO_x durchgeführt wurden. In Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 sind beispielhaft die IR-Spektren jeweils für ein DOX/H₂O₂/NO_x- und ein DOX/H₂O₂-System dargestellt. In Gegenwart von NO_x bildet sich im Rahmen des Fehlers unabhängig von der OH-Quelle als einziges Produkt Ethylen-1,2-diformiat mit nahezu 100 mol% Ausbeute. Verluste von Ethylen-1,2-diformiat durch Folgereaktionen wie Photolyse durch VIS-/UV-Lampen, Wandadsorption bzw. Weiterreaktion mit OH-Radikalen sind nicht meßbar bzw. vernachlässigbar gering und liegen im Bereich der Meßungenauigkeit. Die in verschiedenen Reaktionskammern mit unterschiedlichen OH-Quellen erhaltenen Ausbeuten sind in der Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die Abbildung 4.4 zeigt dazu exemplarisch Auftragungen für ein DOX/H₂O₂-System mit und ohne NO_x . Die Ausbeuten werden aus den einzelnen Steigungen bestimmt. Auffällig ist, daß im System ohne NO_x etwa 40 mol% weniger Ethylen-1,2-diformiat gebildet wird als in den Systemen mit NO_x . Experimente mit DOX/H₂O₂, bei denen der Sauerstoffpartialdruck in Stickstoff bei einem Totaldruck von 1000 mbar zwischen 0 und 600 mbar variiert wurde, zeigen keinen Einfluß auf die Ethylen-1,2-diformiatausbeute. Der Vergleich der Restspektren zeigt, daß im System mit NO_x , Spektrum D Abbildung 4.2, nach Abzug aller bekannten Verbindungen nur sehr schwache Absorptionen zu beobachten sind. Im System ohne NO_x , Spektrum D Abbildung 4.3, bleiben demgegenüber deutliche Banden im Bereich von 3450 bis 3480 (in Abbildung 4.3 nicht dargestellt), von 1700 bis 1800 und von 1000 bis 1200 cm^{-1} übrig.

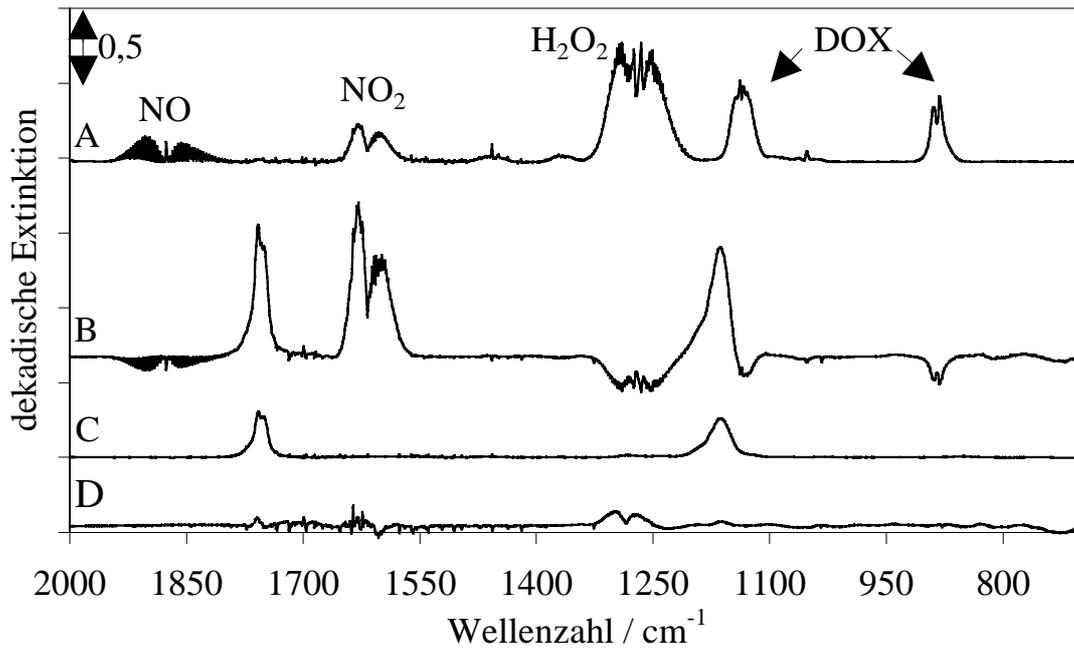


Abbildung 4.2: IR-Spektren für ein DOX/H₂O₂/NO_x-System. Spektrum A stellt das Reaktionsgemisch vor der Photolyse, B das Reaktionsgemisch nach 10 min Photolyse abzüglich Spektrum A, C ein Referenzspektrum von Ethylen-1,2-diformiat und D das Restspektrum, nach Subtraktion der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, dar.

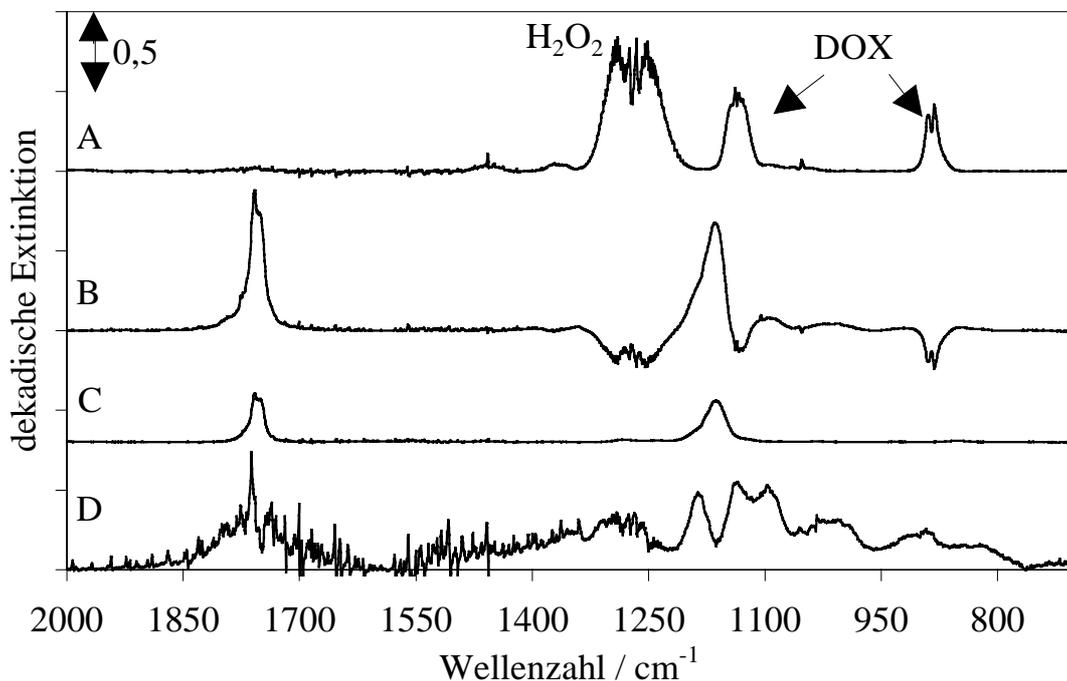


Abbildung 4.3: IR-Spektren für ein DOX/H₂O₂-System. Spektrum A stellt das Reaktionsgemisch vor der Photolyse, B das Reaktionsgemisch nach 10 min Photolyse abzüglich Spektrum A, C ein Referenzspektrum von Ethylen-1,2-diformiat und D das Restspektrum nach Subtraktion der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, multipliziert mit dem Faktor 5, um die Restabsorptionen in der Abbildung besser zu verdeutlichen, dar.

Tabelle 4.1: Gemessene Ausbeuten von Ethylen-1,2-diformiat beim OH-initiierten Abbau von 1,4-Dioxan (DOX) bei unterschiedlichen Ausgangsbedingungen.

Reaktionskammer	NO _x	OH-Quelle	Lichtquelle	Ausbeuten / mol%*
1080 l	—	H ₂ O ₂	UV-Lampen	55±6
1080 l	+	H ₂ O ₂	UV-Lampen	95±10
1080 l	+	MeONO/NO	VIS-Lampen	87±9
EUPHORE	+	NO _x /DOX	Sonnenlicht	95±10

*Der relative Gesamtfehler von 10 % enthält den statistischen und systematischen Fehler der Messungen.

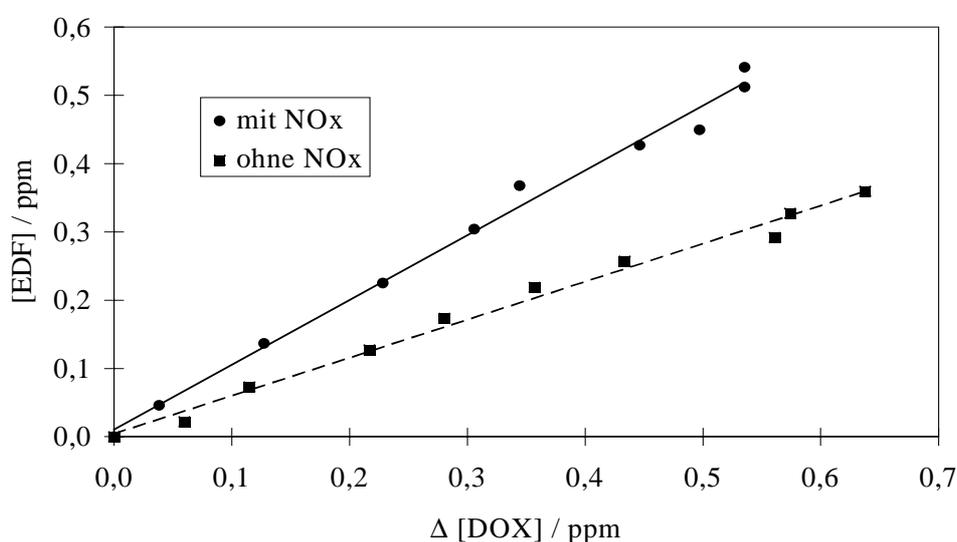


Abbildung 4.4: Exemplarische Auftragung der verbrauchten Menge 1,4-Dioxan (DOX) gegen die gebildete Menge Ethylen-1,2-diformiat (EDF) zur Bestimmung der Molausbeuten für ein System mit und ohne NO_x, in der jeweils H₂O₂ als OH-Quelle benutzt wurde.

4.2.2 Diskussion

Die Produktstudien zeigen, daß bei der OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Gegenwart von NO_x Ethylen-1,2-diformiat mit nahezu 100 mol% als einziges Produkt gebildet wird. Im NO_x-freien System ist Ethylen-1,2-diformiat nicht mehr einziges Produkt, da die Ausbeute auf 55 mol% absinkt. Restabsorptionen im IR-Spektrum weisen auf eine Verbindung bzw. Verbindungen mit HO-, -C(O)- und -CR₂-O- Funktionen hin.

Abbaumechanismus zur OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Gegenwart von NO_x, der zur Bildung von Ethylen-1,2-diformiat führt

Da im 1,4-Dioxan (DOX) alle 8 H-Atome chemisch gleich sind, ist durch Abstraktion eines H-Atoms bei der Reaktion mit OH-Radikalen nur ein Alkylradikal (**I**), siehe Abbildung 4.5, möglich. Das durch Abstraktion gebildete Alkylradikal (**I**) reagiert durch Addition mit molekularem Sauerstoff zu einem Alkylperoxyradikal (**II**), das mit NO zu NO₂ und einem Alkoxyradikal (**III**) weiterreagiert. Im System mit NO ist der Schritt zur Bildung von Ethylen-1,2-diformiat die Spaltung der C-C-Bindung zu einem Alkylradikal (**IV**) mit einer Formiatgruppe. Die Ausbeute von nahezu 100 mol% Ethylen-1,2-diformiat bedeutet, daß die Reaktion des Alkoxyradikals (**III**) mit O₂ zu HO₂ und einem zyklischen Ester (**V**), einem 2-Oxo- δ -Lacton bzw. die Spaltung der C-O-Bindung zu einem Alkoxyradikal (**VI**) mit Aldehydfunktion in diesem System nicht stattfinden bzw. vernachlässigbar sind. Um schließlich zum stabilen Ethylen-1,2-diformiat-Molekül zu gelangen, addiert das Alkylradikal (**IV**) O₂, wobei das gebildete Alkylperoxyradikal (**VII**) mit NO zu einem Alkoxyradikal (**VIII**) reagiert, das im letzten Schritt mit O₂ neben einem HO₂-Radikal Ethylen-1,2-diformiat bildet.

Ethylen-1,2-diformiat ist mit einer Ausbeute von nahezu 100% einziges Produkt der OH-initiierten Gasphasenoxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Gegenwart von NO_x. Dieses Ergebnis bestätigt die Aussage aus der Einleitung. Die primäre Reaktion eines entsprechend gebildeten Alkoxyradikals der allgemeinen Form ROCH(O(•))CH₂OR ist somit die Spaltung der C-C-Bindung. Reaktionen mit O₂ bzw. ein C-O-Bindungsbruch können vernachlässigt werden. Eine Reaktion mit O₂ ist erst dann von Bedeutung, wenn das Alkoxyradikal, wie in der Abbildung 4.5 das Radikal (**VIII**), keine C-C-Bindung besitzt und als Alternative ein C-O-Bindungsbruch möglich ist, der im Falle des beschriebenen Radikals (**VIII**) ebenfalls vernachlässigbar ist. Die Vernachlässigbarkeit des C-O-Bindungsbruchs in diesem System wird, neben der einheitlichen Umsetzung des DOX zu Ethylen-1,2-diformiat, auch dadurch bestärkt, daß kein Formaldehyd gebildet wird, der primäres Produkt der C-O-Bindungsspaltung des Alkoxyradikals (**VIII**) in der Abbildung 4.5 wäre. Daß nicht ganz 100 mol% Ethylen-1,2-diformiat gebildet werden, ist möglicherweise in der Bildung von Nitraten begründet. Es ist bekannt, daß das zum Peroxyradikal (**II**) strukturell gleiche Peroxyradikal des Cyclohexans zu etwa 7 mol% das entsprechende Nitrat bildet [49]. Ebenso könnte diese Reaktion beim Peroxyradikal (**II**) der Abbildung 4.5 ablaufen und das Nitrat (**IX**) bilden. Ist dieser Kanal schon von nur geringer Bedeutung, so ist der Kanal, bei dem das Peroxyradikal

(VII) mit NO bzw. das Oxiradikal (VIII) mit NO₂ das Nitrat (X) in der Abbildung 4.5 bilden, wieder unter Vorbehalt mit entsprechenden Alkanreaktionen verglichen, wohl vernachlässigbar gering. Die Bildung von wenigen Prozent des Lactons (V), die mit dem FTIR nicht bestimmbar sind, kann ebenfalls nicht ganz ausgeschlossen werden.

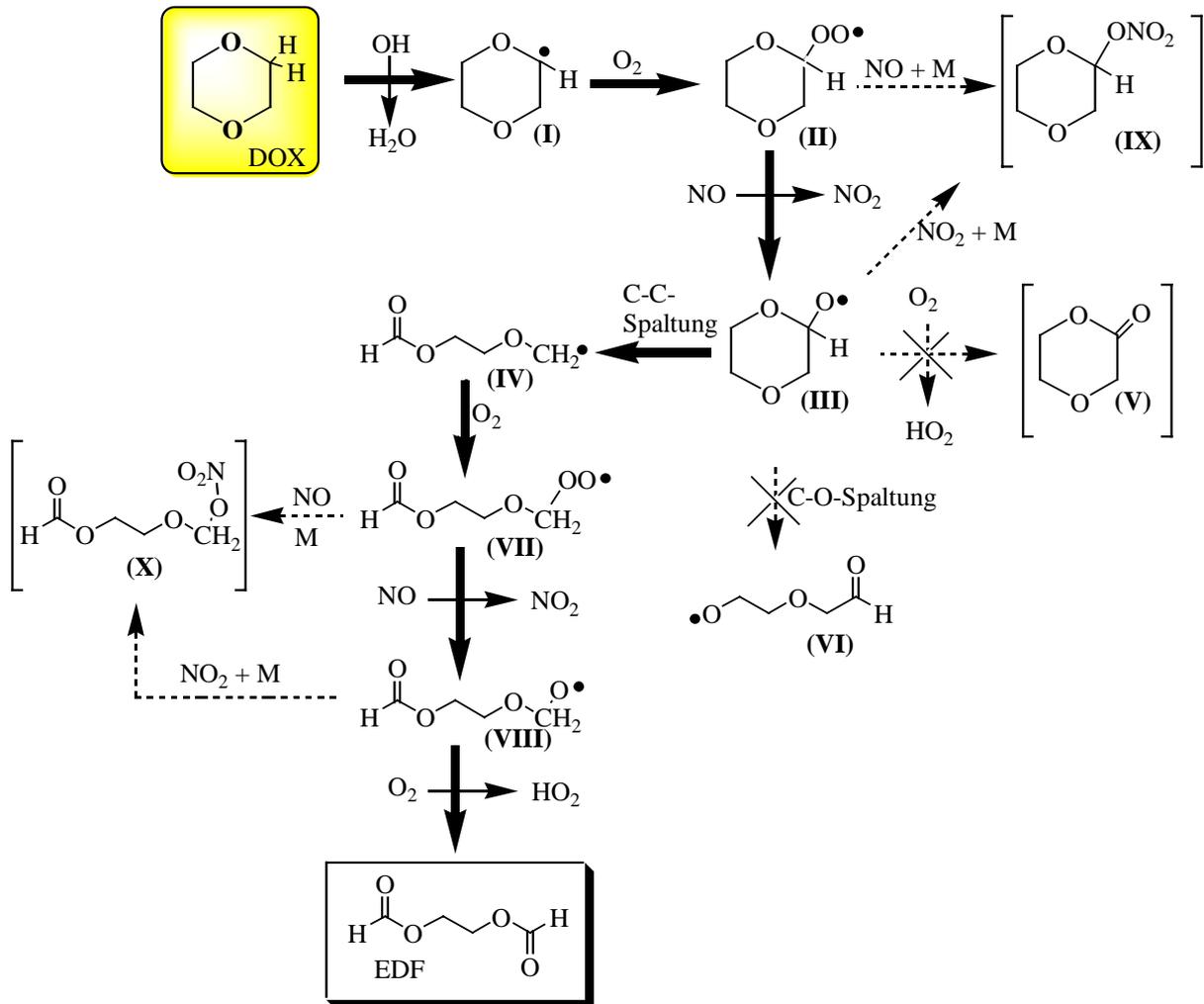


Abbildung 4.5: Abbaumechanismus zur OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Gegenwart von NO_x, der zur Bildung von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) führt. = Ausgangs-
verbindung, = Hauptprodukt, [] = hypothetische Verbindung.

Abbaumechanismus zur OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Abwesenheit von NO_x

Der zuvor beschriebene Abbaumechanismus von 1,4-Dioxan (DOX), der zur Bildung von Ethylen-1,2-diformiat führt, wird im System ohne NO_x durch zusätzlich auftretende Reaktionen, siehe Abbildung 4.6, vermindert, so daß nur 55 mol% gebildet werden. Zusätzlicher Reaktionskanal ist zum einen die Reaktion des zyklischen Peroxyradikals (**II**) mit einem weiteren Peroxyradikal zum Alkohol (**XI**) oder zum 2-Oxo- δ -Lacton (**V**) und zum anderen die Reaktion eines zyklischen Peroxyradikals mit HO₂-Radikalen zum Hydroperoxid (**XII**) und O₂. Weiterhin kann natürlich auch die Reaktion des offenkettigen Peroxyradikals (**VII**) durch entsprechende Reaktionen mit Alkylperoxy- bzw. HO₂-Radikalen zum Alkohol (**XIII**) bzw. Hydroperoxid (**XIV**) die Ausbeute an Ethylen-1,2-diformiat herabsetzen.

Neben den im NO_x-freien System zusätzlichen Reaktionen der RO₂-Radikale, im besonderen von Radikal (**II**) mit RO₂- oder HO₂-Radikalen, ist die Weiterreaktion des Alkoxyradikals (**III**) ein wichtiger Punkt. Bilde et al. [50] schlagen in diesem Zusammenhang die Bildung eines sogenannten "angeregten Alkoxyradikals" in Systemen mit NO vor. Hierbei wird angenommen, daß ein "angeregtes Alkoxyradikal", das durch die Reaktion von RO₂ mit NO gebildet wird, einen größeren Energieinhalt besitzt als ein aus der RO₂-RO₂-Reaktion gebildetes RO-Radikal. Das RO-Radikal besitzt im NO_x-freien System demnach einen geringeren Energieinhalt. Die Tendenz zum Bindungsbruch wird somit reduziert bzw. die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit O₂ in diesem Fall zu einem 2-Oxo- δ -Lacton (**V**) und einem HO₂-Radikal erhöht. Bilde et al. nehmen an, daß dieser Effekt bei Radikalen mit Aktivierungsenergien zum Bindungsbruch von ≤ 12 kcal/mol auftritt.

Beim 1,4-Dioxan (DOX) scheint dies nicht der Grund für die geringe Ethylen-1,2-diformiat-ausbeute in Abwesenheit von NO_x zu sein. Gegen den "Effekt des angeregten Alkoxyradikals" spricht, daß die Änderung der O₂-Konzentration keinen Einfluß auf die Ethylen-1,2-diformiatausbeute besitzt, also auch keinen Einfluß auf die Reaktion des Radikals (**III**) nimmt (vgl. Abbildung 4.6). Gerade die Variation der O₂-Konzentration sollte aber zu einer Veränderung führen. Wird die O₂-Konzentration zum Beispiel sehr klein, so sinkt auch der Anteil des Reaktionskanals, in dem das Alkoxyradikal (**III**) mit O₂ zum Lacton (**V**) und HO₂ reagiert. Entsprechend sollte durch die größere Wahrscheinlichkeit der C-C-Spaltung des Alkoxyradikals (**III**) die Ausbeute an Ethylen-1,2-diformiat ebenfalls größer sein. Ein erneuter Vergleich mit dem Peroxyradikal des Cyclohexans und dessen Selbstreaktion deutet eher darauf hin, daß die Reaktion des Peroxyradikals (**II**) mit RO₂ zum Lacton und Alkohol

der Grund für die geringere Ethylen-1,2-diformiat-Ausbeute im NO_x -freien System ist. Die Selbstreaktion des Peroxyradikals von Cyclohexan bildet zu 71 % das entsprechende Keton und den entsprechenden Alkohol und somit nur zu 29 % das entsprechende Alkoxyradikal [51]. Selbst die Reaktion mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}(\bullet)$, anstelle der Selbstreaktion, führt noch zu einem Verhältnis von 51 zu 49 % von Keton/Alkohol zu Alkoxyradikal [52].

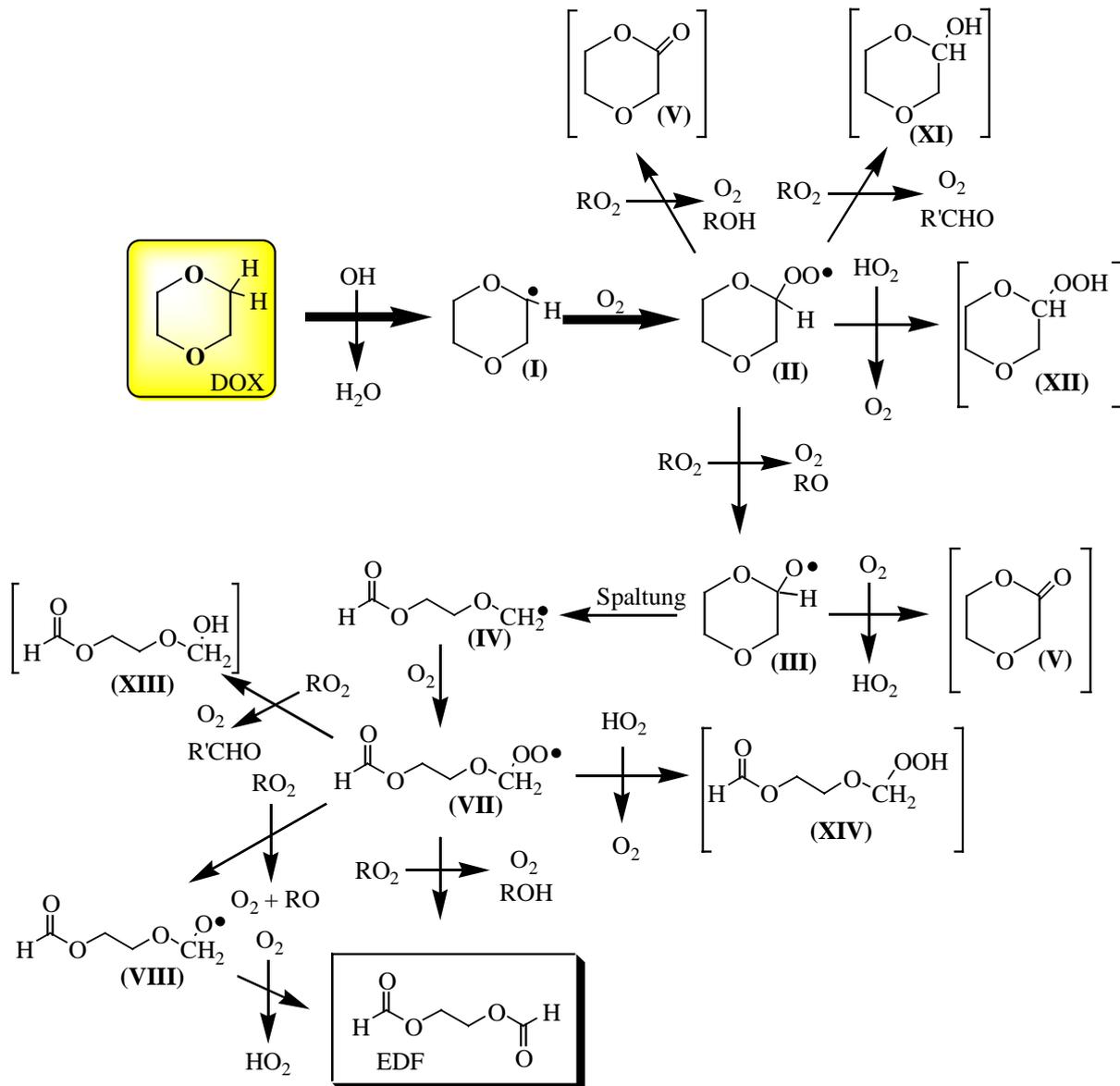


Abbildung 4.6: Abbaumechanismus zur OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Abwesenheit von NO_x mit Bildungskanal zum Ethylen-1,2-diformiat (EDF). = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, [] = hypothetische Verbindung.

Anhaltspunkte für den Bildungsweg eines Lactons oder Alkohols bieten die Absorptionen im Restspektrum D der Abbildung 4.3. Dieses weist charakteristische Banden eines zyklischen Esters und/oder eines Alkohols auf. Die Absorption bei 1760 cm^{-1} ist z. B. typisch für δ -Lactone, und eine beobachtete Absorption bei 3460 cm^{-1} ist möglicherweise der OH-Bande eines Alkohols zuzuordnen (in der Abbildung nicht gezeigt). Über die mögliche Bildung von Hydroperoxiden kann keine Aussage getroffen werden, da im charakteristischen Schwingungsbereich zwischen 3500 und 3700 cm^{-1} eine Absorption nicht klar zu erkennen ist. Zur Stabilität der Alkohole (XI) und (XIII), die in der Abbildung 4.6 dargestellt sind und Halbacetale darstellen, kann folgendes gesagt werden: Der Alkohol (XI) sollte stabil sein, da es sich um ein zyklisches Halbacetal handelt, wie es von Zuckern bevorzugt gebildet wird. Von diesen Verbindungen ist bekannt, daß sie sogar in Lösung stabil sind. Die offenkettige Form des Halbacetals, wie der Alkohol (XIII), reagiert jedoch in Lösung unter Bindungsbruch zu einem Aldehyd und einem Alkohol, die in diesem Falle Formaldehyd und 2-Hydroxyethylformiat ($\text{HC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) wären. Über die Stabilität der nicht zyklischen Halbacetale ist in der Gasphase jedoch nichts bekannt.

Vergleich mit Literaturdaten

Die Beobachtungen dieser Arbeit für das NO_x -System decken sich mit denen von Platz et al. [29], die bei der Cl-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan (DOX) in Gegenwart von NO_x eine Ethylen-1,2-diformiat-Ausbeute von 100 mol% lediglich annehmen konnten, da ihnen kein kalibriertes Ethylen-1,2-diformiat-Referenzspektrum zur Verfügung stand. Eine deutliche Abweichung ergibt sich allerdings beim Vergleich der Ausbeuten im NO_x -freien System. Während Platz et al. etwa 90 mol% Ausbeute bestimmten, werden in dieser Arbeit nur 55 mol% Ethylen-1,2-diformiat gefunden. Eine mögliche Erklärung ist durch den Vergleich der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zu erhalten. Platz et al. arbeiteten in ihrem System mit sehr hohen Cl-Konzentrationen. Es ist bekannt, daß Cl-Atome schnell mit RO_2 -Radikalen zu ClO und RO reagieren. Möglicherweise führte die hohe Konzentration an Cl-Radikalen zu einem nicht zu vernachlässigenden Anteil der Cl + RO_2 -Reaktion in Konkurrenz zur RO_2 - RO_2 -Reaktion. Demzufolge werden die zusätzlichen Reaktionskanäle zu entsprechenden Verbindungen wie Alkoholen, Lactonen und Hydroperoxiden unterdrückt, was wiederum die Bildung von Ethylen-1,2-diformiat kaum vermindert.

4.3 OH-REAKTION VON 1,2-DIMETHOXYETHAN (DMET)

4.3.1 Ergebnisse

Zum OH-initiierten Abbau von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) wurden ebenfalls neben den Labormessungen drei Vergleichsexperimente im EUPHORE gemacht. Sowohl bei An- als auch bei Abwesenheit von NO_x wird Methylformiat als Hauptprodukt und 2-Methoxyethylformiat als weiteres Produkt gebildet. In Abbildung 4.7 sind die entsprechenden Referenzspektren von 2-Methoxyethylformiat (C) und Methylformiat (D) dargestellt.

Im NO_x -freien System sind zusätzlich die Bildung von Methoxymethylhydroperoxid sowie geringe Mengen Methylmethoxyacetat ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), Formaldehyd und Methanol nachweisbar. Die Ausbeuten für die jeweiligen Reaktionssysteme bzw. unterschiedlichen OH-Quellen sind in der Tabelle 4.2 für die Hauptprodukte zusammengefaßt. Die Ausbeuten von Methylmethoxyacetat bzw. Formaldehyd und Methanol liegen im Bereich der Nachweisgrenze. Für sie kann eine Obergrenze von ≤ 4 mol% (Methylmethoxyacetat) bzw. ≤ 2 mol% (Formaldehyd und Methanol) angegeben werden. Eine Korrektur der Produktausbeuten ist auch für dieses Reaktionssystem, wie beim 1,4-Dioxan, nicht nötig.

Tabelle 4.2: Produktausbeuten in mol% der OH-initiierten Oxidation von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in der Gasphase für unterschiedliche Reaktionssysteme, als Mittelwert aus jeweils mindestens drei Experimenten.

Reaktionskammer \Rightarrow	OH-Quelle			
	1080 l			EUPHORE
Produkte \Downarrow	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_x$	MeONO/NO_x	DMET/NO_x
Methylformiat*	150±15	180±18	180±18	150±15
2-Methoxyethylformiat*	14±1	15±2	15±2	15±2
Methoxymethylhydroperoxid**	10±4	—	—	—

* Die Ausbeuten sind mit einem relativen Gesamtfehler von 10% angegeben, der den statistischen und systematischen Fehler der Auswertung beinhaltet.

** Ausbeute abgeschätzt durch Annahme eines gleichen Absorptionsquerschnitts wie der des Methylhydroperoxids bei 1300 cm^{-1} und daher mit einem relativen Fehler von 40% angegeben.

In den Experimenten ohne NO_x deuten Restabsorptionen im Bereich der C=O-Streckschwingung bei 1790-1720, der C-O-Streckschwingung bei 1250-1100 cm^{-1} (siehe Restspektrum E der Abbildung 4.7) und der O-H-Streckschwingung bei 3400-3490 cm^{-1} auf Verbindungen mit entsprechenden funktionellen Gruppen hin.

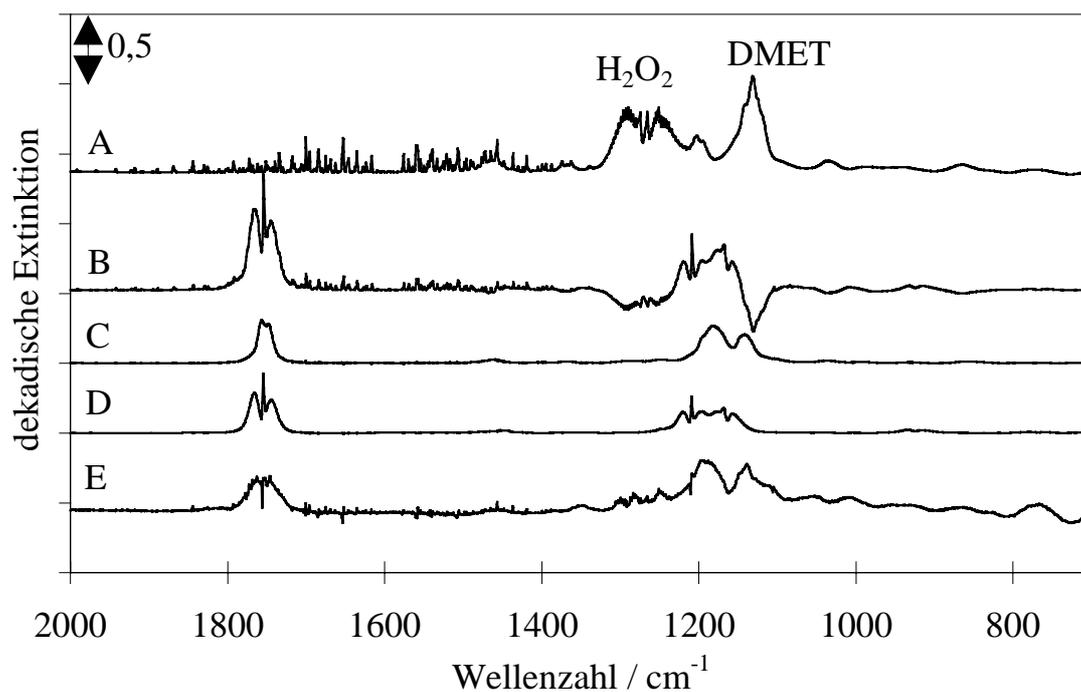


Abbildung 4.7: IR-Spektren für ein System DMET/ H_2O_2 . A ist das Spektrum vor der Photolyse, B das Spektrum nach 10 min Photolyse abzüglich Spektrum A, C ein Referenzspektrum von 2-Methoxyethylformiat, D ein Referenzspektrum von Methylformiat und E das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, multipliziert mit dem Faktor 5, um die Restabsorptionen deutlicher darzustellen.

4.3.2 Diskussion

Die OH-initiierte Gasphasenoxidation von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) führt zu 2 Hauptprodukten. In den Labormessungen sind Methylformiat und 2-Methoxyethylformiat mit einer Gesamtausbeute von 105 ± 11 %C in Anwesenheit von NO_x gleichzeitig die einzigen Produkte. Der Tabelle 4.2 ist zu entnehmen, daß die Produktausbeuten in der 1080 l-Reaktionskammer von der OH-Quelle unabhängig sind. Die 2-Methoxyethylformiat-ausbeute ist scheinbar auch unabhängig von der An- bzw. Abwesenheit von NO_x , während die Ausbeute des Methylformiats im NO_x -freien System zurückgeht. Bei den Experimenten im EUPHORE ist die Ausbeute von Methylformiat trotz Gegenwart von NO_x ebenfalls geringer und liegt bei 150 anstatt 180 mol%.

Im Vergleich zu 1,4-Dioxan, in dem alle 8 H-Atome chemisch gleichwertig sind, gibt es beim DMET 2 Arten von H-Atomen. Dies sind 4 H-Atome der 2 benachbarten Methylengruppen und 6 H-Atome der Methylgruppen.

OH-initiiertes Abbaumechanismus von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Gegenwart von NO_x , der zur Bildung von Methylformiat führt

Wie in Abbildung 4.1 beschrieben gelangt man durch den Angriff an der $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe im System mit NO durch einen C-C-Bindungsbruch des Radikals **D-II** zum Formiat und einem Radikal **D-III**. Beim DMET wird so ein Molekül Methylformiat und ein $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\bullet)$ -Radikal gebildet (siehe auch Radikal **(II)** der Abbildung 4.8). Dieses Radikal **(II)** reagiert weiter über die Addition mit O_2 und mit NO zu einem $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}(\bullet)$ -Radikal **(III)**, das mit O_2 unter Abstraktion eines H-Atoms ein weiteres Molekül Methylformiat bildet. Die Bildung von Methylmethoxyacetat, durch Reaktion des Oxyradikals **(I)** mit O_2 unter Bildung von HO_2 , wird in Anwesenheit von NO_x nicht beobachtet. Der im Reaktionsmechanismus nicht aufgeführte Bindungsbruch der C-O-Bindung des Alkoxyradikals **(I)** zu einem Aldehyd und einem $\text{CH}_3\text{O}(\bullet)$ -Radikal ist ebenfalls auszuschließen, da die Bildung von Formaldehyd, der aus dem $\text{CH}_3\text{O}(\bullet)$ -Radikal durch Reaktion mit O_2 gebildet würde, nicht beobachtet wird. Die Bildung von stabilen Nitraten wird ebenfalls nicht beobachtet und kann, wie auch eine Isomerisierung durch eine 1,5-H-Verschiebung auf Grund der Kohlenstoffausbeute von praktisch 100 %, nur von sehr untergeordneter Bedeutung sein.

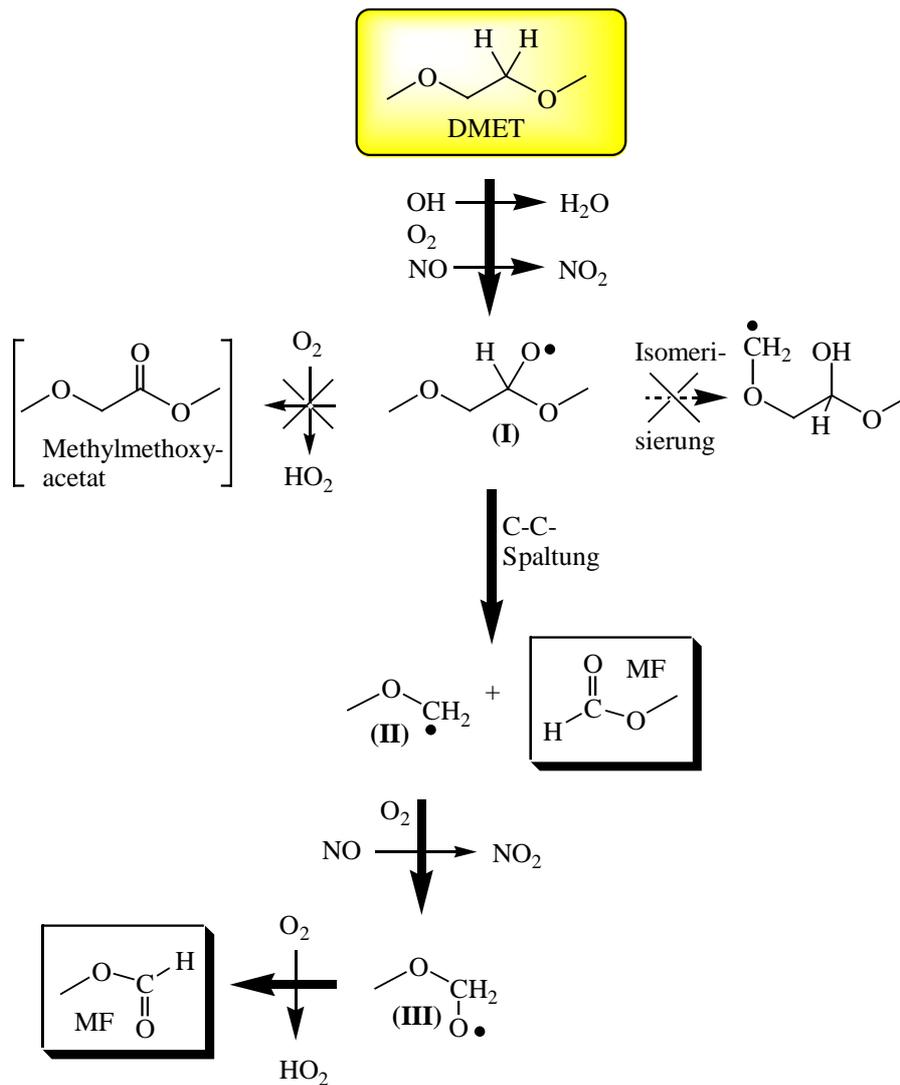


Abbildung 4.8: OH-initiiertes Abbaumechanismus von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Gegenwart von NO_x , der unter anderem zur Bildung von Methylformiat (MF) führt. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, [] = instabiles Zwischenprodukt oder hypothetische Verbindung.

OH-initiiertes Abbaumechanismus von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Gegenwart von NO_x , der zur Bildung von 2-Methoxyethylformiat führt

Während die Abstraktion an den Methylengruppen zur Bildung von Methylformiat führt, wird die Bildung von 2-Methoxyethylformiat durch die Abstraktion eines der 6 H-Atome der Methylgruppen eingeleitet. Dabei bildet sich das Alkoxyradikal (D-IV) der Abbildung 4.1, welches explizit in Abbildung 4.9 dargestellt ist, das durch Reaktion mit O_2 unter Bildung eines HO_2 -Radikals zum 2-Methoxyethylformiat reagiert. Auch hier ist die C-O-Spaltung bzw. Isomerisierung des Alkoxyradikals (I) aus den zuvor genannten Gründen ver-

nachlässigbar. Beim C-O-Bindungsbruch würde direkt Formaldehyd entstehen, der, wie schon zuvor erwähnt, nicht nachgewiesen wurde. Die Stoffbilanz bzw. das Fehlen von Absorptionen in den Restspektren sprechen gegen eine Isomerisierung, die zu zusätzlichen Produkten führen würde.

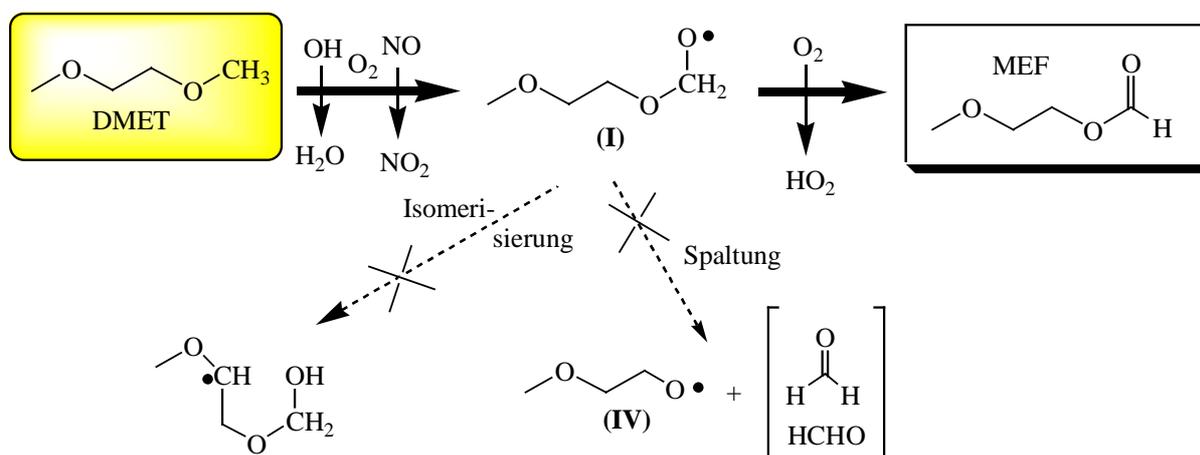


Abbildung 4.9: Reaktionskanal beim OH-initiierten Abbau von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) zur Bildung von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Gegenwart von NO_x. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, † = hypothetische Verbindung.

OH-initiiertes Abbaumechanismus von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Abwesenheit von NO_x

Beim Abbau von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Abwesenheit von NO_x sind die RO₂ + NO-Reaktionsschritte durch die Reaktionen der Alkylperoxyradikale mit anderen RO₂-Radikalen ersetzt. Neben den entsprechenden Alkoxyradikalen können zusätzlich Alkohole und Carbonyle (R = Alkyl) und/oder Hydroperoxide (R = H), wie in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 dargestellt, gebildet werden.

Auffällig ist, daß im NO_x-freien System, wie beim 1,4-Dioxan, der Angriff an eine der 2 Methylengruppen der OCH₂CH₂O-Gruppe zur Verringerung der Ausbeute der aus diesem Kanal gebildeten Verbindung führt. Bei 1,4-Dioxan wird in Abwesenheit von NO_x weniger Ethylen-1,2-diformiat gebildet und beim DMET entsprechend weniger Methylformiat.

Der Reaktionskanal zum 2-Methoxyethylformiat (Angriff an eine Methoxygruppe) wird davon jedoch scheinbar nicht beeinflusst. Die RO₂-RO₂-Reaktionen führen unter Bildung eines Alkohols (R'CH₂OH) direkt zu einem RCHO-Molekül. Beim DMET führt dies beim CH₃OCH₂CHO₂(•)OCH₃-Radikal (I), Abbildung 4.11, zur Bildung von Methylmethoxyacetat und beim CH₃OCH₂CH₂OCH₂O₂(•)-Radikal (I), Abbildung 4.10, direkt zu 2-Methoxy-

ethylformiat. Bei den beschriebenen Kanälen führt so der eine zur Verringerung der Methylformiatausbeute, der andere aber nicht zur Verringerung der 2-Methoxyethylformiat- ausbeute. Ein weiterer Beitrag ist möglicherweise die Reaktion des Peroxyradikals (I) mit HO₂-Radikalen. Wallington et al. [53] beobachten bei der Reaktion des Peroxyradikals von Dimethylether, dem CH₃OCH₂O₂(•)-Radikal, mit HO₂ zu 40±4% die Bildung von Methyl- formiat, Wasser und Sauerstoff und zu 53±8 % die Bildung von Methoxymethylhydroperoxid und O₂. Möglicherweise reagiert also auch hier das CH₃OCH₂CH₂OCH₂O₂(•)-Radikal (I), Abbildung 4.10, im Gegensatz zum CH₃OCH₂CH(O₂(•))OCH₃-Radikal (I), Abbildung 4.11, auch zu 2-Methoxyethylformiat und nicht ausschließlich zum Hydroperoxid.

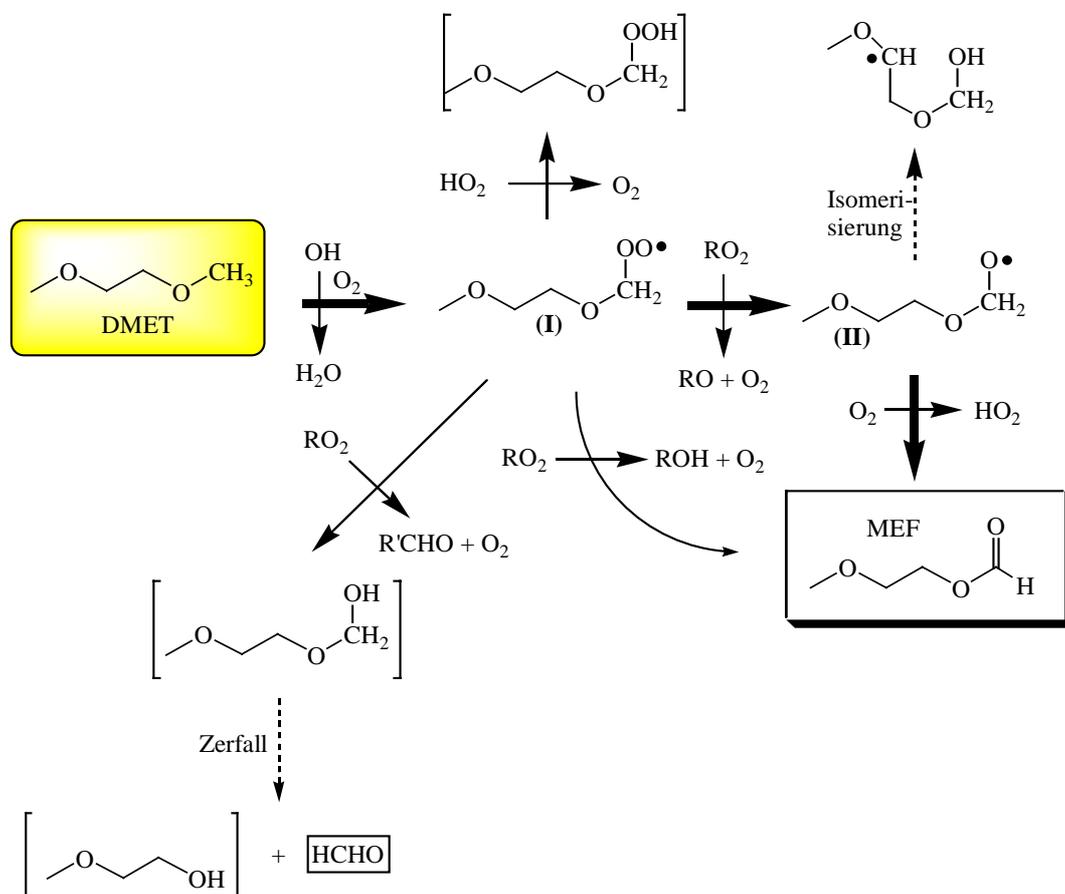


Abbildung 4.10: Abbaumechanismus der OH-initiierten Gasphasenoxidation von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Abwesenheit von NO_x mit Angriff an die Methoxygruppe, der zur Bildung von 2-Methoxyethylformiat (MEF) und weiteren Produkten führt. DMET = Ausgangsverbindung, MEF = Hauptprodukt, HCHO = Nebenprodukt, \updownarrow = hypothetische Verbindung oder instabiles Zwischenprodukt.

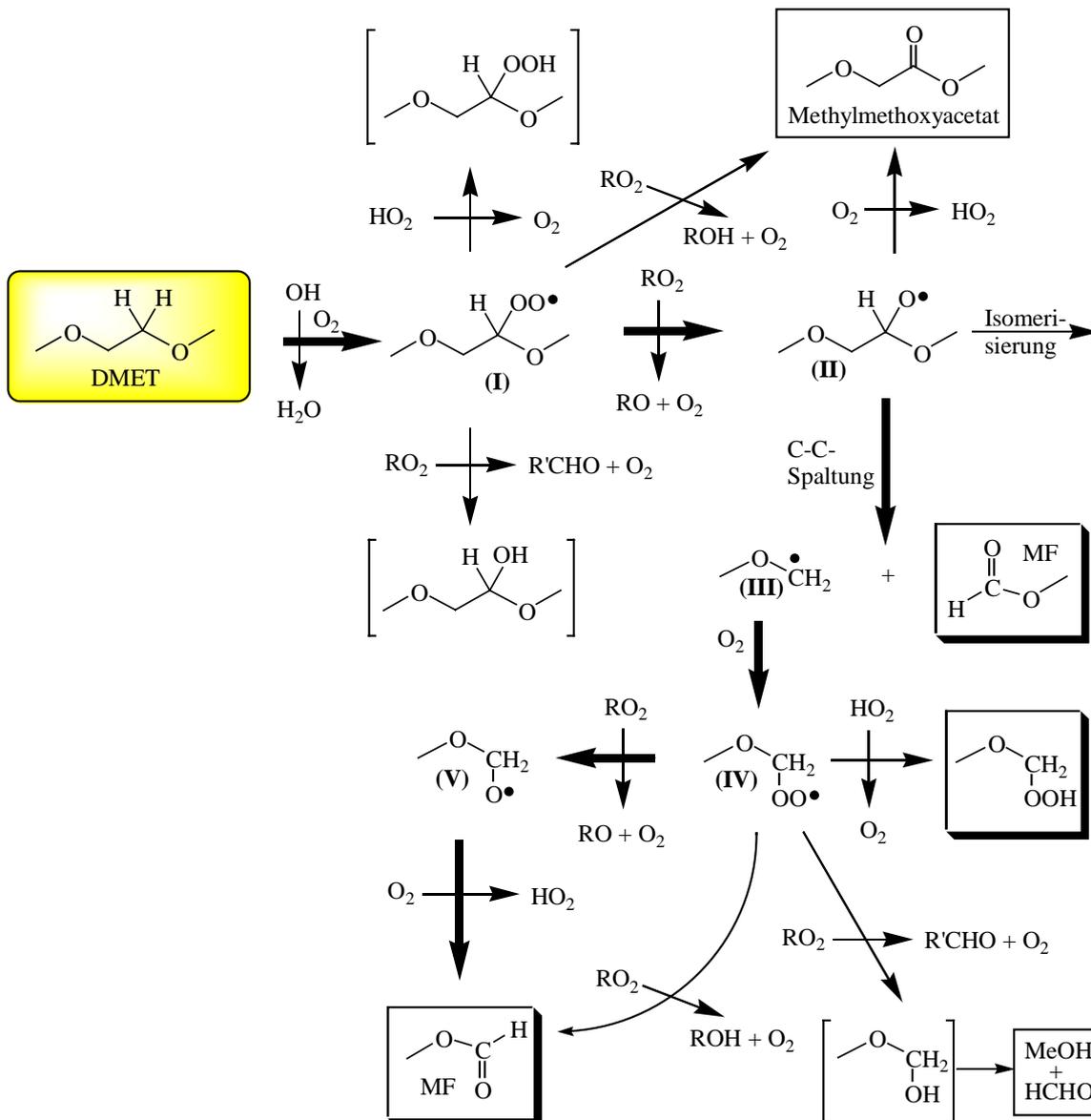


Abbildung 4.11: Abbaumechanismus der OH-initiierten Gasphasenoxidation von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Abwesenheit von NO_x mit Reaktionskanälen, die zur Bildung von Methylformiat (MF), Methoxymethylhydroperoxid (MMHP), Methanol, Methylmethoxyacetat und Formaldehyd führen. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, = Nebenprodukt, = hypothetische Verbindung oder instabiles Zwischenprodukt.

Im folgenden sollen die theoretischen Möglichkeiten von Isomerisierungsreaktionen diskutiert werden: Das Alkoxyradikal **(II)** der Abbildung 4.10 sollte diese Reaktion eher eingehen als das Alkoxyradikal **(II)** der Abbildung 4.11. Diese Erwartung kann folgendermaßen begründet werden: Aus den Reaktionen linearer langkettiger Alkoxyradikale von Alkanen ist bekannt, daß die Isomerisierung um den Faktor 10 schneller abläuft, wenn die Abstraktion eines H-Atoms einer Methylengruppe mit der Abstraktion eines H-Atoms einer Methylgruppe

verglichen wird [54]. Beim Alkoxyradikal (**II**) der Abbildung 4.10 wäre dies eine 1,5-H-Verschiebung mit einer Methylengruppe, während das Alkoxyradikal (**II**) der Abbildung 4.11 eine 1,5-H-Verschiebung mit einer Methylgruppe einging. Hinzu kommt, daß das Alkoxyradikal (**II**) der Abbildung 4.10 langlebiger ist als das Alkoxyradikal (**II**) der Abbildung 4.11, weil es keine Möglichkeit zum C-C-Bindungsbruch besitzt. Da aber dennoch die 2-Methoxyethylformiatausbeute im Rahmen der Fehler nicht von der Gegenwart von NO_x abhängt, bedeutet das, daß die Isomerisierung für den Kanal zum 2-Methoxyethylformiat im System mit und ohne NO_x vernachlässigbar ist. Die nachfolgenden Überlegungen zeigen jedoch, daß die Isomerisierung beim Kanal zur Bildung von Methylformiat unter Umständen einen Anteil von bis zu 5 mol% ausmachen kann.

Die aus den Experimenten im NO_x -freien System zu etwa 5 mol% bestimmte Ausbeute von Methylmethoxyacetat vermindert die Methylformiatausbeute um ca. 10 mol%, da aus diesem Kanal im System mit NO_x zwei Moleküle Methylformiat entstehen. Das beobachtete Methoxymethylhydroperoxid und dessen Bildung durch die Reaktion des Peroxyradikals (**IV**) in Abbildung 4.11 mit HO_2 ist ein weiterer Reaktionsschritt im NO_x -freien System, der zur Verminderung der Methylformiatausbeute führt. Aus der abgeschätzten Konzentration der Referenz wird die Ausbeute von Methoxymethylhydroperoxid mit etwa 10 mol% bestimmt. Zusammen mit dem Kanal, der zur Bildung von Methylmethoxyacetat führt, wird dadurch die Methylformiatausbeute insgesamt um etwa 20 mol% reduziert. Es fehlen demnach in der Stoffbilanz weitere 10 mol% Methylformiat. Der fehlende Kohlenstoff verteilt sich vermutlich auf Produkte, wie sie in den Reaktionsmechanismen der Abbildung 4.10 und der Abbildung 4.11 aufgeführt sind. Unter der Annahme, daß zum Beispiel die beschriebene Isomerisierung zu wenigen Prozenten abläuft, würde das in Abbildung 4.12 dargestellte Produkt mit OH- und C=O-Funktion entstehen, dem die Restabsorptionen des Spektrums E der Abbildung 4.7 zugeordnet werden könnten.

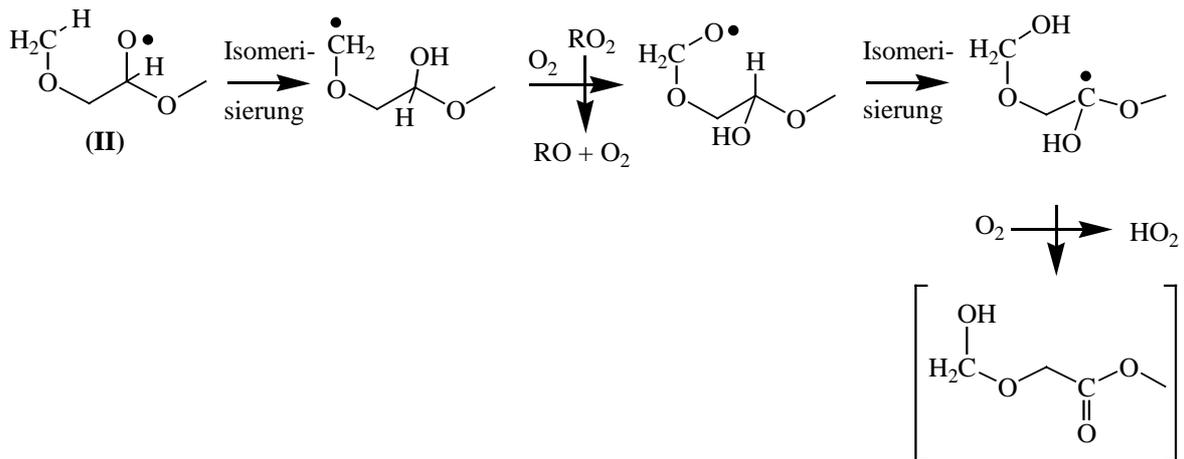


Abbildung 4.12: Mögliche Isomerisierungsreaktion des Alkoxyradikals (II) aus Abbildung 4.11, das beim OH-initiierten Abbau von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) gebildet wird.

Die scheinbar gleichbleibende Ausbeute des 2-Methoxyethylformiats läßt sich am ehesten damit erklären, daß die Genauigkeit bei der Bestimmung der 2-Methoxyethylformiatkonzentration geringer ist als bei der Bestimmung der Methylformiatkonzentration. Mit einem aus der Produktverteilung für das NO_x -System bestimmten Angriffsverhältnis von 6 : 1 für CH_2 zu CH_3 und der Annahme, daß der Kanal zum 2-Methoxyethylformiat wie der des Methylformiats um 16 % reduziert wird, ergibt sich im System ohne NO_x eine Verringerung der 2-Methoxyethylformiatausbeute auf 13 mol%. Diese Änderung der 2-Methoxyethylformiatausbeute wird tendenziell beobachtet, liegt aber im Rahmen der Fehler bei der Bestimmung der 2-Methoxyethylformiatkonzentration und ist daher kaum meßbar.

Vergleich der Ergebnisse der OH-Reaktion von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) mit Ergebnissen der OH-Reaktion des 1,4-Dioxan

Die Experimente mit 1,2-Dimethoxyethan (DMET) sind insofern mit den Experimenten von 1,4-Dioxan konform, als daß ein RO-Radikal des Typs $ROCH_2CH(O(\bullet))OR$ aus der $RO_2 + NO$ -Reaktion unter Bruch der C-C-Bindung reagiert. Die Reaktion mit O_2 zu einen Ester, der Bindungsbruch der C-O-Bindung und die Isomerisierung (wenn möglich) sind vernachlässigbar. Ist kein NO_x im System, sinkt die Ausbeute der Verbindungen aus den $RO_2 + NO$ -Reaktionskanälen ab, wobei die Ausbeute des Ethylen-1,2-diformiats um 40 mol% und die des Methylformiats um 30 mol% abnimmt. Zu einem bestimmten Anteil ist eine höhere Abnahme des Ethylen-1,2-diformiats im Vergleich zum Methylformiat zu erwarten, da beim

DMET der C-C-Bindungsbruch in jedem Fall ein Molekül Methylformiat ergibt, während beim 1,4-Dioxan das offenkettige Radikal nach dem Bindungsbruch nicht unbedingt ein Molekül Ethylen-1,2-diformiat ergeben muß.

Ein wiederum unter Vorbehalt gezogener Vergleich der Alkylperoxyradikale von 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) mit den entsprechenden bzw. ähnlichen Alkylperoxyradikalen des Cyclohexans bzw. Propans ergibt, daß die unterschiedlich starken Rückgänge der Ausbeuten von Ethylen-1,2-diformiat und Methylformiat in der Reaktion der RO₂-Radikale begründet sein können. Wie erwähnt, bildet das Peroxyradikal des Cyclohexans bei der Selbstreaktion nur zu 30 % das entsprechende Alkoxyradikal, während das *iso*-Propylperoxyradikal des Propans bei der Selbstreaktion zu 56 % das entsprechende Alkoxyradikal bildet. Entsprechend würde also beim Abbau von 1,4-Dioxan auf direktem Weg mehr Alkohol bzw. Ester gebildet als beim DMET und damit auch weniger Ethylen-1,2-diformiat.

Vergleich mit Literaturdaten

Der Vergleich der Ergebnisse des OH-initiierten Abbaus von DMET in der Gasphase mit Daten zum Cl-initiierten Abbau von DMET aus der Literatur zeigt geringfügige Abweichungen. Wenger et al. [31] finden in ihrem System 151 ± 16 mol% Methylformiat und 11 ± 1 mol% 2-Methoxyethylformiat. Über weitere Produktbildungen werden keine Angaben gemacht, was bedeuten kann, daß sich in ihrem System entweder weitere Verbindungen bilden, die sie nicht nachweisen können, oder daß Sekundärreaktionen der Produkte mit Cl-Atomen vorliegen.

4.4 OH-REAKTION VON DIETHOXYMETHAN (DEM)

4.4.1 Ergebnisse

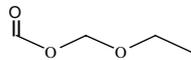
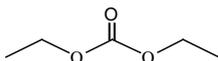
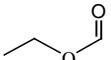
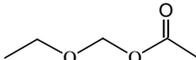
Im Vergleich mit den beiden zuvor besprochenen Ether-Systemen wird beim Abbau des Acetals Diethoxymethan (DEM) eine deutlich höhere Zahl an Produkten gebildet, deren Ausbeuten in Tabelle 4.3 zusammengefaßt sind. Hinzu kommt, daß die Folgereaktionen bei einigen Produkten nicht mehr vernachlässigbar sind und so eine Korrektur der Ausbeuten bezogen auf die Weiterreaktion mit OH-Radikalen notwendig wird. Verwendet wird dabei die von Atkinson et al. [55] ermittelte Gleichung 4.1, mit der ein Korrekturfaktor F bestimmt werden kann, dessen Multiplikation mit den experimentell bestimmten Konzentrationen die direkten Ausbeuten aus der Primärreaktion des Ethers mit OH ergibt. In der Gleichung werden die OH-Geschwindigkeitskonstanten des Reaktanden, hier DEM, bzw. des zu korrigierenden Produktes durch k_{RA} bzw. k_{Prod} dargestellt. $[RA]_{t=0}$ bzw. $[RA]_t$ ist die Konzentration des Reaktanden, hier DEM, zur Zeit $t=0$ bzw. zur Zeit t .

Gleichung 4.1:

$$F = \left(\frac{k_{RA} - k_{Prod}}{k_{RA}} \right) \cdot \frac{\left(1 - \frac{[RA]_t}{[RA]_{t=0}} \right)}{\left(\frac{[RA]_t}{[RA]_{t=0}} \right)^{\left(\frac{k_{Prod}}{k_{RA}} \right)} - \left(\frac{[RA]_t}{[RA]_{t=0}} \right)}$$

Eine Korrektur wurde für die Ausbeuten des Ethoxymethylformiats, Formaldehyds und Acetaldehyds durchgeführt. Für Formaldehyd und Acetaldehyd wurden Geschwindigkeitskonstanten mit OH-Radikalen von $k_{OH+HCHO} = 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{OH+Acetaldehyd} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen [41], und für Ethoxymethylformiat (EMF) wurde der in dieser Arbeit bestimmte Wert von $k_{OH+EMF} = 3,71 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet. Die Reaktion der übrigen Produkte mit OH-Radikalen sowie die Photolyse der Aldehyde kann für den verwendeten Reaktionszeitraum von maximal 20 min vernachlässigt werden. Je nach Eduktumsatz variiert der Wert von F zwischen 1 und 1,7.

Tabelle 4.3: Produktausbeuten der OH-initiierten Oxidation von Diethoxymethan (DEM) für unterschiedliche Reaktionsbedingungen und OH-Quellen. Die Ausbeuten von Ethoxymethylformiat, Formaldehyd und Acetaldehyd wurden gegen Weiterreaktion mit OH korrigiert.

Ausbeuten in mol%*	Struktur	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /NO _x	OH/MeONO
Ethoxymethylformiat		31±6	65±13	62±12
Formaldehyd	HCHO	37±8	80±16	n.b.
Diethylcarbonat		5±1	8±2	7±1
Acetaldehyd	CH ₃ CHO	37±7	32±6	16±3
Ethylformiat		20±4	≤4	≤3
Ethoxymethylacetat		12±2	≤3	7±1
Essigsäure		10±2	5±1	5±1
Methylhydroperoxid	CH ₃ OOH	12±2	—	—

*Es wurde bei der Bestimmung der Konzentrationen ein Fehler von 20% angenommen, der sowohl den statistischen als auch den systematischen Fehler bei der Auswertung mit einschließt.

Wie aus der Tabelle 4.3 hervorgeht, werden in Gegenwart von NO_x Ethoxymethylformiat und Formaldehyd als Hauptprodukte der OH-initiierten Oxidation von Diethoxymethan (DEM) gebildet. Als weitere Produkte werden Acetaldehyd und Diethylcarbonat in Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze gefunden. Im Bereich der Nachweisgrenze wird im System mit NO_x außerdem die Bildung von Ethoxymethylacetat, Ethylformiat und Essigsäure beobachtet. Speziell bei Experimenten mit ausreichend kleinem NO/NO₂-Verhältnis werden Acetylperoxynitrat und Methylnitrat detektiert, zumeist gegen Ende eines Experimentes. In zusätzlichen Experimenten (nicht in Tabelle 4.3 aufgeführt) mit H₂O₂ als OH-Quelle und hohen NO-Konzentrationen (6 - 7 ppm) liegt die Ausbeute von Formaldehyd bei ≤ 30 mol%, und es ist die Bildung von Methylnitrat und Methylnitrit zu beobachten. Im NO_x-freien System ist außerdem Methylhydroperoxid nachweisbar. Schwache Banden im Restspektrum E der Abbildung 4.13 bei 1660, 1290 und 840 cm⁻¹ im System mit NO_x sind charakteristisch für Nitrate. In dieser Abbildung sind ebenfalls die Referenzspektren der Produkte

Ethoxymethylformiat (C) und Diethylcarbonat (D) dargestellt. In den Restspektren der NO_x -freien Systeme sind demgegenüber nur sehr schwache Absorptionen bei 1790, 1390 und im Bereich von $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ zu finden, die eher einer Verbindung mit Carbonylfunktion R-C(O)- zuzuordnen sind.

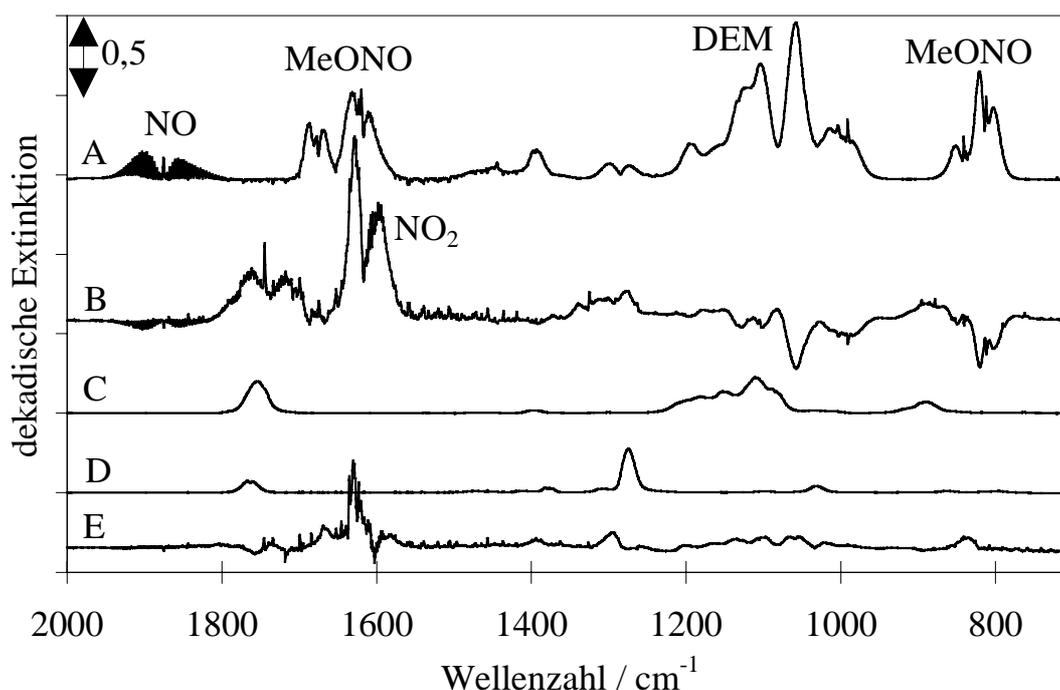


Abbildung 4.13: IR-Spektren für ein System DEM/MeONO/ NO_x . A ist das Spektrum vor der Photolyse, B das Spektrum nach 20 min Photolyse abzüglich Spektrum A, C und D sind Referenzspektren von Ethoxymethylformiat und Diethylcarbonat und E ist das Restspektrum nach Subtraktion der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, multipliziert mit dem Faktor 2, um die Restabsorptionen besser zu verdeutlichen.

4.4.2 Diskussion

Bei der Reaktion von OH-Radikalen mit Diethoxymethan (DEM) bilden sich im Vergleich zu den zuvor besprochenen Ethylenglykoldiethern 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan deutlich mehr Produkte. Die Vielzahl an Produkten bei der OH-initiierten Gasphasenoxidation von DEM erhöht im besonderen bei Ethoxymethylformiat, Ethoxymethylacetat und Diethylcarbonat die Fehlergrenzen bei der Bestimmung der Ausbeuten, da die Subtraktion der Verbindungen im IR-Spektrum durch Überlagerung der Banden erschwert wird. Ein weiteres Problem bei der genauen Bestimmung der Ausbeuten ist der Abbau bzw. die Bildung einiger Produkte durch Sekundärreaktionen. So wird bei kleinem NO/NO_2 -Verhältnis die Bildung

von Acetylperoxynitrat beobachtet, das aus der Reaktion von Acetaldehyd mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_2 entsteht. Während der Abbau von Produkten durch die Reaktion mit OH korrigiert werden kann, ist eine genaue Bestimmung der Formaldehydausbeute aus der DEM-Oxidation problematisch, da Formaldehyd zusätzlich durch Reaktionen von Primärprodukten wie Ethoxymethylformiat und Acetaldehyd gebildet werden kann.

Der Abbau mit OH-Radikalen ist allgemein im Kanal **F** der Abbildung 4.1 dargestellt. Im Gegensatz zum 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan gibt es beim DEM 3 unterschiedliche Arten von H-Atomen: die Methylengruppe zwischen den Sauerstoffatomen, die 2 Methylengruppen benachbart zu einem Sauerstoffatom und die 2 Methylgruppen.

Abbaumechanismus der OH-initiierten Oxidation von Diethoxymethan (DEM) zur Bildung von Ethoxymethylformiat und Formaldehyd in Gegenwart von NO_x

Die Abstraktion eines H-Atoms an der CH_2 - (a) oder der CH_3 -Gruppe (b) der Ethoxygruppen führt in Gegenwart von NO_x , wie in Abbildung 4.14 Kanal a und Kanal b dargestellt, hauptsächlich zur Bildung von Ethoxymethylformiat und Formaldehyd. Bei beiden Möglichkeiten führt der Weg nach der H-Atomabstraktion, der Addition von O_2 und Reaktion mit NO zu den Alkoxyradikalen (**Ia**) und (**Ib**). Die C-C-Spaltung des Alkoxyradikals (**Ia**) führt zur Bildung eines Moleküls Ethoxymethylformiat und eines Methylradikals, das in Gegenwart von NO und O_2 schließlich Formaldehyd bildet. Die Bildung von geringen Mengen an Ethoxyethylacetat zeigt, daß das Alkoxyradikal (**Ia**) zu einem kleinen Teil, wie in der Abbildung 4.14 dargestellt, mit O_2 durch H-Atomabstraktion zu HO_2 und Ethoxymethylacetat reagiert.

Bei der Spaltung des Alkoxyradikals (**Ib**) entstehen zuerst Formaldehyd und das Alkylradikal (**IIb**), das schließlich über die Addition von O_2 , Reaktion mit NO und Abstraktion eines H-Atoms durch O_2 Ethoxymethylformiat bildet. Wie im Falle des Alkoxyradikals (**Ia**) kann auch beim Alkoxyradikal (**Ib**) ein geringer Teil in den Kanal der H-Atomabstraktion durch Reaktion mit molekularem Sauerstoff zur Bildung eines Aldehyds (angedeutet in Abbildung 4.14) führen. Dieser Reaktionskanal, $\text{ROCH}_2(\text{O}(\bullet))\text{CH}_3 + \text{O}_2$, liegt unter 7 %, also der maximalen Ausbeute von Ethoxymethylacetat. Die C-C-Spaltung des Alkoxyradikals (**Ib**) sollte demnach ebenfalls in diesem Reaktionskanal dominieren. Zudem ist das dabei gebildete $\text{ROCH}_2\text{OCH}_2(\bullet)$ -Radikal (**IIb**) stabiler als das bei der Spaltung des Alkoxyradikals (**Ia**) entstehende Methylradikal. Die schwachen Restabsorptionen im Spektrum E der Abbildung 4.13 sind somit nicht durch die Bildung des Aldehyds aus der Reaktion des Alkoxyradikals

(Ib) mit O₂ erklärbar. Die geringere Ausbeute an Formaldehyd bei Experimenten mit hohen NO_x-Konzentrationen spricht für die hauptsächliche Bildung von Ethoxymethylformiat aus dem in der Abbildung 4.14 dargestellten Kanal a (fette Reaktionspfeile). Nur dieser Kanal kann durch Nebenreaktionen des durch Addition an das CH₃(•)-Radikal mit O₂ gebildeten CH₃O₂(•)-Radikal oder des CH₃O(•)-Radikals eine geringere Ausbeute an Formaldehyd bei unveränderter Ausbeute an Ethoxymethylformiat erzeugen.

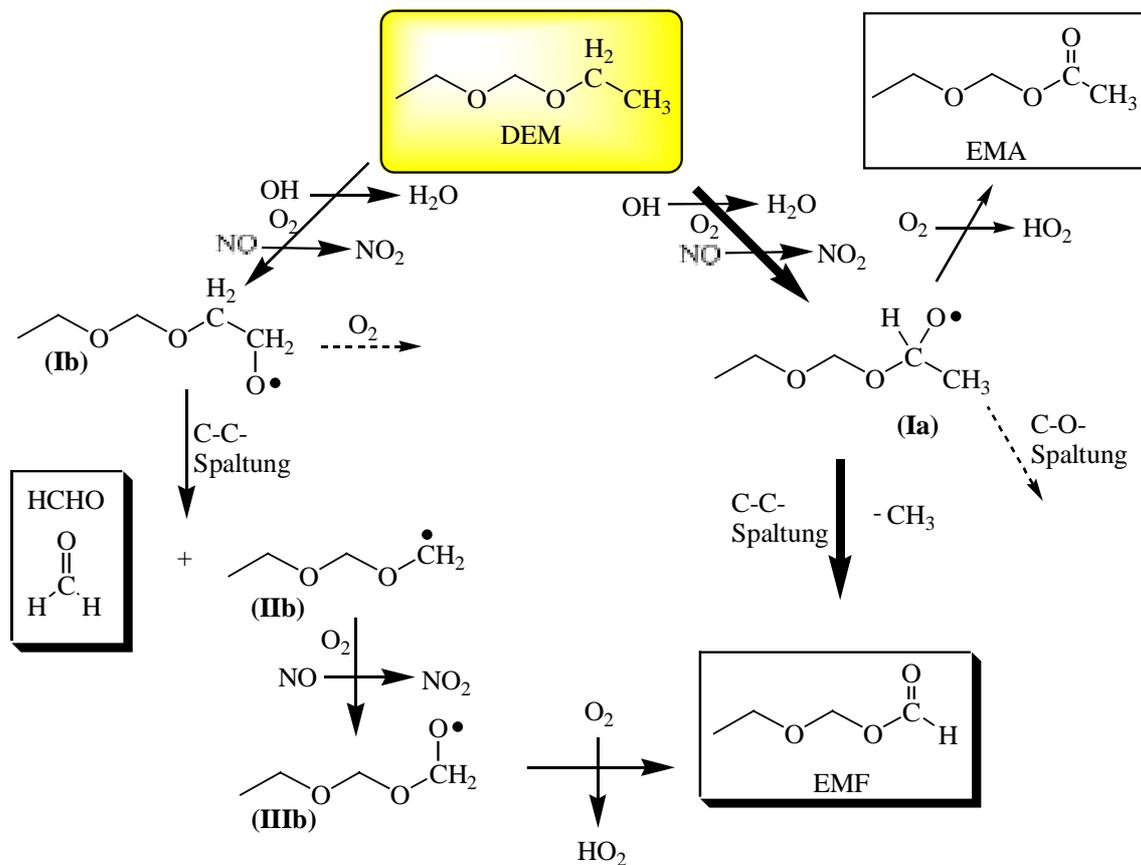


Abbildung 4.14: OH-initiiertes Abbaumechanismus von Diethoxymethan (DEM) in Gegenwart von NO_x zur Bildung von Ethoxymethylformiat (EMF) und Formaldehyd. Der Bildungskanal zu Ethoxymethylacetat (EMA) ist ebenfalls dargestellt. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, = Nebenprodukt, | | = hypothetische Verbindung.

Wie erwähnt werden in solchen Systemen nachweisbare Mengen an Methylnitrit und Methylnitrat gebildet. Diese Verbindungen entstehen in Gegenwart von hohen NO_x -Konzentrationen durch die Reaktion des $\text{CH}_3\text{O}(\bullet)$ -Radikals mit NO bzw. NO_2 und sind in der Abbildung 4.15, Reaktion (2) und (3), dargestellt. Bei Anfangskonzentrationen von NO über 5 ppm stellt die Reaktion (3) eine entsprechende Gleichgewichtsreaktion dar, die trotz Photolyse des Methylnitrits auf der rechten Seite liegt. Bei ausreichendem Umsatz von NO zu NO_2 gewinnt in diesem Konzentrationsbereich die Reaktion (2) zunehmend an Bedeutung und bildet das stabile Methylnitrat. Die zusätzliche Bildung von Nitraten aus der Reaktion der Peroxy- und Alkoxyradikale des Diethoxymethans (DEM) kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

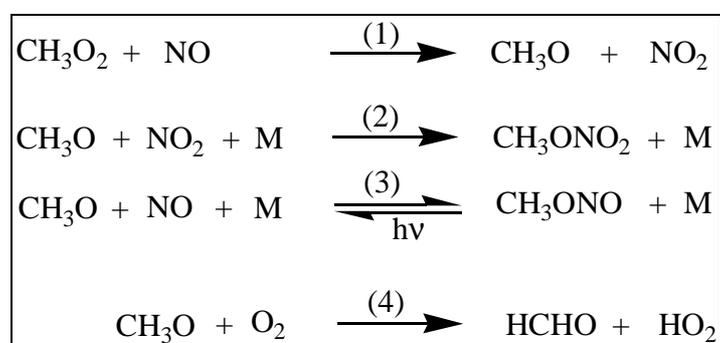


Abbildung 4.15: Mögliche Bildung von Methylnitrat (CH_3ONO_2) und Methylnitrit (CH_3ONO) bei der Reaktion von Methylperoxy- und Methoxyradikal mit NO und NO_2 , die die Bildung von Formaldehyd verzögern bzw. verhindern.

Die Spaltung der C-O-Bindung im Radikal (**Ia**), die zu Acetaldehyd und einem Alkoxyradikal führt, welches mit O_2 Ethylformiat und HO_2 bildet, kann nicht ausgeschlossen werden. An der maximalen Ethylformiatausbeute von 4 % in Gegenwart von NO_x ist dieser Kanal, aus dem jeweils ein Molekül Ethylformiat und Acetaldehyd entstehen, jedoch von geringer Bedeutung.

Vergleich der OH-initiierten Oxidation von DEM mit der OH-initiierten Oxidation von Diethylether

Durch die strukturelle Ähnlichkeit des DEM mit Diethylether bietet sich ein Vergleich der Produkte und Produktausbeuten an. In der Literatur werden unterschiedliche Ergebnisse bei der OH-initiierten Oxidation von Diethylether in Gegenwart von NO gefunden. Dabei wird durch den entsprechenden Angriff an die Ethylgruppe des Diethylethers und Reaktion mit O_2 und NO das Alkoxyradikal ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{O}(\bullet))\text{CH}_3$) gebildet, das durch einen

C-C-Bindungsbruch ein Molekül Ethylformiat und ein $\text{CH}_3(\bullet)$ -Radikal ergibt. Beim DEM spaltet entsprechend das Alkoxyradikal (**Ia**) der Abbildung 4.14 zu Ethoxymethylformiat und einem $\text{CH}_3(\bullet)$ -Radikal. Der C-O-Bindungsbruch führt beim Diethylether zu 2 Molekülen Acetaldehyd, was beim Diethoxymethan (DEM) der Bildung von Ethylformiat und von Acetaldehyd entspricht. Die Reaktion der Alkoxyradikale mit O_2 führt schließlich beim Radikal des Diethylethers zur Bildung von Ethylacetat und beim DEM zur Bildung von Ethoxymethylacetat. Wallington et al. [56] erhalten bei der Diethylether-Oxidation eine Ausbeute an Ethylformiat von (92 ± 6) mol% und schätzen eine Acetaldehyd- und Ethylacetat-Ausbeute von jeweils < 5 mol% ab. Demgegenüber finden Eberhard et al. [20] (66 ± 14) mol% Ethylformiat, (8 ± 2) mol% Acetaldehyd und (4 ± 3) mol% Ethylacetat. Beim Vergleich der entsprechenden Ausbeuten der jeweiligen Produkte aus der Diethylether- bzw. DEM-Oxidation, also entsprechendem Vergleich von Ethylformiat bzw. Ethoxymethylformiat, $\frac{1}{2}$ Acetaldehyd bzw. Ethylformiat und Ethylacetat bzw. Ethoxymethylacetat, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Daten von Eberhard et al.. Während jedoch im DEM-System die Bildung von Diethylcarbonat und weiterem Acetaldehyd sowie kleinere Mengen Essigsäure eine Kohlenstoffbilanz für das NO_x -System von nahezu 100 %C ergeben, wird von Eberhard et al. [20] keine Aussage zum fehlenden Kohlenstoff gemacht. Mit dem dargestellten Mechanismus zum Abbau von Diethylether wird ebenfalls nicht deutlich, ob der Angriff hauptsächlich an der CH_2 - oder an der CH_3 -Gruppe stattfindet. Wallington et al. [56] finden ebenfalls die Bildung von Methylnitrit und Methylnitrat. Dies wird als Angriff an die CH_2 -Gruppe gedeutet, da wie zuvor beschrieben dieser Angriff durch Spaltung der C-C-Bindung das $\text{CH}_3(\bullet)$ -Radikal als Vorläufer für die Nitrate bildet (siehe auch Abbildung 4.15).

Abbaumechanismus der OH-initiierten Oxidation von Diethoxymethan (DEM) zur Bildung von Diethylcarbonat, Acetaldehyd und Ethylformiat in Gegenwart von NO_x

Die Abstraktion eines H-Atoms der Methylengruppe zwischen den Sauerstoffatomen ist der einleitende Schritt zur Bildung von Diethylcarbonat, was in Abbildung 4.1 allgemein (Radikal **F-IV**) und in Abbildung 4.16 für DEM gezeigt wird. Diethylcarbonat wird schließlich durch Abstraktion eines H-Atoms bei der Reaktion des Alkoxyradikals (**I**) in Abbildung 4.16 mit molekularem Sauerstoff gebildet. Die Spaltung der C-O-Bindung ist für dieses Radikal ein denkbarer Weg zur Bildung von Ethylformiat und Acetaldehyd. Bei einem solchen C-O-Bindungsbruch entsteht direkt Ethylformiat. Acetaldehyd entsteht durch die Reaktion des

Ethoxyradikals (II) mit O_2 (siehe auch Abbildung 4.16). Unter der Annahme, daß Ethylformiat ausschließlich auf diesem Weg gebildet wird, kann eine Obergrenze für die Verteilung des OH-Angriffs am Diethoxymethan (DEM) als Summe aus Diethylcarbonat- und Ethylformiatausbeute von 12 % für die H-Abstraktion an der CH_2 -Gruppe zwischen den Sauerstoffatomen abgeschätzt werden. Eine andere Möglichkeit, den Verzweigungskanal zwischen Angriff an der OCH_2O - und OCH_2CH_3 -Gruppe beim DEM abzuschätzen, ist mit den Geschwindigkeitskonstanten von DEM (siehe Kapitel 3.1) und Dimethoxymethan (DMM) ($k_{OH+DMM} = 4,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sowie der Produktausbeute von Dimethylcarbonat von 24 mol% bei der OH-initiierten Oxidation von Dimethoxymethan gegeben [30]. Aus dieser Produktstudie von Dimethoxymethan ist bekannt, daß Dimethylcarbonat einziges Produkt aus dem Angriff des OH-Radikals an die OCH_2O -Gruppe des Dimethoxymethans ist. Der Anteil der Geschwindigkeitskonstante von Dimethoxymethan (DMM) für diese Gruppe ist somit das Produkt aus k_{OH+DMM} und 0,24. Mit dieser "Geschwindigkeitskonstante" für die OCH_2O -Gruppe von $1,24 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und dem Mittel der Geschwindigkeitskonstante für DEM von $1,84 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus dieser Arbeit ergibt sich ein Anteil für den Angriff an der OCH_2O -Gruppe des DEM von 7 %. Diese Abschätzung spricht demnach dafür, daß bei der OH-initiierten Oxidation von DEM das Ethylformiat aus dem zu Abbildung 4.14 diskutierten Kanal und nicht aus dem Kanal in Abbildung 4.16 gebildet wird. Der Angriff an der CH_2 -Gruppe zwischen den Sauerstoffatomen sollte somit entsprechend der Carbonatausbeute zu etwa 8 % stattfinden und zu Diethylcarbonat als einzigem Produkt führen.

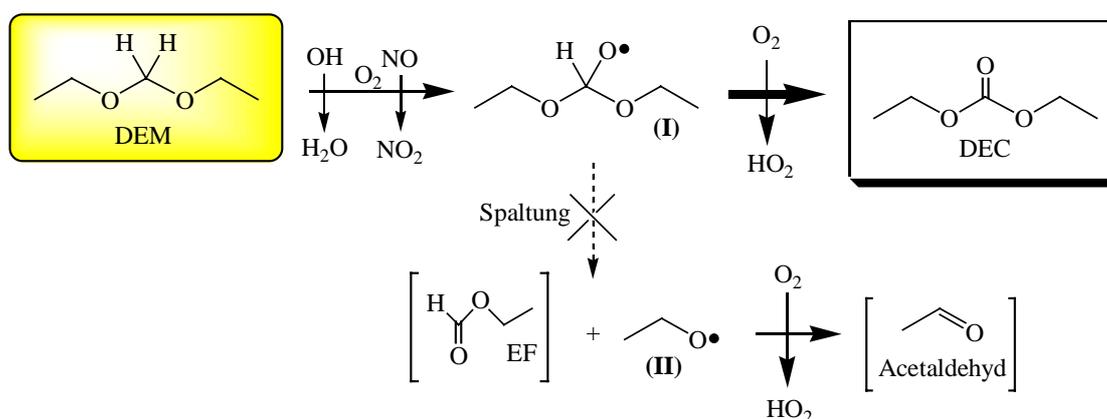


Abbildung 4.16: Abbaumechanismus der OH-initiierten Oxidation von Diethoxymethan (DEM) in Gegenwart von NO_x zur Bildung von Diethylcarbonat (DEC); EF = Ethylformiat. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, | | = mögliches Produkt.

Vorgeschlagener Mechanismus beim OH-initiierten Abbau von Diethoxymethan (DEM) zur Bildung von Acetaldehyd, Essigsäure und Formaldehyd durch Isomerisierungsreaktionen

Während die Ausbeuten von Ethoxymethylformiat, Formaldehyd, Ethylformiat und Ethoxymethylacetat durch die vorgeschlagenen Mechanismen befriedigend erklärt werden können, ist die hohe Ausbeute von Acetaldehyd und die Bildung von Essigsäure noch nicht ausreichend beschrieben. Sie kann nicht ausschließlich durch die C-O-Spaltung des Alkoxyradikals (**Ia**) der Abbildung 4.14 erklärt werden, da keine entsprechend hohe Ausbeute an Ethylformiat gefunden wurde. Das dabei entstehende Alkoxyradikal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}(\bullet)$ sollte zudem keinen weiteren C-O-Bindungsbruch eingehen. Diese Annahme leitet sich aus der Reaktion des Dimethylethers mit OH ab, dessen Alkoxyradikal $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}(\bullet)$ in Gegenwart von NO_x mit O_2 zu 100% MF bildet [19].

Als weitere Reaktionsmöglichkeit des Alkoxyradikals (**Ia**) soll im folgenden eine Isomerisierung diskutiert werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß Alkoxyradikale langkettiger Alkane ($\geq \text{C}_4$) neben C-C-Bindungsbruch oder H-Abstraktion durch Reaktion mit O_2 auch Isomerisierungsreaktionen unter 1,5-H-Verschiebung eingehen [54]. In der Abbildung 4.17 ist eine Isomerisierungsreaktion dargestellt, mit der die Ausbeuten von Essigsäure und Acetaldehyd erklärbar sind. Dabei wird davon ausgegangen, daß das Alkoxyradikal (**Ia**) neben dem C-C-Bindungsbruch und der Reaktion mit O_2 über einen 7-gliedrigen Ring stabilisiert wird (siehe Abbildung 4.17). Dieser stabilisierte Ring führt nun in der Weise zum Zerfall, daß je ein Molekül Acetaldehyd und Formaldehyd neben einem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\bullet)$ -Radikal (**IIa**) entstehen. Dieses Radikal (**IIa**) reagiert anschließend mit O_2 zu einem weiteren Molekül Acetaldehyd, so daß aus diesem Reaktionskanal zwei Moleküle Acetaldehyd und ein Molekül Formaldehyd gebildet werden. Zerfällt das Radikal (**Ia**) nicht sofort, sondern abstrahiert es durch eine 1,6-H-Verschiebung ein H-Atom der "gegenüberliegenden" Methylengruppe, kann es mit O_2 und NO zu einem Alkoxyradikal (**IVa**) weiterreagieren. Dessen Zerfall bildet ein Molekül Acetaldehyd, ein Molekül Formaldehyd und über das dabei entstehende $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}(\bullet)$ -Radikal (**Va**) ein Molekül Essigsäure. Durch den Ablauf einer solchen Reaktionsfolge können die beobachteten Ausbeuten von Acetaldehyd und Essigsäure erklärt werden.

Mit diesen Ergebnissen ergibt sich für den Abbau von DEM durch OH-Radikale, daß $(86 \pm 17) \%$ des OH-Angriffs an den Ethylgruppen und $(8 \pm 2) \%$ an der Methylengruppe zwischen den O-Atomen stattfinden.

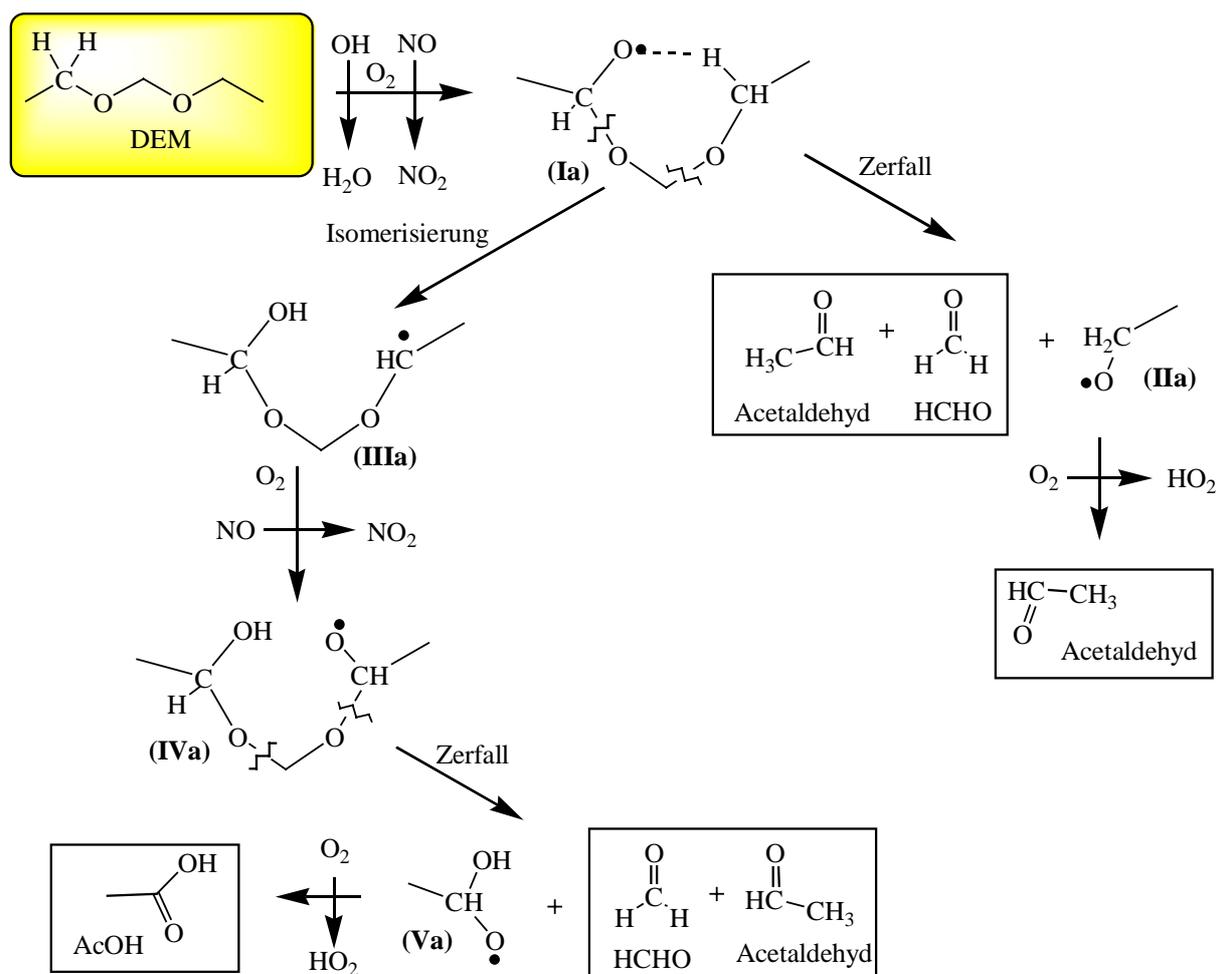


Abbildung 4.17: Postulierter Abbaumechanismus mit zyklischem Übergangszustand zur Bildung von Acetaldehyd, Formaldehyd und Essigsäure (AcOH) bei der OH-initiierten Oxidation von Diethoxymethan (DEM) in Gegenwart von NO_x. = Ausgangsverbindung, = stabiles Produkt.

Abbaumechanismus von Diethoxymethan (DEM) in Abwesenheit von NO_x

Wie schon erwähnt zeigt die Produktverteilung der OH-initiierten Oxidation von Diethoxymethan (DEM) in Abwesenheit von NO_x einen deutlichen Unterschied im Vergleich zur Produktverteilung bei Anwesenheit von NO_x. Während die Ethoxymethylformiat-, Formaldehyd- und die Diethylcarbonatausbeuten von 65 auf 31, 80 auf 37 und 8 auf 5 mol% absinken, steigen die Ethylformiat-, Ethoxymethylacetat-, Acetaldehyd- und Essigsäureausbeuten von 3 auf 20, 3 bzw. 7 auf 12, 32 auf 37 und 5 auf 10 mol% (vgl. auch Tabelle 4.3). Insgesamt sinkt die Kohlenstoffbilanz jedoch von 95 auf 81% C. In der Abbildung 4.18 sind die Reaktionskanäle aufgezeigt, die zur Bildung der bekannten Verbindungen führen. Als einziges zusätzliches identifiziertes Produkt ist die Bildung von Methylhydroperoxid

nachzuweisen, das durch die Reaktion von $\text{CH}_3\text{O}_2(\bullet)$ -Radikalen (siehe Radikal **(Va)** Abbildung 4.18) mit HO_2 -Radikalen entsteht. Aufgrund des Nachweises von Methylhydroperoxid ist es möglich, daß die Radikale **(IIa)**, **(IIb)** und **(Vb)** ebenfalls solche Reaktionen zu Hydroperoxiden eingehen, was zu einer Verminderung der Ethoxymethylformiatausbeute führen würde. Wie erwartet steigt die Ethoxymethylacetatausbeute leicht an, was durch die Reaktionen des Radikals **(IIa)** mit RO_2 -Radikalen erklärt werden kann. Die Theorie des "angeregten Alkoxyradikals", wie sie im NO_x -freien System von 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) diskutiert wurde, kann beim Diethoxymethan (DEM) ebenfalls nicht die unterschiedlichen Produktverteilungen erklären. Wird angenommen, daß Ethylformiat nach dem bisherigen Reaktionsschema gebildet wird (siehe Abbildung 4.14 und Abbildung 4.16), so führt die vermehrte Bildung von Ethylformiat im NO_x -freien System zu Widersprüchen, da bei einem Alkoxyradikal mit geringerem Energieinhalt die Tendenz zum C-O-Bindungsbruch sinken sollte. Demgegenüber erhöht sich beim Oxyradikal **(IIIa)**, gebildet aus der RO_2 - RO_2 -Reaktion, bei einem geringeren Energiegehalt die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit O_2 , die hier zu Ethoxymethylacetat führt.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der erhöhten Ethylformiatausbeute ist möglicherweise die Reaktion des Peroxyradikals **(IIa)** der Abbildung 4.18. Ein solches Radikal besitzt im NO_x -freien System eine deutlich höhere Lebensdauer, da zum einen die $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ -Reaktion um etwa einen Faktor 100 langsamer ist als die $\text{RO}_2 + \text{NO}$ -Reaktion. Zum anderen ist die RO_2 -Konzentration im NO_x -freien System deutlich geringer als die NO -Konzentration im System mit NO_x . Denkbar ist nun ein stabilisierter 6-gliedriger Übergangszustand, wie er in der Abbildung 4.19 dargestellt ist, über dessen Zerfall direkt ein OH-Radikal, ein Molekül Acetaldehyd und ein Molekül Ethylformiat entstehen würden. Diese Reaktion ist natürlich auch für das Peroxyradikal denkbar, das bei der Abstraktion eines H-Atoms der Methylengruppe zwischen den Ether-Sauerstoffen und der Addition von O_2 entsteht, was zu gleichen Produkten führt. Eine Tendenz in der Verringerung der Diethylcarbonatausbeute ist zu erkennen, liegt aber im Rahmen der Fehlergrenzen der Meßgenauigkeiten. Eine Abschätzung mit der bestimmten Angriffsverteilung des OH-Radikals im System mit NO_x ergibt eine Verringerung der Ausbeuten von Ethoxymethylformiat und Diethylcarbonat um jeweils etwa 40 % durch den Reaktionskanal mit 6-Ring-Übergangszustand.

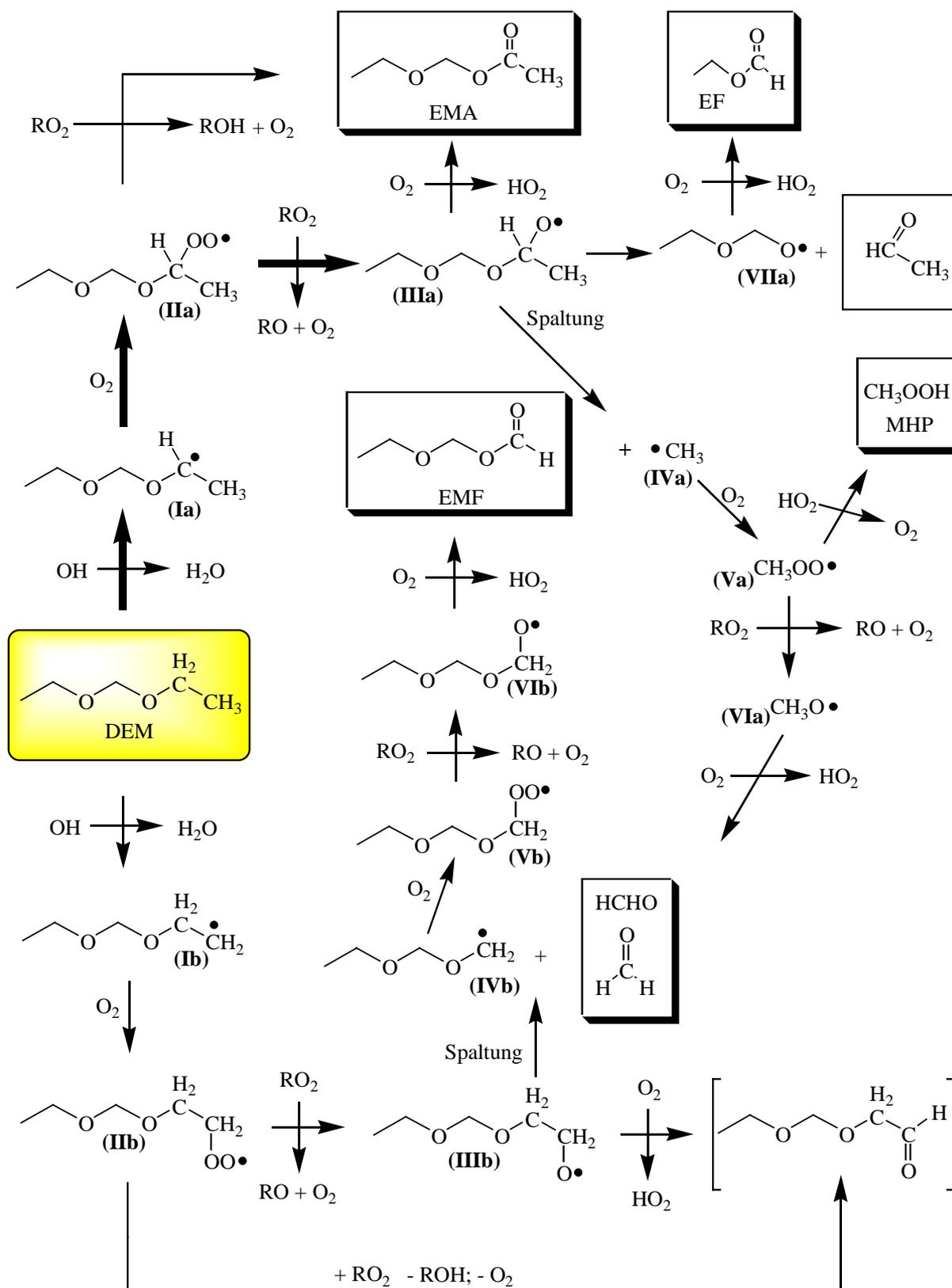


Abbildung 4.18: Bildungsmechanismus von Ethoxymethylformiat (EMF), Ethoxymethylacetat (EMA), Formaldehyd und Methylhydroperoxid (MHP) beim OH-initiierten Abbau von Diethoxymethan (DEM) in Abwesenheit von NO_x. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, = Nebenprodukt, | | = mögliches Produkt.

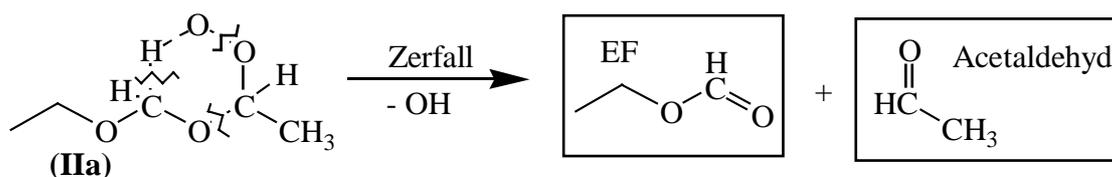


Abbildung 4.19: Hypothetischer 6-gliedriger Übergangszustand des Peroxyradikals (**IIa**) aus Abbildung 4.18, dessen Zerfall ein OH-Radikal, Ethylformiat (EF) und Acetaldehyd ergibt.

Die Essigsäurebildung kann wieder nur über den in Abbildung 4.17 dargestellten stabilisierten 7-Ring erklärt werden. Möglicherweise bewirkt hier der Effekt des "angeregten Alkoxyradikals" eine Stabilisierung des Hydroxyradikals, so daß im System ohne NO_x über diesen Kanal mehr Essigsäure und weniger Acetaldehyd gebildet werden. Auf die theoretisch möglichen Reaktionskanäle der RO_2 -Radikale soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden, da bis auf schwache Restabsorptionen im IR-Spektrum die charakteristischen Absorptionen möglicher Produkte nicht beobachtet werden konnten.

Vergleich der OH-Reaktion des Diethoxymethan (DEM) mit der OH-Reaktion des 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan und Dimethoxymethan

Der Vergleich des Diethoxymethans (DEM) mit 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) zeigt, daß die Spaltung einer C-C-Bindung durch benachbarte Ether-O-Atome deutlich begünstigt wird. Während der C-C-Bindungsbruch bei der OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan bzw. 1,2-Dimethoxyethan (DMET) in Anwesenheit von NO_x zu 100 % das entsprechende Produkt Ethylen-1,2-diformiat bzw. Methylformiat ergibt, reagiert das DEM-System, bei dem nur ein C-Atom der Ethylgruppe zum O-Atom benachbart ist, nur zu 65 % durch den C-C-Bindungsbruch. Für die Atmosphäre ist dies von Bedeutung, da dadurch beim OH-initiierten Abbau von DEM in Gegenwart von NO_x mehr reaktive Produkte gebildet werden. Würde DEM nur, wenn möglich, durch C-C-Bindungsbruch reagieren, so entstünde Formaldehyd nur im Verhältnis 1 : 1 mit Ethoxymethylformiat und keine weiteren reaktiven Verbindungen wie Acetaldehyd.

Verglichen mit Dimethoxymethan ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$), dem kleinsten symmetrischen Formaldehydacetal, ist ebenfalls ein deutlicher Unterschied bezogen auf die Reaktivität zu erkennen. Während beim Dimethoxymethan 24 % der OH-Radikale an der CH_2 -Gruppe zwischen den Sauerstoffatomen angreifen und in Gegenwart von NO_x Dimethylcarbonat

bilden, sind es beim DEM nur noch 8 %. Die Reaktivität der Seitenketten gegenüber der O-CH₂-O-Gruppe steigt also durch den Austausch der Methylgruppen durch Ethylgruppen deutlich an. Auch reagiert das Alkoxyradikal CH₃OCH₂OCH₂O(•) im System mit NO_x ausschließlich durch Reaktion mit O₂ zum Methoxymethylformiat (CH₃OCH₂OCHO) und nicht durch C-O-Spaltung zu Formaldehyd und einem CH₃OCH₂O(•)-Radikal [30]. Beim Abbau des DEM entstehen im Vergleich zum Dimethoxymethan also ebenfalls deutlich reaktivere Teilchen, die unter anderem durch Photolyse die Reaktivität in der Atmosphäre erhöhen können.

4.5 OH-REAKTION VON DI-N-BUTOXYMETHAN (DNBM)

4.5.1 Ergebnisse

Analog zum Diethoxymethan werden beim OH-initiierten Abbau von Di-*n*-butoxymethan (DNBM) in Gegenwart von NO_x als Produkte ein Alkoxyethylformiat, ein Aldehyd, ein Dicarbonat und im Bereich der Nachweisgrenze ein Alkoxyethylester sowie ein Alkylformiat gebildet.

Im einzelnen sind das beim OH-initiierten Abbau von DNBM in Gegenwart von NO_x *n*-Butoxyethylformiat, Propanal, Di-*n*-butylcarbonat, *n*-Butoxyethylbutyrat und *n*-Butylformiat. Die typischerweise zur Bestimmung der Carbonatausbeute verwendete IR-Bande bei 1280 cm⁻¹ wird teilweise von anderen Banden überlagert, so daß hier nur eine Konzentrationsobergrenze bestimmbar ist. Die Ausbeuten von *n*-Butoxyethylbutyrat und *n*-Butylformiat liegen im Bereich der Nachweisgrenze und können daher ebenfalls nur als Obergrenze angegeben werden. Bei Verwendung von H₂O₂ als OH-Quelle ist die Bildung von Formaldehyd als Produkt nachweisbar. Der Nachweis von Acetaldehyd ist nur im System DNBM/H₂O₂/NO_x/N₂ möglich und auch dort nur qualitativ; die Ausbeute wird zu < 5 mol% abgeschätzt. Auch in diesem Reaktionssystem ist es notwendig, die in Tabelle 4.4 wiedergegebenen Ausbeuten einzelner Verbindungen (siehe dort) bezüglich deren Abbau durch OH-Radikale nach Gleichung 4.1 zu korrigieren. Als Sekundärprodukt bildet sich jeweils gegen Ende eines Experimentes bei kleinem NO/NO₂-Verhältnis Propionylperoxynitrat. Die Restabsorptionen bei 1650, 1280 und 850 cm⁻¹, die deutlich im Restspektrum D der Abbildung 4.20 zu erkennen sind, sind charakteristische Absorptionen für Nitrate. Ihre Gesamtausbeute läßt sich aus der Absorption bei 1285 cm⁻¹ zu 8 bis 10 mol% abschätzen. Dabei wurde zur Bestimmung der Ausbeute der Absorptionsquerschnitt von Oktylnitrat bei 1282 cm⁻¹ von 1,25 · 10⁻¹⁸ cm² Teilchen⁻¹ verwendet [57].

Tabelle 4.4: Ausbeuten in mol% beim Abbau von Di-*n*-butoxymethan (DNBM) mit OH-Radikalen in verschiedenen Reaktionssystemen. Der angenommene Fehler von 20 % beinhaltet sowohl den statistischen als auch den systematischen Fehler bei der Auswertung.

Verbindung	MeONO/NO/S.L.	H ₂ O ₂ /NO/S.L.	H ₂ O ₂ /NO/N ₂
<i>n</i> -Butoxymethylformiat *	77±15	88±18	76±15
Propanal*	78±16	69±14	27±5
Di- <i>n</i> -butylcarbonat	≤10	≤10	≤10
<i>n</i> -Butylformiat	≤3	≤3	≤3
<i>n</i> -Butoxymethylbutyrat	≤3	≤3	≤3
HCHO*	n.b.	25±5	50±10

*Konzentrationen zur Bestimmung der Ausbeuten wurden nach Gleichung 4.1 um den Beitrag der Weiterreaktion mit OH-Reaktion korrigiert.

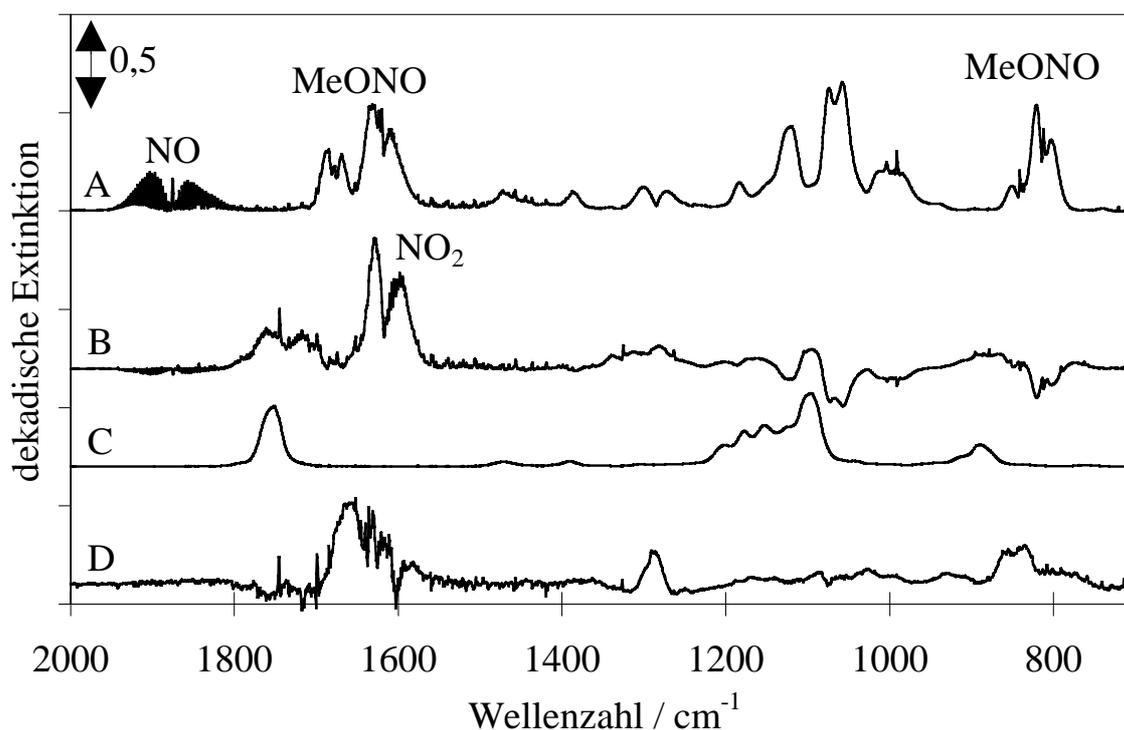


Abbildung 4.20: IR-Spektren für ein System DNBM/MeONO/NO_x. A ist das Spektrum vor der Photolyse, B das Spektrum nach 10 min Photolyse abzüglich Spektrum A, C ein Referenzspektrum von *n*-Butoxymethylformiat und D das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, multipliziert mit dem Faktor 5, um die Restabsorptionen besser zu verdeutlichen.

4.5.2 Diskussion

Die Untersuchungen zum OH-initiierten Abbau von Di-*n*-butoxymethan (DNBM) in Gegenwart von NO_x zeigen im Vergleich zum Diethoxymethan eine geringere Anzahl an Produkten. Damit einher geht eine um etwa 10 bis 20 % höhere Ausbeute an *n*-Butoxymethylformiat im Vergleich zum Ethoxymethylformiat beim Abbau von Diethoxymethan. Das Alkoxymethylformiat (*n*-Butoxymethylformiat) ist somit analog zur Oxidation von Diethoxymethan mit dem entsprechenden Aldehyd Propanal als Spaltprodukt (siehe auch Abbildung 4.21) das Hauptprodukt der OH-initiierten Oxidation von DNBM. Ausgehend von den Ausbeuten der Produkte (siehe Tabelle 4.4) ergibt sich eine Kohlenstoffausbeute von (93 ± 19) und (104 ± 21) %C jeweils für das MeONO/NO_x- und H₂O₂/NO_x-System. Das Restspektrum D in Abbildung 4.20 zeigt Absorptionen, die für Nitrate charakteristisch sind. Es ist nicht möglich, diese in die entsprechenden Verbindungen zu trennen; daher kann lediglich eine Obergrenze von 10 mol% für die Gesamtausbeute bestimmt werden. Die Bildung dieser Verbindungen wird in diesem Kapitel zu einem späteren Zeitpunkt eingehender diskutiert.

Trotz der Verlängerung der Kohlenstoffkette von C₂ auf C₄ gibt es Anhaltspunkte dafür, daß der Angriff an den α-CH₂-Gruppen der Butoxygruppen benachbart zu den O-Atomen reaktionsbestimmend ist. Entsprechend kann der Abbaumechanismus durch den allgemeinen Abbaumechanismus aus Abbildung 4.1 über **F-I**, **F-II** und **F-III** wiedergegeben werden. Die OH-Reaktion gefolgt von O₂-Addition ergibt das Alkylperoxyradikal (**I**). Die weitere Reaktion ergibt ein Molekül *n*-Butoxymethylformiat und aus der Weiterreaktion des Propylradikals (**III**) ein Molekül Propanal (siehe im Detail dazu Abbildung 4.21). Die Bildung geringer Mengen an *n*-Butoxymethylbutyrat zeigt, daß ein kleiner Teil des Alkoxyradikals (**II**) mit O₂ zu HO₂ und *n*-Butoxymethylbutyrat reagiert.

Im DNBM/MeONO/NO_x-Reaktionssystem ist die Ausbeute an Alkoxymethylformiat und Propanal identisch, während im H₂O₂/NO_x-Reaktionssystem 20 mol% und im System DNBM/H₂O₂/NO_x/N₂ sogar 50 mol% weniger Propanal gefunden werden. In diesen beiden Systemen werden entsprechend 20 und 50 mol% Formaldehyd gefunden. Diese Bildung könnte unter anderem auf den Angriff eines OH-Radikals an eine der γ-ständigen CH₂-Gruppe der Butoxygruppe und die im Reaktionsverlauf auftretende Abspaltung von CH₃, das weiter zu Formaldehyd reagiert, zurückzuführen sein. Gerade im N₂-System ist es aber wahrscheinlicher, daß die sehr kleinen Konzentrationen an molekularem Sauerstoff die Reaktion des Propoxyradikals zum Propanal und HO₂ verringern und Formaldehyd durch die

Spaltungsreaktion neben einem Ethylradikal vermehrt gebildet wird (siehe Abbildung 4.21). Das Ethylradikal sollte anschließend im N_2 -System ebenfalls durch Spaltung weiterreagieren (in Abbildung 4.21 nicht mehr dargestellt), da Acetaldehyd nur mit einer Ausbeute von < 5 mol% nachweisbar ist.

Die nachfolgenden Überlegungen zeigen, daß die Bildung von Propylnitrat nur einen kleinen Anteil an der geringeren Ausbeute von Propanal haben kann. Atkinson et al. [55] finden bei der Oxidation von Propan eine Gesamtnitratenausbeute von $(3,6 \pm 0,5)$ %, die aus einem Gemisch von *iso*- und *n*-Propylnitrat besteht. Die Reaktion des Propylperoxyradikals ($CH_3CH_2CH_2O_2(\bullet)$) mit NO führt unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen von maximal 5 ppm NO sogar nur zu 2 % *n*-Propylnitrat ($CH_3CH_2CH_2ONO_2$), so daß bei der Reaktion des *n*-Propylradikals in Synthetischer Luft nicht mehr als 3 % aus diesem Kanal gebildet werden sollten. Aus der Reaktion des Propoxyradikals ($CH_3CH_2CH_2O(\bullet)$) mit NO_2 läßt sich ebenfalls durch die gewählten Reaktionsbedingungen ein *n*-Propylnitrat-Anteil von 1 bis 2 % abschätzen, wobei hier nur die Konkurrenzreaktion mit O_2 zu Propanal und nicht die Spaltungsreaktion berücksichtigt wurde. Als Summe sollte somit der Anteil des *n*-Propylnitrats maximal die Hälfte (5 mol%) am Gesamtanteil der Nitrats ausmachen.

Ein weiteres mögliches Nitrat, das durch Reaktionen der Radikale (I) bzw. (II) mit NO bzw. NO_2 denkbar ist, ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Zwar ist diese Verbindung hypothetisch, aber nicht auszuschließen, da gerade Untersuchungen an C_2 - C_8 -Alkanen zeigen, daß die Nitratenausbeute mit zunehmender Kettenlänge von 1 bis auf 32 % ansteigt [55].

Die Spaltung der C-O-Bindung des Alkoxyradikals (II) führt zur Bildung von *n*-Butylformiat, ist aber mit einem Anteil von ≤ 3 mol% im System mit NO_x vernachlässigbar. Entsprechende Produkte aus der Weiterreaktion des *n*-Butoxyradikals (VI), wie sie in Abbildung 4.21 dargestellt sind, konnten mit FTIR nicht nachgewiesen werden. Die möglichen Reaktionen des *n*-Butoxyradikals (VI) sind eine 1,5-H Verschiebung (VII), eine Reaktion mit O_2 zu HO_2 und Butanal sowie die Spaltung der C-C-Bindung zu Formaldehyd und einem Propoxyradikal (in Abbildung 4.21 nicht dargestellt).

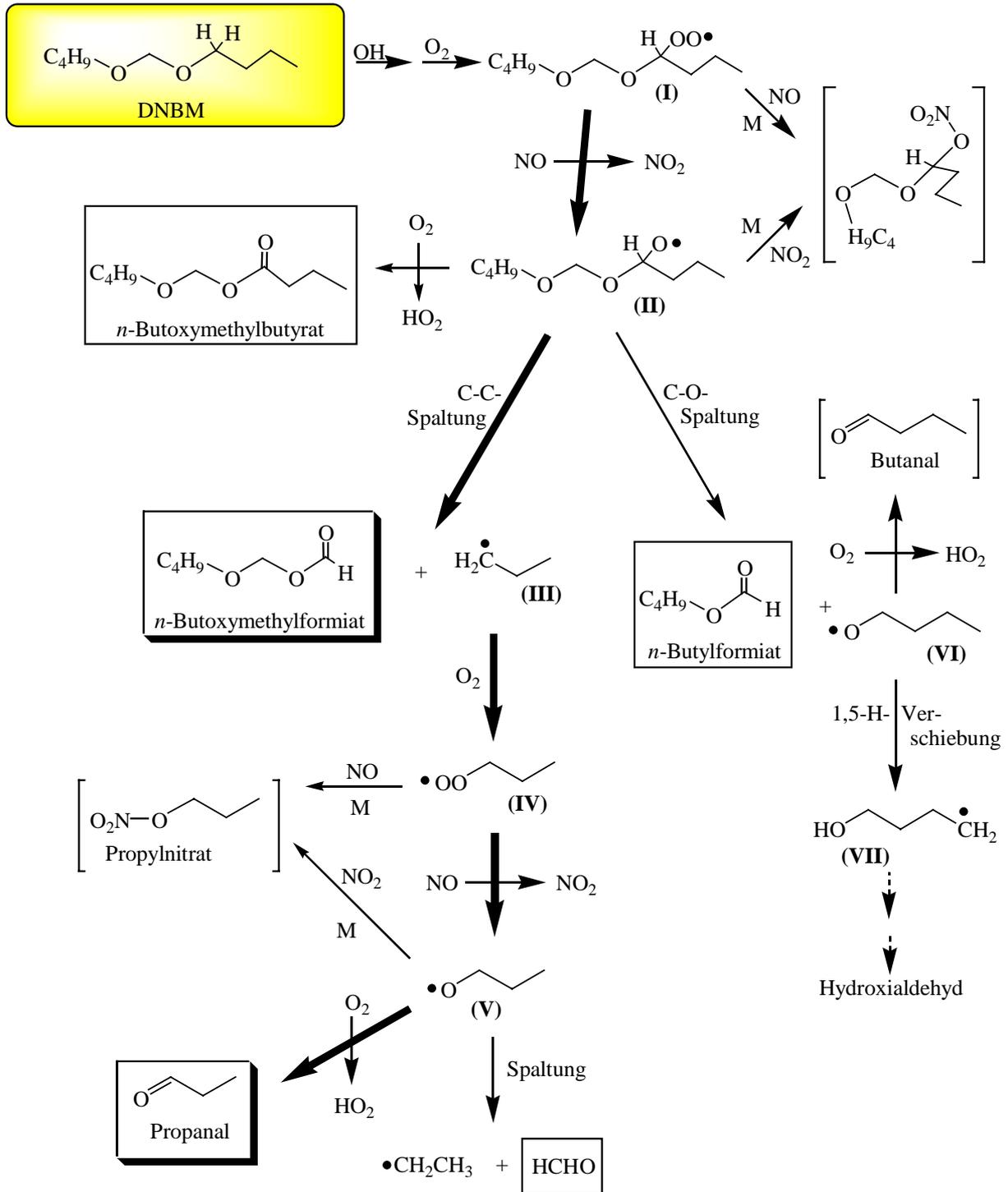


Abbildung 4.21: Abbaumechanismus der OH-initiierten Oxidation von DNBM in Gegenwart von NO_x zur Bildung von *n*-Butoxymethylformiat, Propanal, *n*-Butoxymethylbutyrat und *n*-Butylformiat. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, = Nebenprodukt, [] = hypothetische Verbindung.

Der Bildungskanal von Di-*n*-butylcarbonat ist analog dem des Diethylcarbonats und geht ebenfalls aus Abbildung 4.1 hervor. Die maximale Ausbeute des Di-*n*-butylcarbonats von etwa 10 mol% liegt etwa um den Faktor 2 über der Abschätzung aus den Geschwindigkeitskonstanten, wie sie analog zum Diethylcarbonat durchgeführt wurde. Aus dieser Abschätzung (siehe Kapitel 4.3.2) berechnet sich ein Anteil des Angriffs an der OCH₂O-Gruppe für DNBM von etwa 4 %. Die aus der Produktanalyse abgeschätzte Obergrenze der Di-*n*-butylcarbonatausbeute von 10 mol% ist demnach zu hoch.

Entsprechend der Kohlenstoffausbeuten von etwa 100 %C und dem Mangel an weiteren Produkten kann ein Angriff des OH-Radikals an den γ - und δ -CH-Bindungen der Butoxygruppen vernachlässigt werden. Aus den Ausbeuten der gefundenen Produkte kann der Anteil dieser Kanäle an der Gesamtreaktion auf < 10 % abgeschätzt werden. Inwieweit Propanal und *n*-Butoxymethylformiat aus dem Angriff der OH-Radikale an der β -CH₂-Gruppe der Butoxygruppen gebildet werden, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Aus den zuvor genannten Überlegungen zu den Experimenten in Stickstoff sollte dieser Anteil aber nicht über der Ausbeute des Propanals von 30% liegen.

*Vergleich zwischen der OH-Reaktion von Di-*n*-butoxymethan (DNBM) und Diethoxymethan*

Der Vergleich mit Diethoxymethan zeigt, daß die Verlängerung der Kohlenstoffketten durch den Austausch der Ethoxy- durch *n*-Butoxygruppen einen Unterschied im Reaktionsverhalten des Acetals bewirkt. Ein wichtiger Punkt ist, daß beim DNBM mehr Alkoxymethylformiat gebildet wird. Dafür verantwortlich sind die C-C-Spaltungsprodukte. Beim DNBM entsteht durch die Spaltung ein sekundäres Radikal (CH₃CH₂CH₂(•)). Dieses ist stabiler als das primäre Radikal (CH₃(•)) aus der Spaltungsreaktion des Diethoxymethans. Die C-C-Spaltung ist also im Abbaumechanismus des DNBM energetisch günstiger als beim Diethoxymethan. Entsprechend dieser Beobachtung wird die Bildung des der Seitenkette (C₄) analogen Aldehyds, d. h. die Bildung von Butanal im Gegensatz zum Acetaldehyd beim Diethoxymethan (C₂), nicht beobachtet. Der Bruch der C-O-Bindung beim Angriff an die α -CH₂-Gruppe der Butoxygruppen ist demnach nicht mehr von Bedeutung. Vielmehr wird beim C₄H₉OCH₂OCH(O•)C₃H₇-Radikal die Tendenz zum C-C-Bindungsbruch durch die Bildung des stabileren Propyl-Radikals erhöht. Somit beherrscht der C-C-Bindungsbruch die Reaktion wie beim 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan. Eine Isomerisierungsreaktion sollte ebenfalls vernachlässigbar sein.

5 PRODUKTUNTERSUCHUNGEN AN FORMIATEN

5.1 ALLGEMEINER ABBAUMECHANISMUS VON FORMIATEN

Vor der Abhandlung der Produktstudien zu ausgewählten Formiaten werden ebenfalls zunächst deren mögliche Abbaumechanismen allgemein diskutiert. Ausgangspunkt ist dabei ein Formiat der allgemeinen Formel $R-CH_2OC(O)H$, wie es in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Betrachtet werden dabei die Reaktionen des Wasserstoffatoms der Formiatgruppe ($OC(O)H$) und die Wasserstoffatome des Esterrestes ($R-CH_2OC(O)$). Die jeweils im speziellen untersuchten Verbindungen erhält man mit $R = H$ Methylformiat, $R = HC(O)OCH_2$ Ethylen-1,2-diformiat und $R = CH_3OCH_2$ 2-Methoxyethylformiat.

Der Angriff von OH-Radikalen bzw. Cl-Atomen an Formiaten erfolgt ebenfalls durch eine Abstraktion eines H-Atoms. Dabei führt in Gegenwart von O_2 und NO die Abstraktion eines H-Atoms der CH_2 -Gruppe über den Kanal **a** zum Alkoxyradikal (**Ia**). Dieses Alkoxyradikal kann durch die Reaktion mit O_2 ein Anhydrid bilden, mit $R \neq H$ entsteht durch einen C-C-Bindungsbruch ein Ameisensäureanhydrid und ein Radikal $R(\bullet)$ und durch eine α -Ester-Umlagerung entsteht ein Molekül Ameisensäure und ein $RC(O)(\bullet)$ -Radikal. Eine solche α -Ester Umlagerung wurde kürzlich von Tuazon et al. [58] veröffentlicht. Sie beschreibt die Umlagerungsreaktion von Alkoxyradikalen der Struktur $RC(O)OCH(O(\bullet))R'$ über einen 5-Ring-Übergangszustand. Der Übergang läuft sehr schnell ab und bildet unter Spaltung der O-C(O)-Bindung ein Molekül $RC(O)OH$ und ein Radikal $R'C(O)(\bullet)$.

Entsprechende Abstraktion des Formiat-H-Atoms (Kanal **b**) sollten in Gegenwart von O_2 und NO ebenfalls zu einem Alkoxyradikal führen. Ähnlich der Reaktion von Aldehyden würde man im folgenden eine Abspaltung von CO_2 und durch Reaktion mit O_2 die Bildung eines Aldehyds erwarten. Interessant ist hier die Bildung von Alkoxyformylperoxynitraten, wie sie in Gegenwart von NO_2 durch die Reaktion mit Peroxyradikalen der Form (**Ib**) gebildet werden.

Nachfolgend werden nun die einzelnen Ergebnisse zu den untersuchten Verbindungen vorgestellt und anhand des allgemein aufgestellten Mechanismus der Abbildung 5.1 diskutiert.

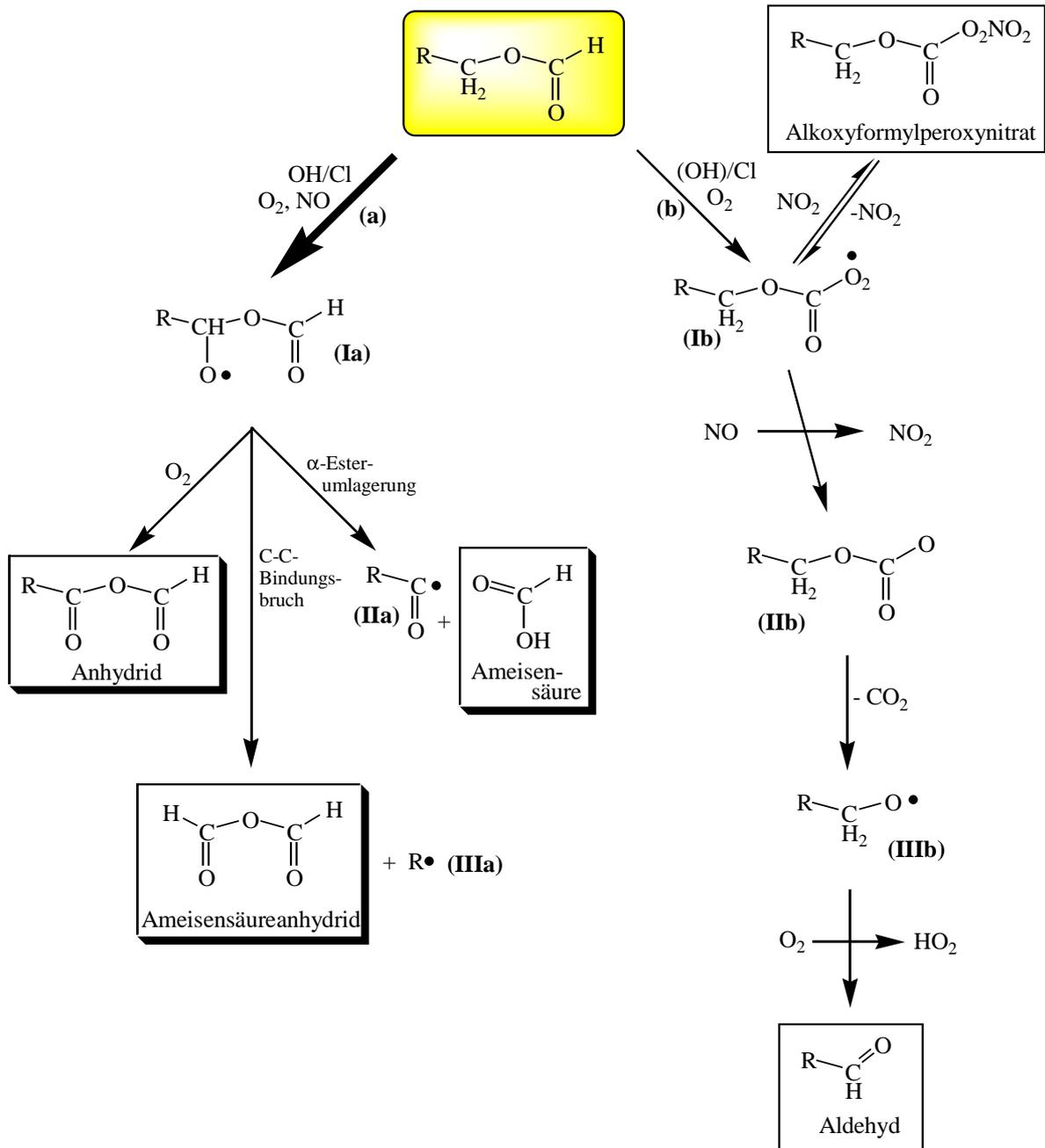


Abbildung 5.1: Allgemeine Abbaumechanismen von Formiaten in Gegenwart von NO_x .

5.2 CL-REAKTION VON METHYLFORMIAT (MF)

5.2.1 Ergebnisse

Mit Ausbeuten von 75 bzw. 90 %C stellt Methylformiat (MF) das Hauptprodukt der OH-initiierten Oxidation von 1,2-Dimethoxyethan (DMET) dar. Da mit der Reaktion von OH-Radikalen kein ausreichender Umsatz von MF erreicht wurde, konnten keine Produktstudien dieser Reaktion durchgeführt werden. Die Cl-initiierte Oxidation ist bis auf die geringere Selektivität der Cl-Radikale mit der der OH-Radikale vergleichbar. So wird der erste Schritt ebenfalls durch eine H-Abstraktionsreaktion eingeleitet, wodurch die Abbaumechanismen vergleichbar bleiben. Aus diesem Grund wurde die Reaktion des MF durch Cl-Atome initiiert. Die Messungen wurden ebenfalls, wie auch die der nachfolgenden Formiate, ausschließlich in der 1080 l-Reaktionskammer in 1000 mbar Synthetischer Luft und bei 298 ± 2 K in Gegenwart von NO_x durchgeführt. Als Produkte werden Ameisensäureanhydrid (IR-Spektrum siehe Spektrum C in Abbildung 5.2), Kohlenmonoxid und Ameisensäure mit Ausbeuten von jeweils 42 ± 8 , 30 ± 6 und 16 ± 3 mol% gebildet. Der Fehler der Ausbeuten wurde mit einem Gesamtfehler der Meßdaten von 20 % abgeschätzt und beinhaltet sowohl den statistischen als auch den systematischen Fehler. Eine Korrektur der Produktausbeuten ist nicht notwendig, da im Zeitraum der entsprechenden Experimente keine Verluste, wie zum Beispiel durch Reaktion mit Cl, Wandadsorption oder Photolyse zu beobachten sind. In Gegenwart ausreichender Mengen NO_2 wird zusätzlich die Bildung von Methoxyformylperoxynitrat ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$) beobachtet. Diese Verbindung konnte anhand der charakteristischen Absorptionen der Nitratbanden eines qualitativen Infrarotspektrums von Kirchner [59] identifiziert werden. Diese Absorptionen sind deutlich im Restspektrum D der Abbildung 5.2 zu erkennen. Zur Bestimmung der Konzentration bzw. der Ausbeute wird unter der Annahme, daß sich die Absorptionsquerschnitte der Peroxynitrate bei 1800 cm^{-1} im Rahmen der Abschätzung nicht erheblich unterscheiden, der Absorptionsquerschnitt des Acetylperoxynitrates verwendet. Aus Experimenten mit NO_2 im Überschuß und einem Absorptionsquerschnitt für Acetylperoxynitrat von $4,43 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$ [60] bei 1835 cm^{-1} kann eine maximale Ausbeute für das Methoxyformylperoxynitrat von 30 ± 9 mol% abgeschätzt werden. Dabei wird ein relativer Fehler von 30 % angenommen.

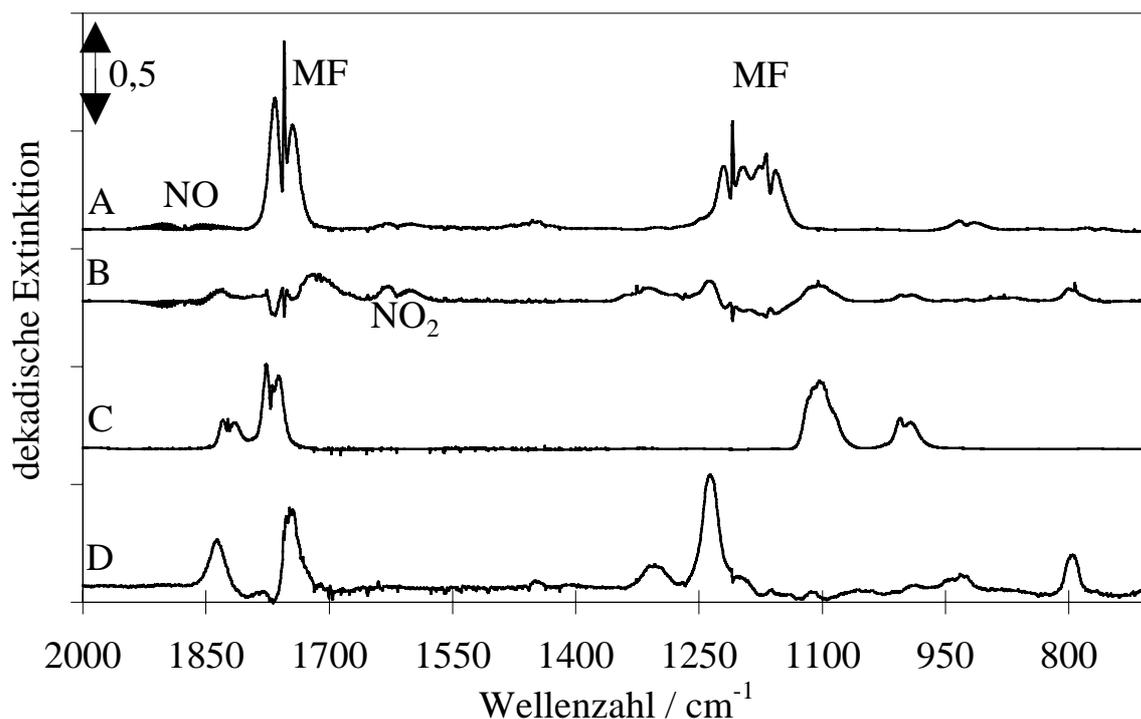


Abbildung 5.2: IR-Spektren für ein MF/Cl/NO_x-System. A ist das Spektrum des Reaktionsgemisches vor der Photolyse, B das Spektrum nach 10 min Photolyse abzüglich Spektrum A, C ein Referenzspektrum von Ameisensäureanhydrid und Spektrum D das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, multipliziert mit dem Faktor 5, um die Restabsorptionen deutlicher hervorzuheben.

5.2.2 Diskussion

Cl-initiiertes Abbaumechanismus von Methylformiat (MF) in Anwesenheit von NO_x zur Bildung von Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und Kohlenmonoxid

Aus der allgemeinen Formel $RCH_2OC(O)H$ ergibt sich mit $R = H$ Methylformiat (MF), bei dem durch den Reaktionskanal **a** der Abbildung 5.1 die Bildung von Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und einem Teil des Kohlenmonoxids erklärt werden. Der gesamte Abbaumechanismus des MF ist dazu noch einmal in Abbildung 5.3 wiedergegeben. Das Alkoxyradikal (**V**) reagiert dabei mit O_2 zu Ameisensäureanhydrid und über die α -Ester-Umlagerung zu Ameisensäure und einem $HC(O)(\bullet)$ -Radikal, das mit O_2 Kohlenmonoxid bildet. Daß Ameisensäure nicht, wie aus der Literatur [61] in der flüssigen Phase bekannt, durch die Spaltung des Ameisensäureanhydrids bzw. dessen Reaktion mit Wasser gebildet wird, zeigt die Stabilität des Ameisensäureanhydrids in der Gasphase im Reaktor. Vorausgesetzt die Bildung von Ameisensäureanhydrid und Ameisensäure findet nur wie in

Abbildung 5.3 zeigt über diesen Kanal statt, so ergibt sich aus der Produktverteilung des Ameisensäureanhydrids und der Ameisensäure ein Verhältnis bezüglich der Reaktion des Alkoxyradikals (V) mit O₂ zu α-Ester-Umlagerung von 5 : 2.

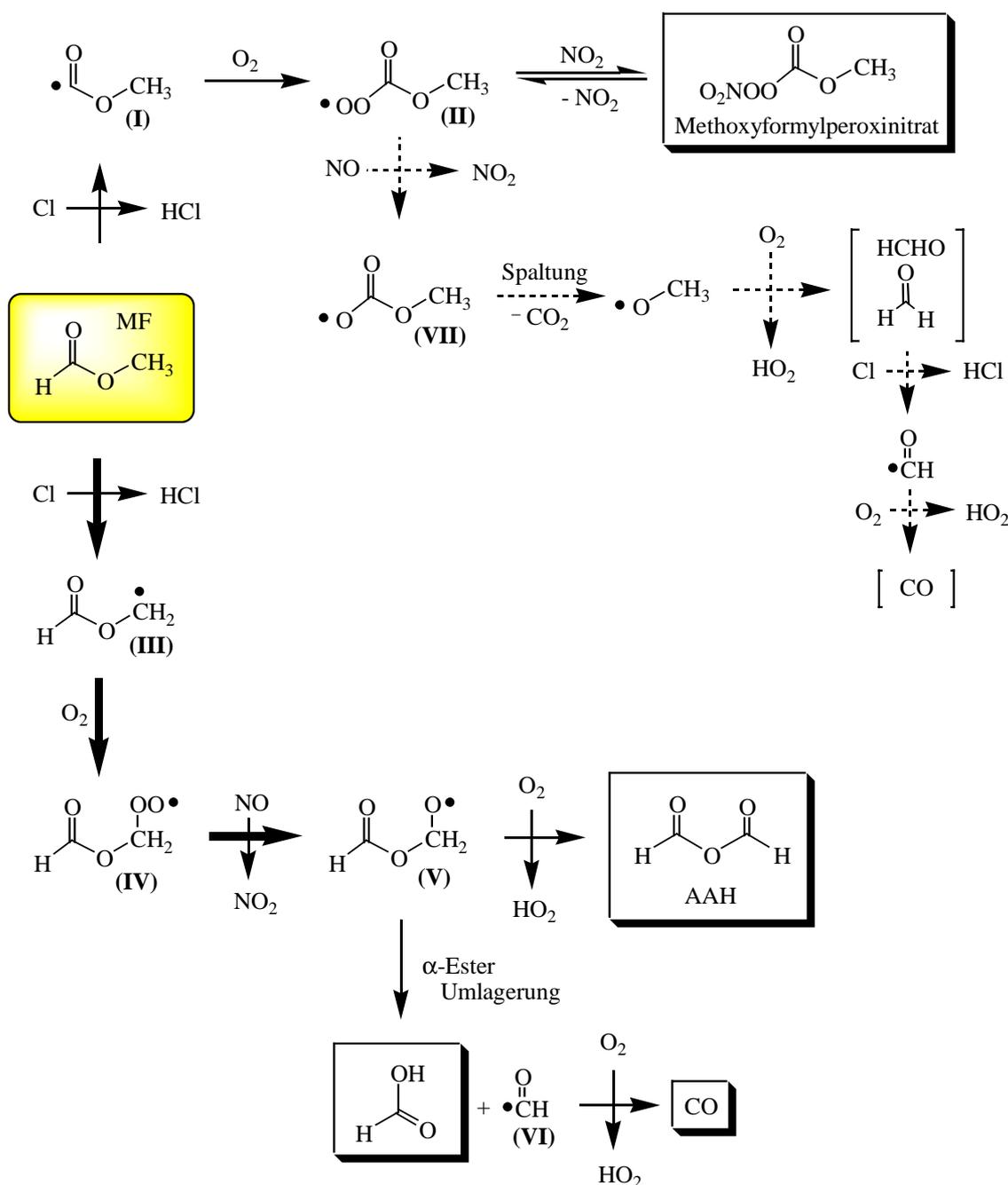


Abbildung 5.3: Cl-initiiertes Abbaumechanismus von Methylformiat (MF) in Gegenwart von NO_x. AAH = Ameisensäureanhydrid, = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, | | = hypothetische Verbindung.

Abbaumechanismus des Methylformiats (MF) in Gegenwart von NO_x zur Bildung von Methoxyformylperoxynitrat

Reaktionskanal **b** der Abbildung 5.1 mit einer Abstraktion des H-Atoms der Formiatgruppe führt in Gegenwart von ausreichenden Mengen NO₂ zur Bildung des Methoxyformylperoxynitrats (siehe auch Abbildung 5.3).

Die Weiterreaktion des Oxyradikals (**VII**) der Abbildung 5.3, entstanden aus dem Peroxyradikal (**II**) durch Reaktion mit NO, kann nicht mit Sicherheit geklärt werden. Möglicherweise reagiert es durch Abspaltung von CO₂ zu einem CH₃O(•)-Radikal, das mit O₂ und in Gegenwart von NO zu Formaldehyd und HO₂ weiterreagieren sollte. Daß kein Formaldehyd in den IR-Spektren identifiziert wird, kann in der schnellen Weiterreaktion des Formaldehyd mit Cl-Atomen begründet sein. Die stationäre Formaldehydkonzentration kann dadurch zu gering sein, um sie im IR-Spekturm beobachten zu können. Formaldehyd reagiert in diesem Fall weiter mit Cl-Atomen unter Abstraktion und mit O₂, wie in Abbildung 5.3 angedeutet, zu Kohlenmonoxid und HO₂. Entsprechend der Produktverteilung bei der Cl-initiierten Oxidation von MF und der zuvor gemachten Annahme, daß etwa 16 mol% des Kohlenmonoxids aus dem Kanal der α-Ester-Umlagerung entstehen, blieben somit 14±3 mol% des Kohlenmonoxids für den eben beschriebenen Kanal.

Aus diesen Überlegungen, der grob bestimmten Ausbeute von 30 mol% Methoxyformylperoxynitrat und der Ausbeute von Ameisensäureanhydrid und Ameisensäure mit je 42 und 16 mol% kann eine Verteilung für den Angriff der Cl-Atome von CH₃-Gruppe zu -OC(O)H-Gruppe von etwa 3 : 2 abgeschätzt werden.

Mit dem von Tyndall et al. [62] für die Abstraktionsreaktion $\text{HC(O)OH} + \text{Cl} \rightarrow (\bullet)\text{C(O)OH} + \text{HCl}$ bestimmten Verhältnis zur Gesamtreaktion von 0,96, der von Wallington et al. [63] bestimmten Cl-Geschwindigkeitskonstante für Ameisensäure von $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und der von Notario et al. [47] gemessenen Cl-Geschwindigkeitskonstante für MF von $1,83 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wird für die Reaktion von Cl-Atomen mit MF nur eine Abstraktion des H-Atoms der Formiatgruppe von etwa 10 % abgeschätzt. Ein Vergleich der H-Atome (**H-C(O)OR'**) der Ameisensäure (R' = H) und des MF (R' = CH₃) scheint somit nicht ohne weiteres möglich zu sein.

In diesem Fall ist es auch nicht möglich, ohne große Unsicherheit eine Prognose für die Produktverteilung bezüglich der Reaktion von Methylformiat mit OH-Radikalen zu geben.

5.3 CL-REAKTION VON ETHYLEN-1,2-DIFORMIAT (EDF)

5.3.1 Ergebnisse

Durch die sehr langsame Reaktion des Ethylen-1,2-diformiats (EDF), dem Hauptprodukt der OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan, mit OH-Radikalen war es wie beim Methylformiat notwendig, die Produktstudien mit Cl-Radikalen zu initiieren, um einen meßbaren Umsatz an EDF zu erhalten. In An- bzw. Abwesenheit von NO_x können, wie bei der Oxidation von Methylformiat, als Produkte Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und Kohlenmonoxid identifiziert werden. Die Ausbeuten sind in der Tabelle 5.1 wiedergegeben. Ein Abbau der Produkte kann wiederum vernachlässigt werden.

Tabelle 5.1: Bestimmte Produktausbeuten beim Cl-initiierten Abbau von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) in An- und Abwesenheit von NO_x . Der relative Fehler, der sowohl den statistischen als auch den systematischen Fehler der Messung beinhaltet, ist mit einer Unsicherheit von 20% angegeben.

Produkte	Ausbeuten / mol% (ohne NO_x)	Ausbeuten / mol% (mit NO_x)
Ameisensäureanhydrid	144±29	173±34
Ameisensäure	39±8	45±9
Kohlenmonoxid	22±4	41±8

Während das Restspektrum für ein NO_x -freies System keine nennenswerten Absorptionen aufweist, sind im Restspektrum D der Abbildung 5.4, für ein EDF/Cl/ NO_x -System, schwache Absorptionen bei 1835, 1746, 1306, 1223 und 793 cm^{-1} zu erkennen. Anhand dieser, für Peroxyacylnitrate charakteristischen, Absorptionen können diese Banden wiederum Acetylperoxynitrat (PAN) ähnlichen Verbindungen zugeordnet werden. In der Diskussion wird genauer darauf eingegangen, welche Möglichkeiten zur Bildung entsprechender Formylperoxynitrate, mit EDF-PAN bezeichnet, beim Ethylen-1,2-diformiatabbau bestehen. Bei einer groben Abschätzung der Gesamtausbeuten über den gesamten Reaktionszeitraum zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Konzentration des EDF-PANs von der Reaktionszeit und somit vom NO/NO_2 -Verhältnis. Entsprechend der Verbindung bei der Methylformiatoxidation, dem Methoxyformylperoxynitrat, wurde mit dem Absorptionsquerschnitt des Acetylperoxynitrats für die Bande bei 1800 cm^{-1} die EDF-PAN-Gesamtkonzentration und

daraus die Gesamtausbeute zwischen 8 ± 2 zu Beginn der Reaktion mit hohem NO/NO_2 -Verhältnis und 30 ± 9 mol%, zum Ende der Reaktion mit sehr kleinem NO/NO_2 -Verhältnis abgeschätzt. Der relative Fehler ist wiederum mit 30 % angegeben.

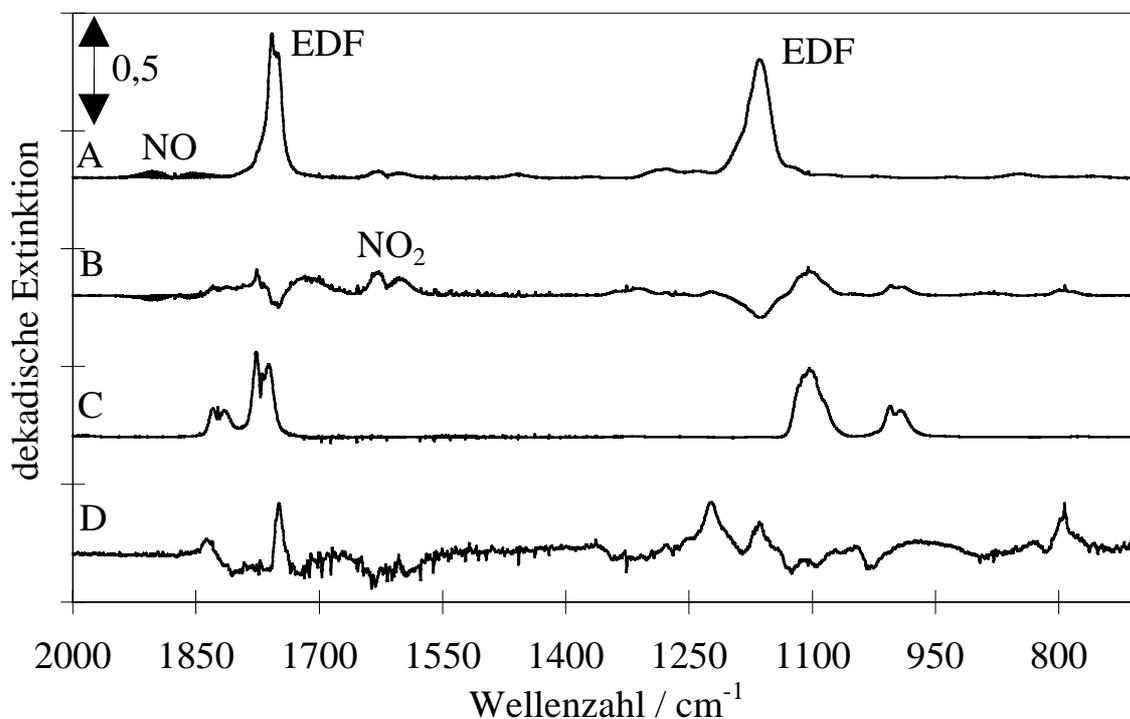


Abbildung 5.4: IR-Spektren eines EDF/Cl/ NO_x -Systems. A stellt das Spektrum vor der Photolyse, B das Spektrum nach 10 min Photolyse abzüglich Spektrum A, C ein Referenzspektrum von Ameisensäureanhydrid und D das Spektrum nach Abzug der Absorptionen aller bekannten Verbindungen dar. Spektrum D ist mit dem Faktor 10 multipliziert, um die vorhandenen schwachen Restabsorptionen deutlicher zu zeigen.

5.3.2 Diskussion

Das Hauptprodukt der Cl-initiierten Oxidation von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) ist sowohl im System mit NO_x als auch im System ohne NO_x Ameisensäureanhydrid mit einer Kohlenstoffausbeute von jeweils 86 ± 17 %C bzw. 72 ± 15 %C. Als weitere Produkte werden Ameisensäure und Kohlenmonoxid gebildet, mit deren Ausbeuten die Kohlenstoffbilanz im System mit NO_x 108 ± 21 %C, ohne Berücksichtigung der EDF-PAN-Ausbeute, und im System ohne NO_x 87 ± 18 %C betragen. Auffällig ist, daß die Ausbeuten von Kohlenmonoxid und Ameisensäure im System mit NO_x in etwa gleich sind, während im System ohne NO_x die Ausbeute an Ameisensäure etwa doppelt so groß ist wie die des Kohlenmonoxids. Obwohl

keine Anhaltspunkte für die Bildung weiterer Produkte in Abwesenheit von NO_x im Restspektrum nach Subtraktion aller bekannten Verbindungen gefunden wurden, läßt die Kohlenstoffbilanz vermuten, daß weitere Produkte gebildet werden.

Die Bildung von EDF-PAN deutet darauf hin, daß die H-Atome der Formiatgruppen bei der Reaktion mit Cl-Atomen, wie schon beim Methylformiat, zu einem Teil abstrahiert werden. Dieser Angriff läßt sich zum einen, wie beim Methylformiat, aus den Geschwindigkeitskonstanten und der Produktverteilung der Ameisensäurereaktion mit Cl und $k_{\text{EDF+Cl}}$ abschätzen. Hier ergibt sich, wie beim Methylformiat, ein Anteil der Formiat-H-Atomabstraktion von etwa 10 %. Werden zur Abschätzung die Ergebnisse aus den Produktstudien der Cl-initiierten Oxidation von Methylformiat und die dort bestimmte Ausbeute an Methoxyformylperoxynitrat von 30 mol% sowie die Cl-Geschwindigkeitskonstante von Methylformiat verwendet, so ergibt sich ein Angriff an den beiden H-Atomen der Formiatgruppen des Ethylen-1,2-diformiats (EDF) von insgesamt etwa 30 %.

Abbaumechanismus von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) in An- und Abwesenheit von NO_x

Beim EDF gibt es durch dessen Symmetrie ebenfalls nur zwei unterschiedliche Arten von H-Atomen, mit denen das Cl-Radikal reagieren kann (siehe Abbildung 5.1). Aus Kinetikstudien verschiedener Formiate in der Literatur [46,47], wie auch aus dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.2 und 5.4), ist bekannt, daß die H-Atome der Formiatgruppen weniger reaktiv sind. Demnach findet der überwiegende Angriff der Cl-Atome, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, durch die Abstraktion eines H-Atoms der Methylengruppen statt (entspricht dem Kanal **a** der Abbildung 5.1). Dieser Angriff führt in Gegenwart von O_2 und NO zum Alkoxyradikal (**I**), das durch Spaltung der C-C-Bindung zwei Moleküle Ameisensäureanhydrid (**IIa/IIb**) ergibt. Für die Bildung eines gemischten Anhydrids (**III**) durch die Reaktion des Alkoxyradikals (**I**) mit O_2 sind in den Restspektren keine Hinweise zu finden. Die Bildung von Ameisensäure kann wie beim Methylformiat durch die sogenannte "α-Ester-Umlagerung" erklärt werden. Den benötigten Alkoxyradikal-Typ stellt unter anderem das $\text{HC(O)OCH(O}(\bullet)\text{)CH}_2\text{OC(O)H}$ -Radikal (**I**) der Abbildung 5.5 dar, das bei der EDF Oxidation entsteht. Die für dieses Radikal mögliche α-Ester-Umlagerung bildet ein Teilchen Ameisensäure (**IVa**) neben einem $\text{C(O}(\bullet)\text{)CH}_2\text{OC(O)H}$ Radikal (**V**). Es wird angenommen, daß dieses Radikal (**V**) durch Addition von O_2 und unter Spaltung von CO_2 ein $(\bullet)\text{CH}_2\text{OC(O)H}$ -Radikal (**VIII**) bildet. Das Radikal (**VIII**) entsteht auf direktem Weg aus der C-C-Bindungsspaltung des Radikals (**I**). Das Alkylradikal (**VIII**) bildet durch Addition mit O_2

und anschließender Reaktion mit NO ein Alkoxyradikal (**IX**). Dieses Alkoxyradikal (**IX**) ist mit dem Radikal (**V**) der Abbildung 5.3 aus der MF-Oxidation identisch und reagiert somit weiter mit O₂ und unter α -Ester-Umlagerung zu Ameisensäureanhydrid und Ameisensäure bzw. Kohlenmonoxid (siehe auch Abbildung 5.5). Aufgrund der gleichen Mengen an Ameisensäure und Kohlenmonoxid ist anzunehmen, daß im System mit NO_x der hauptsächliche Reaktionskanal für das HC(O)OCH(O(•))CH₂OC(O)H-Radikal (**I**) die C-C-Bindungsspaltung ist und daß die Reaktion mit O₂ bzw. die α -Ester-Umlagerung vernachlässigbar ist. Wird jedoch, wie im Fall des NO_x-freien Systems, eine höhere Ameisensäure- als Kohlenmonoxidausbeute gefunden, so ist davon auszugehen, daß das Radikal (**I**) neben der C-C-Spaltung auch eine α -Ester-Umlagerung eingeht.

Eine mögliche Erklärung des Unterschiedes zwischen NO_x-System und NO_x-freiem System bietet hier die Bildung des "angeregten Alkoxyradikals" im System mit NO. Im System mit NO wäre demnach die Spaltung der C-C-Bindung durch die Bildung eines "angeregten Alkoxyradikals" gegenüber der α -Ester-Umlagerung dominierend, während im System ohne NO_x der Energiegehalt des Alkoxyradikals (**I**) geringer ist und zu einem kleinen Teil eine α -Ester-Umlagerung stattfinden kann. In diesem speziellen Fall bedeutet dies auf der Grundlage der gebildeten Menge an Ameisensäure und Kohlenmonoxid im System ohne NO_x, daß im NO_x-freien System etwa 83 % der Alkoxyradikale (**I**) durch einen C-C-Bindungsbruch und 17 % durch eine α -Ester-Umlagerung weiterreagieren. Beim Alkoxyradikal (**IX**) steht der α -Ester-Umlagerung die Abstraktion eines H-Atoms durch die Reaktion mit O₂ gegenüber, die sich anhand der Produktverteilungen zu 37 % auf den Ameisensäure- und Kohlenmonoxidkanal und zu 63 % auf den Ameisensäureanhydridkanal aufteilen.

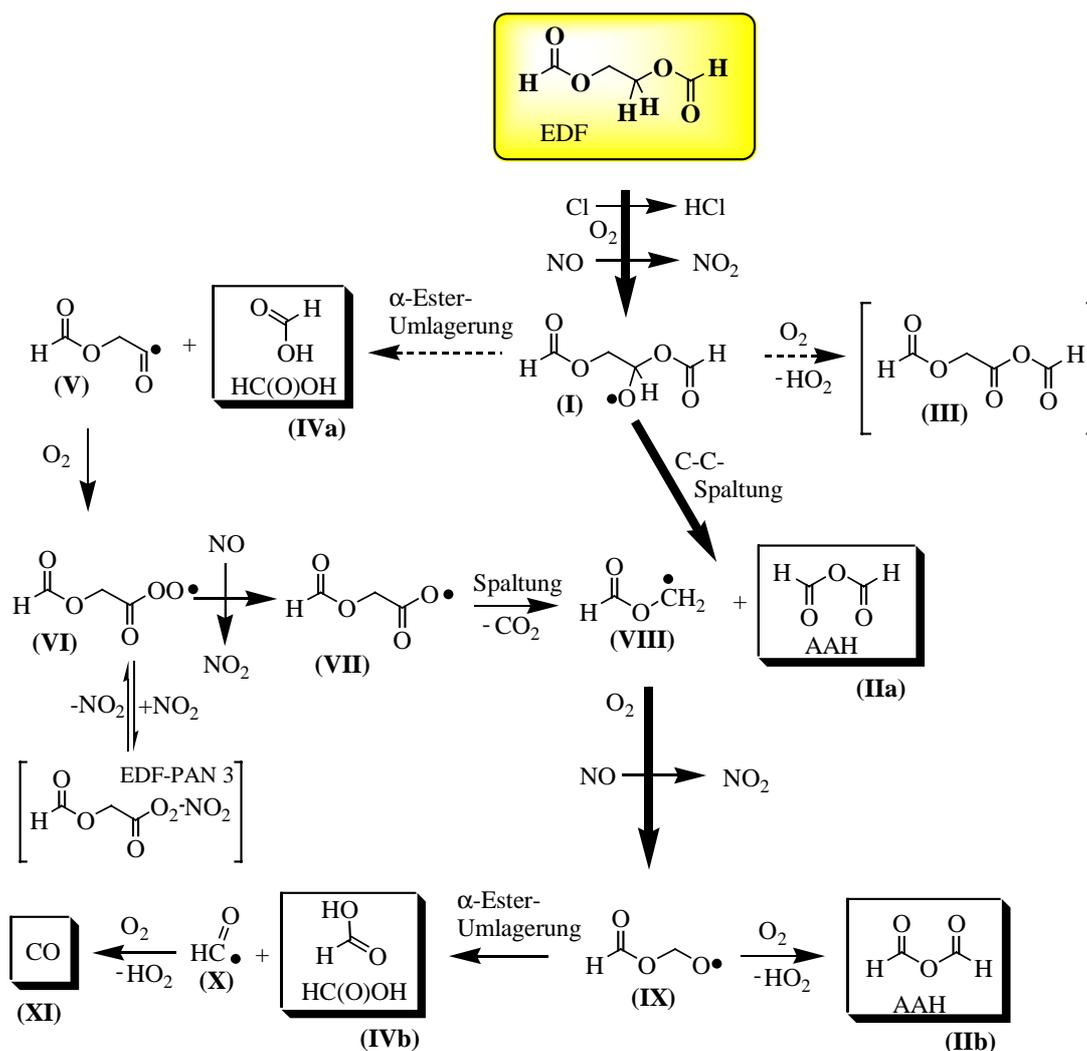


Abbildung 5.5: Cl-initiiertes Abbaumechanismus von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) in Gegenwart von NO zur Bildung von Ameisensäureanhydrid (AAH), Ameisensäure und Kohlenmonoxid. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, = hypothetische Verbindung.

Möglichkeiten zur Bildung von Peroxyformylnitrat (PAN-EDF) beim Cl-initiierten Abbau des Ethylen-1,2-diformiats (EDF)

Insgesamt drei Möglichkeiten sind denkbar, um im EDF/Cl/NO_x-System die Bildung von Verbindungen zu erklären, die dem Acetylperoxynitrat ähnlich sind. Die eine Möglichkeit ist die Bildung des EDF-PAN-1 über die Abstraktion eines Formiat-H-Atoms und die Addition von O₂ und NO₂ (siehe Abbildung 5.6). In Abwesenheit von NO₂ werden wahrscheinlich HC(O)OCH₂CH₂O(•)-Radikale nach Abspaltung von CO₂ gebildet, die mit O₂ oder unter C-C-Spaltung weiterreagieren können. Wie schon erwähnt, bieten die Restspektren dazu keine eindeutigen Hinweise. So wird keine Formaldehydbildung aus der C-C-Spaltung beobachtet

und auch für das in Abbildung 5.6 dargestellte 2-Oxoethylformiat (**IV**) zeigt sich im Referenzspektrum kein Hinweis, da keine C=O-Bande zu sehen ist.

Wie in Abbildung 5.6 dargestellt, könnte die Aldehydverbindung (**IV**) mit Cl-Atomen schnell weiterreagieren, was eine weitere Möglichkeit zur Bildung eines Formylperoxynitrates (EDF-PAN 2) darstellt. Während die Bildung von EDF-PAN 1 und EDF-PAN 2 jeweils durch den Angriff an ein Formiat-H-Atom entsteht, zeigt sich auch im anderen Reaktionskanal (siehe Abbildung 5.5) ein Weg zum als EDF-PAN 3 bezeichneten Formylperoxynitrat, das durch die Reaktion des Peroxyradikals (**VI**) mit NO_2 entstehen kann. Aufgrund des Hauptkanals mit einer C-C-Spaltung und dem Abbau von EDF in den Experimenten von maximal 30 % ist anzunehmen, daß die Formylperoxynitratbanden hauptsächlich durch das EDF-PAN 1 zustande kommen. Fraglich ist, wie genau die Abschätzung aus dem Absorptionsquerschnitt des Acetylperoxynitrates ist. Eine sichere Aussage zur entsprechenden Reaktion des EDF mit OH-Radikalen kann auch bei dieser Verbindung nicht gemacht werden.

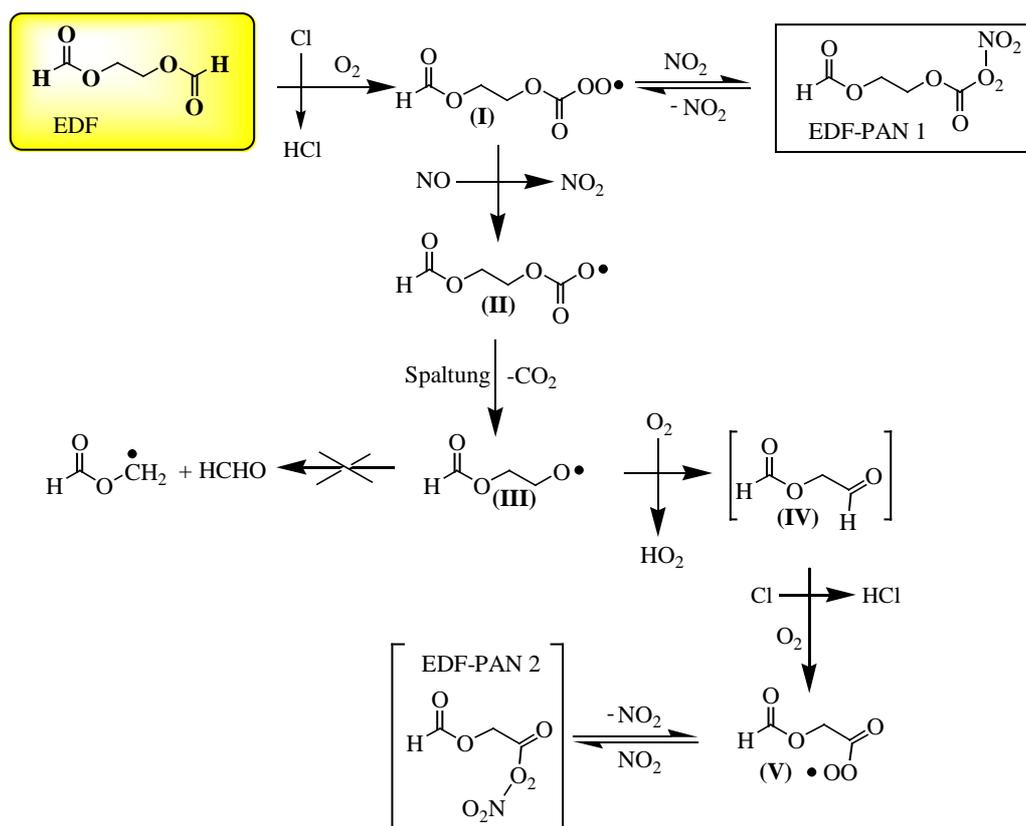


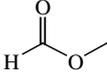
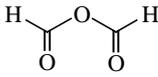
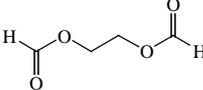
Abbildung 5.6: Cl-initiiertes Abbaumechanismus von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) in Gegenwart von NO_x mit Angriff am H-Atom der Formiatgruppe. = Ausgangsverbindung, = Nebenprodukt, () = hypothetische Verbindung.

5.4 OH-REAKTION VON 2-METHOXYETHYLFORMIAT (MEF)

5.4.1 Ergebnisse

Die Oxidation von 2-Methoxyethylformiat (MEF), dem zweiten Hauptprodukt aus der 1,2-Dimethoxyethanoxidation, wurde mit OH-Radikalen initiiert. Als Produkte werden Methylformiat (MF), Ameisensäureanhydrid, Ethylen-1,2-diformiat, Ameisensäure und Kohlenmonoxid gebildet. Die entsprechenden Ausbeuten bei An- und Abwesenheit von NO_x sind in der nachfolgenden Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Produktausbeuten in mol% der OH-initiierten Oxidation von 2-Methoxyethylformiat (MEF) für unterschiedliche Reaktionssysteme. Der relative Fehler, der sowohl den statistischen als auch den systematischen Fehler der Messung beinhaltet, ist mit einer Unsicherheit von 20% angegeben.

Produkt	Struktur	OH-Quelle	
		H_2O_2	MeONO/NO
Methylformiat (MF)		35±7	73±14
Ameisensäureanhydrid (AAH)		21±4	52±10
Ethylen-1,2-diformiat (EDF)		23±5	23±5
Ameisensäure		10±2	21±4
Kohlenmonoxid	/	15±3	23±5

Im Restspektrum C des NO_x -Systems in Abbildung 5.7 sind Absorptionen bei 1745 und 1175 cm^{-1} zu erkennen, die auf die Bildung eines weiteren bzw. mehrerer weiterer Produkte schließen lassen. Im Vergleich zum NO_x -System sinken im NO_x -freien System, außer beim Ethylen-1,2-diformiat, die Ausbeuten aller Produkte um etwa 50 %. Zusätzlich ist die Bildung von Methoxymethylhydroperoxid und Formaldehyd im Bereich der Nachweisgrenzen zu beobachten. Die Absorptionen des Restspektrums C in der Abbildung 5.8 bei 3450 cm^{-1} (in der Abbildung 5.8 nicht dargestellt) und in den Bereichen von 1740 bis 1850 sowie 1300 bis 1100 cm^{-1} weisen außerdem auf die Bildung von Verbindungen mit Hydroperoxid- oder Esterfunktion hin.

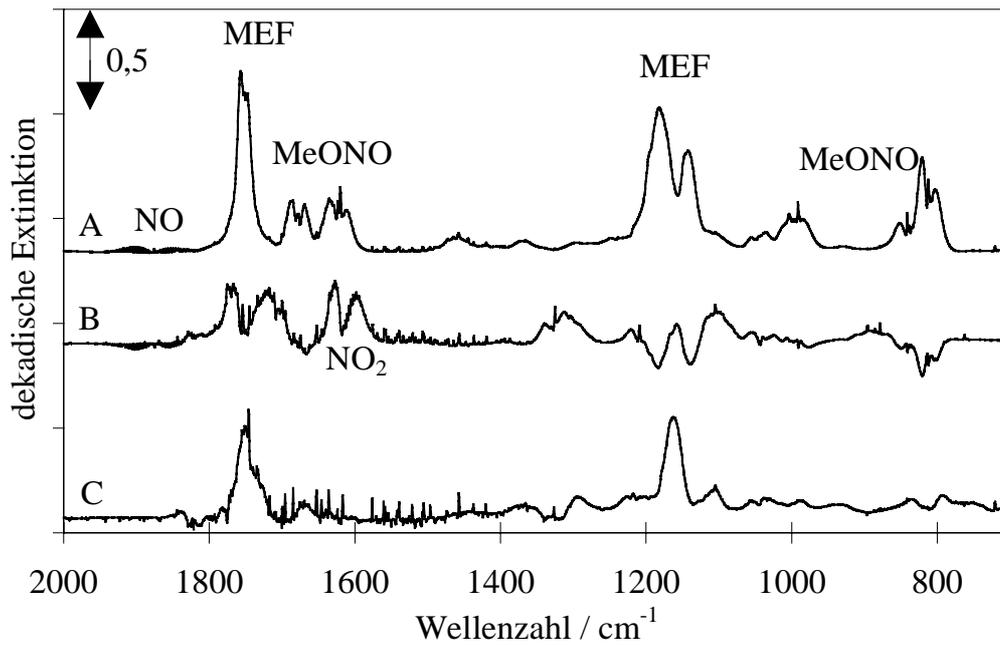


Abbildung 5.7: IR-Spektren für ein MEF/MeONO/NO_x-System. In dieser Abbildung ist A das Spektrum vor der Photolyse, B das Spektrum nach 20 min Photolyse abzüglich Spektrum A und C das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, multipliziert mit dem Faktor 5, um die Restabsorptionen deutlicher hervorzuheben.

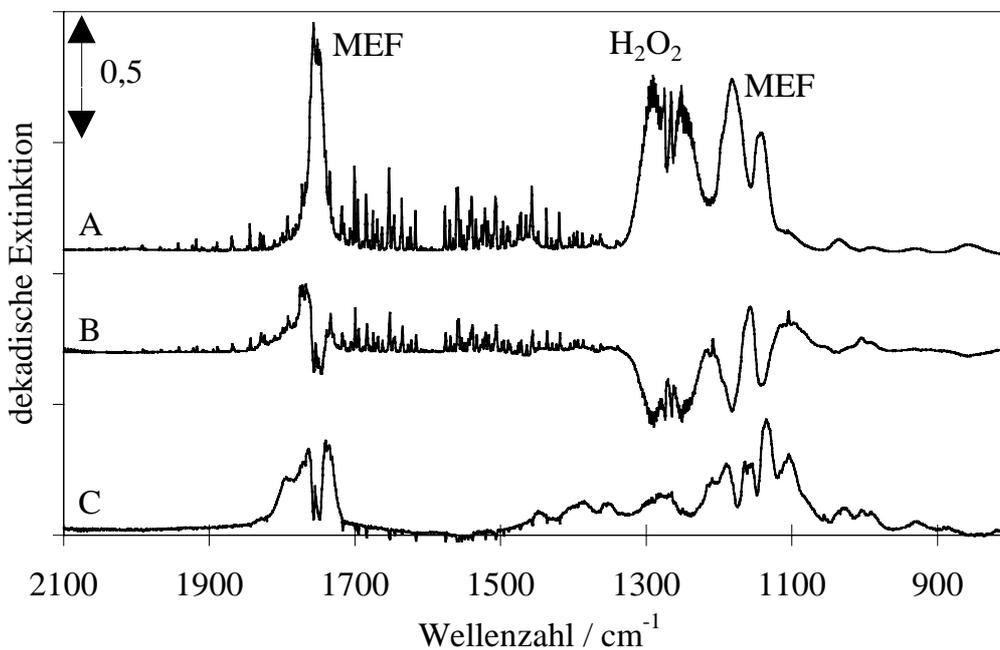


Abbildung 5.8: IR-Spektren für ein MEF/H₂O₂-System. In dieser Abbildung ist A das Spektrum vor der Photolyse, B das Spektrum nach 20 min Photolyse abzüglich Spektrum A und C das Restspektrum nach Abzug der Absorptionen aller bekannten Verbindungen, multipliziert mit dem Faktor 5, um die Restabsorptionen deutlicher hervorzuheben.

5.4.2 Diskussion

Bei der Reaktion von 2-Methoxyethylformiat (MEF) ergeben sich im Vergleich mit 1,2-Dimethoxyethan durch den Austausch einer Methoxygruppe im 1,2-Dimethoxyethan durch eine Formiatgruppe zwei Unterschiede. Zum einen wirkt sich die Formiatgruppe wie schon beim Ethylen-1,2-diformiat vermindern auf die Reaktivität von MEF aus, was schon beim Vergleich der k_{OH} -Werte deutlich wurde. Zum anderen ergeben sich durch die Aufhebung der Symmetrie des Moleküls 4 verschiedene Arten von H-Atomen, die durch Abstraktion mit OH-Radikalen reagieren können.

OH-initiiertes Abbaumechanismus von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Gegenwart von NO_x zur Bildung von Ethylen-1,2-diformiat

Die Bildung von Ethylen-1,2-diformiat verläuft analog der Bildung von MEF bei der Oxidation von 1,2-Dimethoxyethan und ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Durch Abstraktion eines H-Atoms an der Methylgruppe, Addition von O_2 und Reaktion mit NO entsteht ein Alkoxyradikal (I). Ethylen-1,2-diformiat wird schließlich durch dessen Reaktion mit O_2 gebildet. Ein C-O-Bindungsbruch kann ausgeschlossen werden, da er zu Formaldehyd führen würde, der in den IR-Spektren nicht nachweisbar ist.

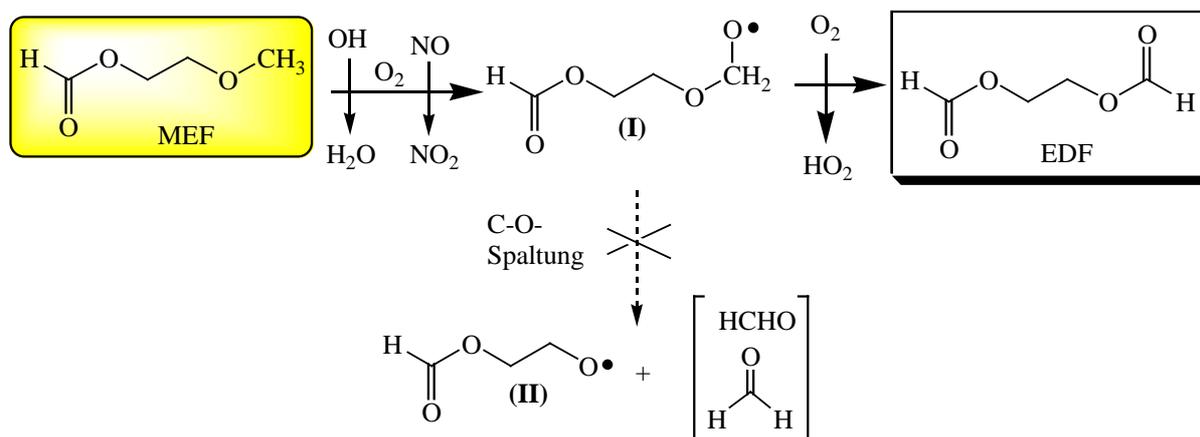


Abbildung 5.9: OH-initiiertes Abbaumechanismus von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Gegenwart von NO_x zur Bildung von Ethylen-1,2-diformiat (EDF). = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, [] = hypothetische Verbindung.

OH-initiiertes Abbaumechanismus von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Gegenwart von NO_x zur Bildung von Methylformiat, Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und Kohlenmonoxid

Die Abbildung 5.10a und die Abbildung 5.10b zeigen die Abbaumechanismen der OH-initiierten Oxidation von 2-Methoxyethylformiat (MEF), die zur Bildung von Methylformiat, Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und Kohlenmonoxid führen. Der Kanal a zeigt den Abbaumechanismus beim Angriff an die Methylengruppe benachbart zur Methoxygruppe ($\text{HC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) und der Kanal b zeigt den Abbaumechanismus beim Angriff an die Methylengruppe benachbart zur Formiatgruppe ($\text{HC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). Bei der Betrachtung der Bildungskanäle von Methylformiat und Ameisensäureanhydrid kann, den C-C-Bindungsbruch als Reaktionsschritt vorausgesetzt, primär nicht gesagt werden, welche der beiden im MEF vorhandenen Methylengruppen bevorzugt angegriffen werden. Die beiden Reaktionskanäle unterscheiden sich dadurch, daß der C-C-Bindungsbruch im Falle des Radikals (**Ia**) in Abbildung 5.10a direkt zu Methylformiat und einem Alkylradikal (**IIa**) führt, während das Radikal (**Ib**) in Abbildung 5.10b direkt Ameisensäureanhydrid und ein Methoxymethylradikal (**IIb**) bildet. Im Falle des $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\bullet)$ -Radikals (**IIIb**) ist die weitere Reaktion durch einen einzigen Kanal gegeben, in dem über die Addition von O₂ und die Reaktion mit NO ein $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}(\bullet)$ -Radikal (**IIIb**) entsteht, das wiederum durch Reaktion mit O₂ Methylformiat bildet. Das aus der Reaktion mit O₂ und NO gebildete Oxyradikal (**IIIa**) in Abbildung 5.10a entspricht wieder dem Radikal (**V**) der Abbildung 5.3 aus der Methylformiatoxidation und dem Radikal (**IX**) der Abbildung 5.5 aus der Ethylen-1,2-diformiatoxidation, dessen weitere Reaktionen Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und Kohlenmonoxid ergeben. Die noch nicht angesprochene α -Ester-Umlagerung des Alkylradikals (**Ib**) aus Abbildung 5.10b kann im NO_x-System aufgrund annähernd gleicher Ausbeuten an Kohlenmonoxid und Ameisensäure, wie beim Ethylen-1,2-diformiat, vernachlässigt werden. Vor dem Hintergrund der Produktverteilung und unter der Annahme, daß das Alkoxyradikal (**Ib**) wie das entsprechende Radikal der Ethylen-1,2-diformiatoxidation keine α -Ester-Umlagerung eingeht, kann abgeschätzt werden, zu welchem Prozentsatz die entsprechenden Abstraktionsreaktionen am MEF stattfinden. Dabei wird vorausgesetzt, daß das Alkoxyradikal (**IIIa**) der Abbildung 5.10a wie das $\text{HC(O)OCH}_2\text{O}(\bullet)$ -Radikal in der Abbildung 5.5 aus der Oxidation des Ethylen-1,2-diformiats im Verhältnis 3 : 2 die Reaktion O₂ zu α -Ester-Umlagerung eingeht. Davon ausgehend und aufgrund der Produktverteilung ergibt sich eine Abstraktion an der Methoxygruppe bzw. an der zur Formiatgruppe benachbarten

Methylengruppe von jeweils 25 % und an der zur Methoxygruppe benachbarten Methylengruppe von 50 %. Mit dem beschriebenen Mechanismus und der Produktausbeute von 96 ± 20 % C zeigt sich, daß die Reaktion des H-Atoms der Formiatgruppe mit OH-Radikalen vernachlässigbar klein wird.

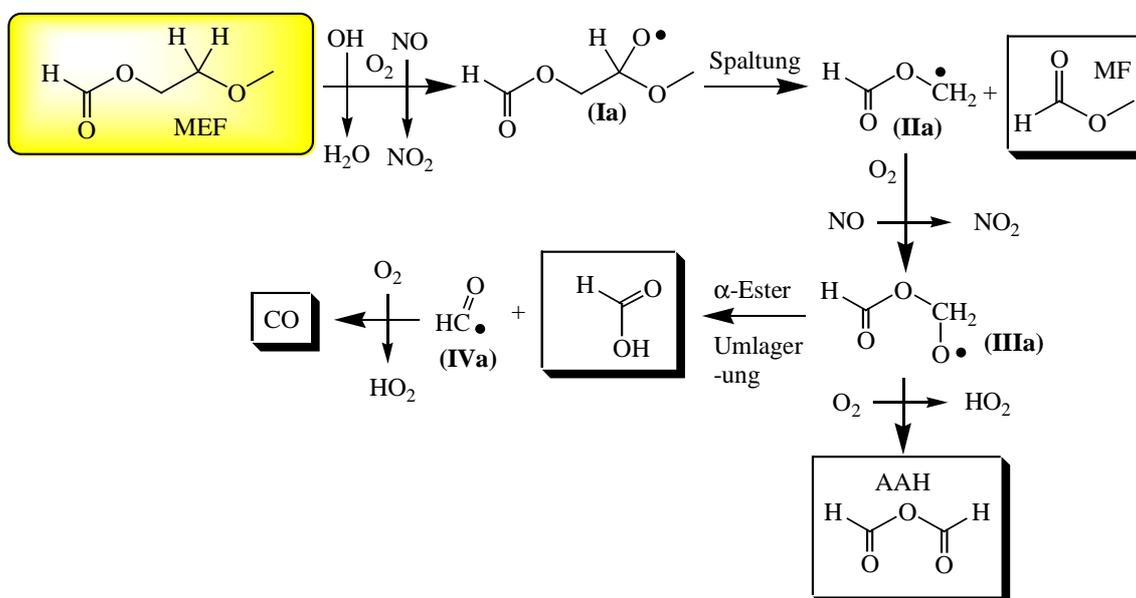


Abbildung 5.10a: Abbaumechanismus der OH-initiierten Oxidation von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Gegenwart von NO_x, der unter Angriff an die Methylengruppe benachbart zur Methoxygruppe zur Bildung von Methylformiat (MF), Ameisensäureanhydrid (AAH), Ameisensäure und Kohlenmonoxid führt. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, = hypothetische Verbindung.

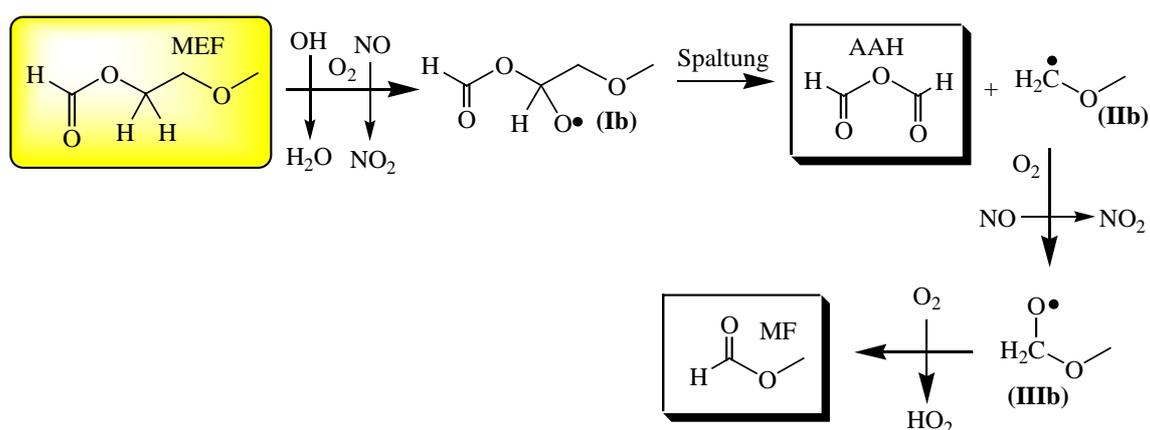


Abbildung 5.10b: Abbaumechanismus der OH-initiierten Oxidation von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Gegenwart von NO_x, der unter Angriff an die Methylengruppe benachbart zur Formiatgruppe zur Bildung von Methylformiat (MF), Ameisensäureanhydrid (AAH), Ameisensäure und Kohlenmonoxid führt. = Ausgangsverbindung, = Hauptprodukt, = hypothetische Verbindung

OH-initiiertes Abbaumechanismus von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Abwesenheit von NO_x

Die Oxidation von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Abwesenheit von NO_x bewirkt durch zusätzliche Reaktionskanäle der RO₂-Radikale eine Abnahme der Produktausbeuten. Wie bei der OH-initiierten Oxidation von 1,2-Dimethoxyethan ist die Ausbeute des Produktes, das durch die H-Atomabstraktion an der Methoxygruppe eingeleitet wird, von der An- bzw. Abwesenheit von NO_x unabhängig. Im Gegensatz dazu sinken die Ausbeuten der übrigen Produkte aus der MEF-Oxidation um etwa 50 %. Bei der 1,2-Dimethoxyethanoxidation wurde nur eine Verringerung der Methylformiatausbeute um 30 % beobachtet. Das Restspektrum C der Abbildung 5.8 zeigt Absorptionen im Bereich der C=O-Streckschwingung zwischen 1820 und 1700 cm⁻¹ und über den gesamten Bereich von 1450 bis 1000 cm⁻¹. Außerdem ist eine Bande bei 3450 cm⁻¹ im Bereich der O-H-Streckschwingung von Hydroperoxiden erkennbar (in der Abbildung 5.8 nicht dargestellt). Dieses Restspektrum stellt aufgrund der drei Angriffsmöglichkeiten und der hohen Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten im System ohne NO_x vermutlich eine Mischung aus verschiedenen Komponenten dar. In der Abbildung 5.11 sind 5 mögliche Reaktionen aufgeführt, die zur Bildung neuer Produkte führen können.

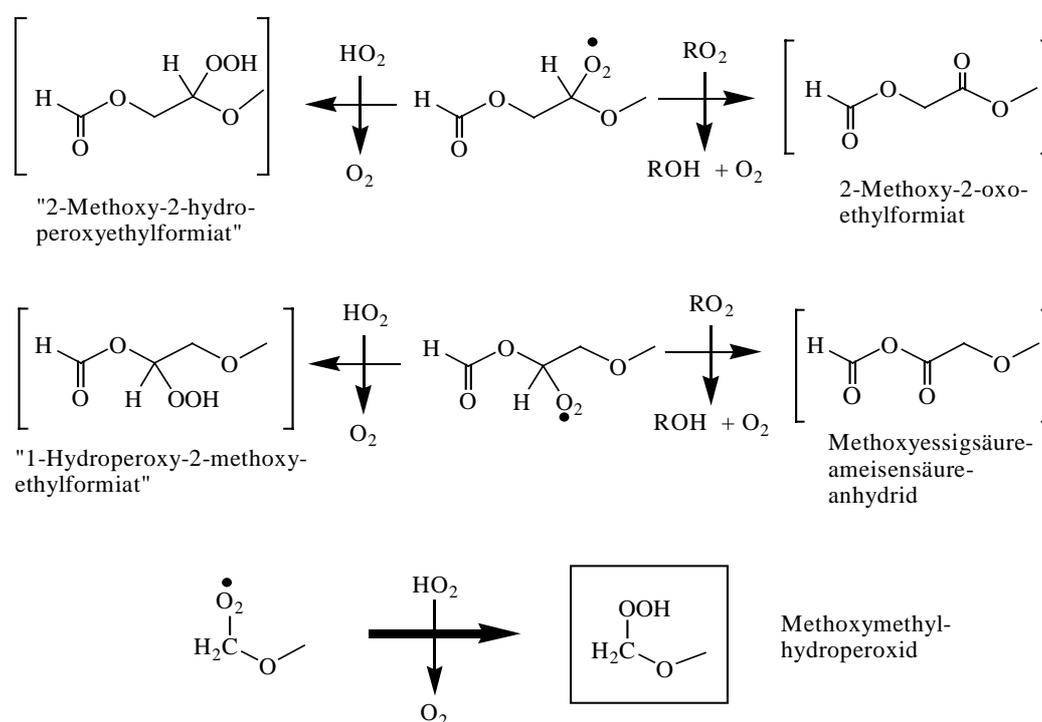


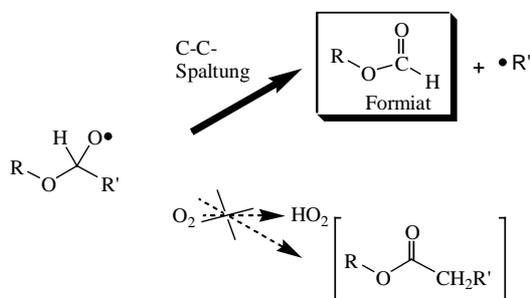
Abbildung 5.11: Reaktionen, die beim OH-initiierten Abbau von 2-Methoxyethylformiat (MEF) in Abwesenheit von NO_x zur Bildung zusätzlicher Produkte führen können. □ = Nebenprodukt, | | = hypothetische Verbindung

Die Reaktion des $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2(\bullet)$ -Radikals stellt dabei den Kanal dar, der zur Bildung von Methoxymethylhydroperoxid führt, welches als Produkt nachgewiesen werden konnte. Neben zwei weiteren Hydroperoxiden, durch Reaktion der Peroxyradikale mit HO_2 , besteht durch die Reaktion mit RO_2 -Radikalen die Möglichkeit, außer Alkoholen ein Acetat und ein gemischtes Anhydrid zu bilden. Unter der Annahme einer ähnlichen Ausbeute an Acetat bei der OH-initiierten Oxidation von 1,2-Dimethoxyethan in Abwesenheit von NO_x lässt sich jedoch für diese beiden Verbindungen eine maximale Ausbeute von nur 4 mol% abschätzen.

6 VERGLEICH DER UNTERSUCHTEN DIEHTER, ACETALE UND FORMIATE

Untersucht wurden die OH-initiierten Oxidationen der Ethylenglykoldiether 1,4-Dioxan (DOX) und 1,2-Dimethoxyethan (DMET) und die der Formaldehydacetale Diethoxymethan (DEM) und Di-*n*-butoxymethan (DNBM) sowie die des Alkoxyformiat 2-Methoxyethylformiat (MEF). Weiterhin wurde die Cl-initiierte Oxidation des symmetrischen Diformiat Ethylen-1,2-diformiat (EDF) und des einfachsten Formiat, Methylformiat (MF), untersucht. Die untersuchten Formiate treten als Produkte der OH-initiierten Oxidation von 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan auf.

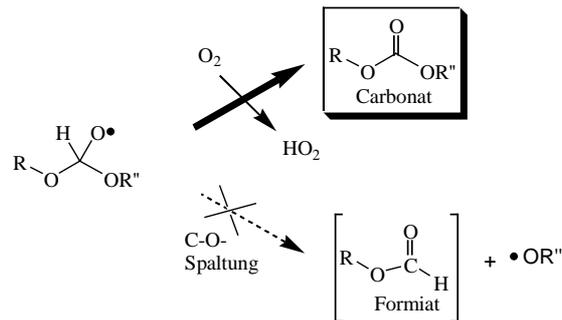
Die Reaktivität sinkt von den Ethylenglykolethern zu den Formaldehydacetalen zu den Formiaten. Bei den Formiaten besitzt das 2-Methoxyethylformiat durch die Methoxygruppe die größere Reaktivität, während Ethylen-1,2-diformiat und Methylformiat vergleichbar langsam reagieren. Aus der Betrachtung der OH-Geschwindigkeitskonstanten kann eine Abnahme der Reaktivität der Formiate im Vergleich zu den Ethern um den Faktor 10 bis 100 bestimmt werden. Die Untersuchungen am 1,2-Dimethoxyethan und dem Folgeprodukt 2-Methoxyethylformiat zeigen, daß der Austausch einer Methoxygruppe durch eine Formiatgruppe die benachbarten CH₂-Gruppen deaktiviert. Bei allen Verbindungsklassen wird die Reaktion mit OH-Radikalen bzw. Cl-Atomen durch eine Abstraktionsreaktion initialisiert, wobei der Angriff bevorzugt an einer α-ständigen CH₂R-Gruppe zum Ether-O-Atom stattfindet. Eine Ausnahme bildet die OCH₂O-Gruppe der Formaldehydacetale, deren Reaktivität sehr gering ist. Die für die Produktverteilungen entscheidende Reaktion vergleichbarer Alkoxyradikale ist ebenfalls bei allen Verbindungen gleich. So läßt sich eine Reihe aufstellen, nach der diese Radikale hauptsächlich weiterreagieren. Liegt ein Alkoxyradikal der Form **ROCH(O(•))R'** mit R' ≠ H bzw. OR'' vor, so reagiert dieses hauptsächlich durch die Spaltung der C-C-Bindung.



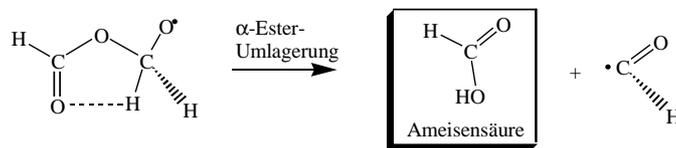
Dabei läßt sich die Zunahme der Spaltungstendenz der C-C-Bindung in folgende Spaltungsprodukte, die dem R' entsprechen, einteilen: -CH₃ < -CH₂R (R = Alkyl) < -CH₂OR ≤ -OC(O)H. Für den Fall, daß R = Alkyl und R' = Etherfunktion (-CH₂OR) sind, bildet sich

daraus immer ein Formiat als Hauptprodukt und im Fall, daß R = Formiatfunktion (HC(O)-) ist, entsteht daraus Ameisensäureanhydrid.

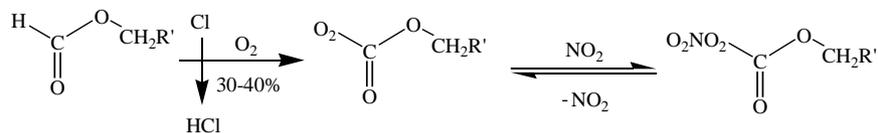
Ist R', wie im Fall der Formaldehydacetale, ein Alkoxyrest (-OR''), ist keine C-C-Bindung mehr vorhanden, die gespalten werden kann. Als Alternativen kann das Alkoxyradikal eine Spaltung der C-O-Bindung oder Reaktion mit O₂ zu HO₂ und einer Carbonylfunktion eingehen. Die Produktstudien zu den Formaldehydacetalen haben gezeigt, daß die Reaktion mit O₂ dominiert, was bei den entsprechenden Verbindungen zur Bildung von Carbonaten führt.



Die Formiate mit R = Formiatgruppe (HC(O)-) und R' = H zeigen, neben der Reaktion mit O₂ zu Ameisensäureanhydrid, die Bildung von Ameisensäure über eine α-Ester Umlagerung.



Die Untersuchung der Produktverteilungen des Cl-initiierten Abbaus von Methylformiat und Ethylen-1,2-diformiat zeigt die Bildung von Formylperoxynitrat, wie sie bei der Oxidation von Aldehyden in Gegenwart von NO₂ beobachtet werden.



Für diese beiden Verbindungen wurde unter anderem ein Anteil des Angriffs der Cl-Atome an das H-Atom der Formiatgruppe zu etwa 40 bzw. 30 % abgeschätzt. Bei den OH-initiierten Studien des 2-Methoxyethylformiates konnte eine solche Verbindung nicht beobachtet werden.

7 BEDEUTUNG FÜR DIE CHEMIE IN DER ATMOSPHERE

Die OH-Lebensdauern der untersuchten Diether, Acetale, Formiate und Carbonate lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Während die der Diether und Acetale im Bereich zwischen knapp zwei und viereinhalb Stunden liegen, sind die der Formiate und Carbonate in Größenordnungen von 7 h bis hin zu knapp 5 d zu finden. Zu einer regionalen Ozonbildung tragen folglich in erster Linie nur die Diether und Acetale bei, die schnell genug mit OH-Radikalen reagieren. Da aber, wie von Japar et al. [18] beschrieben, nicht nur die Geschwindigkeitskonstante, sondern gerade auch die Produkte wichtig sind, ergibt sich eine weitere Einteilung. In dieser Einteilung zeigt sich, daß die beiden untersuchten Ethylenglykoldiether 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan ebenfalls kaum zur Bildung von Photooxidantien beitragen. Der Grund dafür liegt in der Bildung stabiler Produkte. Dies sind im einzelnen beim 1,4-Dioxan die Bildung von Ethylen-1,2-diformiat und beim 1,2-Dimethoxyethan die Bildung von Methylformiat und 2-Methoxyethylformiat. Die Untersuchungen zu diesen beiden Verbindungen haben gezeigt, daß sie sehr langsam mit OH-Radikalen reagieren; ihr Abbau durch Radikale führt zu Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und Kohlenmonoxid. Daraus ergeben sich wiederum zwei wichtige Auswirkungen für die Atmosphäre. Einerseits können Ethylen-1,2-diformiat, Methylformiat und 2-Methoxyethylformiat wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit durch nasse Deposition schnell ausgewaschen werden, andererseits kann die geringere OH-Reaktivität unter trockenen Bedingungen zum Transport in ländliche Gebiete und der Abbau mit OH-Radikalen dort zur Erhöhung der Acidität in der Atmosphäre führen.

Im Gegensatz zu Aldehyden spielt die Bildung von Formylperoxynitraten, die bei den Untersuchungen zum Cl-initiierten Abbau von Methylformiat und Ethylen-1,2-diformiat in Gegenwart von NO_x gefunden wurden, in der Atmosphäre vermutlich keine Rolle, weil durch die Selektivität des OH-Radikals der Angriff an der Formiatgruppe, wie bei der OH-Oxidation des 2-Methoxyethylformiates beobachtet, wahrscheinlich vernachlässigbar ist.

Die Formaldehydacetale hingegen tragen zur Bildung von Photooxidantien bei. Zwar ist ihr Hauptprodukt ebenfalls ein Formiat (Alkoxyformiat), das um den Faktor 5 - 6 langsamer mit OH-Radikalen reagiert als die entsprechenden Acetale, als weitere Produkte werden aber Aldehyde gebildet. Dies sind im einzelnen Formaldehyd bei der Oxidation von Diethoxymethan und Propanal bei der Oxidation von Di-*n*-butoxymethan. Gerade die Bildung von Aldehyden erhöht die Bildung von Photooxidantien, da ihre Photolyse durch Sonnenlicht Radikale erzeugt. Bei der Oxidation von Diethoxymethan wird zusätzlich Acetaldehyd gebildet, der wie Propanal und in Gegenwart von NO_2 in der Atmosphäre Acetylperoxynitrat

bzw. Propionylperoxynitrat beim Propanal bildet. Diese können NO_x über weite Strecken transportieren und sind schädlich für die Gesundheit von Menschen und Tieren.

Um einen genauen Einfluß der einzelnen Verbindungen zum Beispiel auf die Ozonbildung in der Atmosphäre zu bestimmen, müssen die im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Abbau-mechanismen in Modelle eingebaut und für entsprechende Szenarien gerechnet werden. Hier muß dann abgeschätzt werden, ob der positive Einfluß beim Einsatz dieser Verbindungen als Lösemittel bzw. als Kraftstoffadditive nicht durch eine Erhöhung der Photooxidantienbildung in Emissionsgebieten, also hauptsächlich Städten, wieder revidiert wird.

Abschließend kann gesagt werden, daß der Einsatz sauerstoffhaltiger flüchtiger organischer Verbindungen als Kraftstoffadditive durch den entsprechenden Ersatz von Aromaten zu einer Reduzierung der Bildung von Ozon und weiterer Photooxidantien führt, da diese Verbindungen und ihre Produkte eine deutlich geringere Reaktivität als die Aromaten [64], zum Beispiel Toluol, aufweisen.

8 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden OH-initiierte Gasphasenoxidationen von ausgewählten Ethylenglykoldiethern und Formaldehydacetale in Gegenwart und Abwesenheit von NO_x durchgeführt. Im einzelnen wurden OH-Reaktionen der Ethylenglykoldiether 1,4-Dioxan (DOX) und 1,2-Dimethoxyethan (DMET), der Formaldehydacetale Diethoxymethan (DEM) und Di-*n*-butoxymethan (DNBM) sowie des Produktes der DMET-Oxidation, 2-Methoxyethylformiat (MEF), untersucht. Zusätzliche Studien zu einem weiteren Produkt der DMET-Oxidation, dem Methylformiat (MF), und dem Produkt aus der 1,4-Dioxan-Oxidation, dem Ethylen-1,2-diformiat (EDF), wurden aufgrund der zu langsamen Reaktion dieser Verbindung mit OH-Radikalen mit Cl-Atomen initiiert.

Kinetische Untersuchungen

Die OH-Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Ethylenglykoldiether und Acetale zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. Für die um den Faktor 10 bis 100 langsameren Produkte wurden die im nachfolgenden aufgeführten OH-Geschwindigkeitskonstanten in den Einheiten $\text{cm}^3 \text{Teilchen}^{-1} \text{s}^{-1}$ erstmals bestimmt: Ethylen-1,2-diformiat (EDF) mit $k_{\text{OH}+\text{EDF}} = (4,77 \pm 0,61) \cdot 10^{-13}$, 2-Methoxyethylformiat (MEF) mit $k_{\text{OH}+\text{MEF}} = (5,12 \pm 0,16) \cdot 10^{-12}$, Ethoxymethylformiat (EMF) mit $k_{\text{OH}+\text{EMF}} = (3,71 \pm 0,22) \cdot 10^{-12}$, *n*-Butoxymethylformiat (NBMF) mit $k_{\text{OH}+\text{NBMF}} = (8,00^{+0,81}_{-0,66}) \cdot 10^{-12}$, Diethylcarbonat (DEC) mit $k_{\text{OH}+\text{DEC}} = (1,79 \pm 0,10) \cdot 10^{-12}$ und Di-*n*-butylcarbonat (DNBM) mit $k_{\text{OH}+\text{DNBC}} = (7,07^{+1,51}_{-0,88}) \cdot 10^{-12}$. Zusätzlich wurde die Cl-Geschwindigkeitskonstante von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) mit einem Wert von $k_{\text{Cl}+\text{EDF}} = (3,39 \pm 0,13) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{Teilchen}^{-1} \text{s}^{-1}$ gemessen.

Produktuntersuchungen

Produktstudien zur OH-initiierten Oxidation von **1,4-Dioxan (DOX)** in Gegenwart von NO_x führen zur Bildung von 100 %C Ethylen-1,2-diformiat (EDF); in Abwesenheit von NO_x sinkt diese Ausbeute auf 55 %C. Die Absorptionen im Restspektrum lassen die Bildung eines δ -Oxo-Lactons sowie von Hydroperoxiden bzw. Alkoholen vermuten. Die OH-Studien zum Abbau von **1,2-Dimethoxyethan (DMET)** haben gezeigt, daß in Gegenwart von NO_x Methylformiat und 2-Methoxyethylformiat die einzigen Produkte mit jeweils 90 ± 9 %C und 15 ± 2 %C darstellen. Bei der Oxidation in Abwesenheit von NO_x sinkt die Methylformiat-Ausbeute auf 75 %C. Die 2-Methoxyethylformiat-Ausbeute bleibt weiterhin bei 15 %C. Zusätzlich werden 5 %C Methoxymethylhydroperoxid und ≤ 4 %C Methylmethoxyacetat sowie qualitative Mengen Formaldehyd und Methanol gebildet.

Die OH-initiierte Oxidation von **Diethoxymethan (DEM)** ergibt in Gegenwart von NO_x 45-50 %C Ethoxymethylformiat, 16 %C Formaldehyd, etwa 8 %C Diethylcarbonat und etwa 13 %C Acetaldehyd. In Ausbeuten kleiner 7 %C werden zudem Essigsäure, Ethylformiat und Ethoxymethylacetat gebildet. Zur Bildung von Acetaldehyd und Essigsäure wurde ein Mechanismus mit stabilisiertem 7-Ring-Übergangszustand und einer 1,6-H-Verschiebung vorgeschlagen, der die Spaltung der C-O-Bindung erklärt. Beim **Di-*n*-butoxymethan (DNBM)** liegt in Gegenwart von NO_x die Ausbeute der Hauptprodukte *n*-Butoxymethylformiat bei 50-60 %C und von Propanal bei etwa 25 %C. In kleinen Mengen werden außerdem Di-*n*-butylcarbonat mit ≤ 10 %C und *n*-Butylformiat sowie *n*-Butoxymethylbutyrat mit ≤ 3 %C gebildet. Die Gesamtausbeute von stabilen Nitraten liegt bei knapp 10 mol%, wobei etwa die Hälfte dem Propylnitrat zugeordnet wurde.

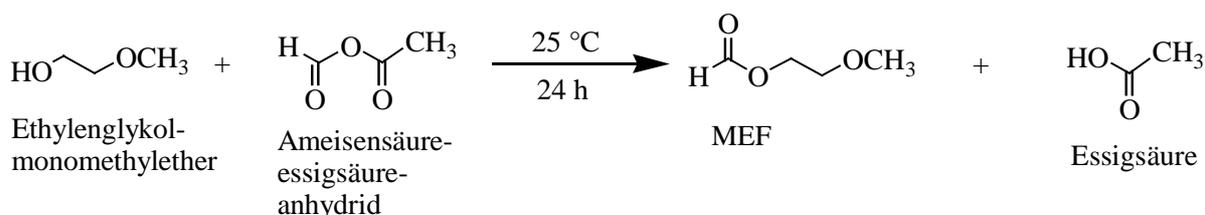
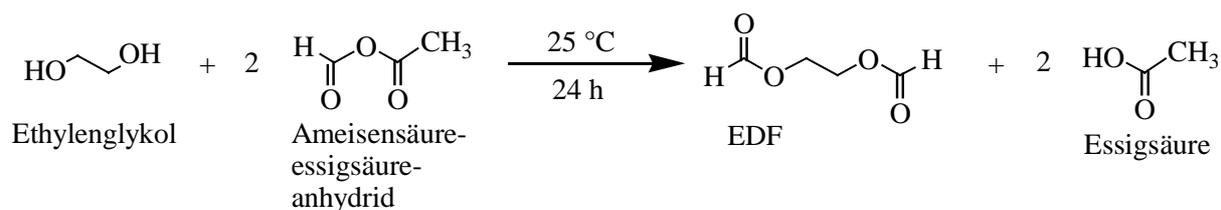
Die Cl-initiierten Oxidationen von **Methylformiat (MF)** und **Ethylen-1,2-diformiat (EDF)** ergeben als einzige Produkte Ameisensäureanhydrid, Ameisensäure und Kohlenmonoxid. Der Mechanismus einer α -Ester-Umlagerung erklärt dabei die beobachtete Bildung von Ameisensäure und Kohlenmonoxid. In Gegenwart von ausreichenden Mengen NO_2 werden Formylperoxynitrate gebildet. Bei der OH-initiierten Oxidation von **Methoxyethylformiat (MEF)** ist in Gegenwart von NO_x dagegen keine dem Formylperoxynitrat ähnliche Verbindung nachzuweisen. Als Produkte werden 37 %C Methylformiat, 26 %C Ameisensäureanhydrid, 23 %C Ethylen-1,2-diformiat, 5 %C Ameisensäure und 6 %C Kohlenmonoxid gebildet.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß bei der OH-initiierten Oxidation der Ethylen-glykoldiether 1,4-Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan Produkte gebildet werden, die weder durch Photolyse noch durch die Reaktion mit OH-Radikalen einen größeren Anteil an der Photooxidantienbildung in Nähe der Emissionsquelle haben. Der Beitrag dieser Produkte ist aufgrund ihrer hohen OH-Lebensdauern in erster Linie von den meteorologischen Bedingungen abhängig. Gerade durch die langsame Reaktion mit OH können sie bei günstigen Bedingungen über weite Strecken transportiert werden und in entlegenen Gebieten zur Acidität der Atmosphäre einen Beitrag leisten. Hingegen zeigen die Studien zu den Formaldehydacetalen Diethoxymethan und Di-*n*-butoxymethan, daß Seitenketten $\geq \text{C}_2$ durch die hauptsächlich beobachtete Spaltungsreaktion zur Bildung von Aldehyden führen, die schnell durch Photolyse und Reaktion mit OH weiterreagieren. Diese Verbindungen besitzen somit, durch ihre OH-Lebensdauer von < 7 h, ein gewisses Potential zur Erhöhung der Photooxidantien in Nähe der Emissionsquellen.

9 ANHANG

9.1 SYNTHESE VON ETHYLEN-1,2-DIFORMIAT UND 2-METHOXYETHYLFORMIAT

Die Synthesen von Ethylen-1,2-diformiat (EDF) und 2-Methoxyethylformiat (MEF) wurden nach einer allgemeinen Kochvorschrift zur Synthese von *tert.*-Amylmethylether durchgeführt [65].



In einem 250 ml Dreihalskolben wird unter Feuchtigkeitsausschluß 1 mol gemischtes Anhydrid durch Zusammengeben von 1 mol Essigsäureanhydrid und 1 mol Ameisensäure hergestellt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird während einer Rührzeit von 1 h unter 45 °C gehalten. Zur 1 molaren Lösung gemischten Anhydrids wird anschließend tropfenweise 0,25 mol Ethylen glykol (zur Darstellung von Ethylen-1,2-diformiat) bzw. 0,6 mol 2-Methoxyethanol (zur Darstellung von 2-Methoxyethylformiat) hinzugegeben, so daß die Temperatur nicht über 20 °C steigt. Die Lösungen werden anschließend für 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

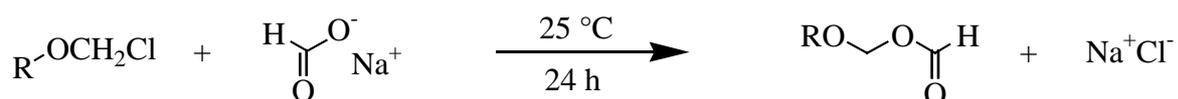
Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, das entsprechende Formiat mit Diethylether extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Destillation über eine Vigreuxkolonne und bei reduziertem Druck erhält man das jeweilige Formiat in einer Reinheit von ≥ 98 %GC.

Spektroskopische Daten zu Ethylen-1,2-diformiat: (IR (Gasphase): C=O 1754 cm⁻¹, C-H 2942 cm⁻¹, C-O 1162 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ=7,97 ppm (s, 2H, -OC(O)-H), δ=4,29 ppm (s, 4H, -CH₂-); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ=160,7 ppm (-OC(O)H), δ=61,6 ppm (-CH₂-).

Spektroskopische Daten zu 2-Methoxyethylformiat: (IR (Gasphase): C=O 1752 cm⁻¹, C-O (Formiat) 1181 cm⁻¹, C-O (Ether) 1141 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ=8,08 ppm (s, 1H, -OC(O)-H), δ=4,31 ppm (t, 2H, -CH₂OC(O)-H), δ=3,62 ppm (t, 2H, OCH₂CH₂OC(O)-H), δ=3,39 ppm (s, 3H, -OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ=160,98 ppm (-OC(O)H), δ=70,24 ppm (-CH₂OC(O)-H), δ=62,94 ppm (OCH₂CH₂OC(O)-H), δ=59,01 ppm (-OCH₃).

9.2 SYNTHESE DER ALKOXYMETHYLFORMIATE UND ALKOXYMETHYLESTER

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift zur Darstellung von Methoxymethylformiat von Pihlaja et al. [66] und Weeks et al. [67].

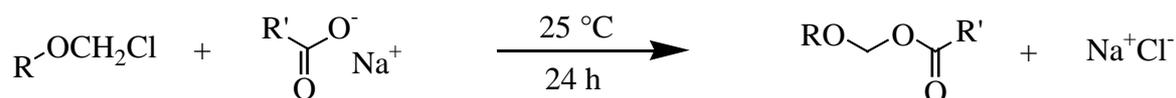


R = Ethyl Natriumformiat

EMF

R = *n*-Butyl Natriumformiat

NBMF



R = Ethyl R' = Methyl

EMA

R = *n*-Butyl R' = Propyl

NBMB

Zur Synthese der Alkoxyformiate Ethoxymethylformiat (EMF) und *n*-Butoxymethylformiat (NBMF) bzw. der Carbonsäurealkoxyester Ethoxymethylacetat (EMA) und *n*-Butoxymethylbutyrat (NBMB) werden im mol-Verhältnis 4 : 1 fein gemörsertes Natriumformiat bzw. Carbonsäurenatriumsalz vorgelegt und je nach gewünschtem Produkt Ethoxy- (für EMF bzw. EMA) oder *n*-Butoxymethylchlorid (für NBMF oder NBMB) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird so lange geschüttelt, bis die Wärmeentwicklung beendet ist. Durch Ausschütteln mit Diethylether, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Destillation bei reduziertem Druck wird das jeweilige Produkt separiert.

Die Darstellung des *n*-Butylchlorids erfolgt nach einer beschriebenen Synthese von Zupancic et al. [68]. Gleiche molare Mengen von *n*-Butanol und Paraformaldehyd werden in einen Dreihalskolben mit Magnetrührer gemischt. Die Mischung wird mit einem Eisbad gekühlt und so lange trockene HCl hindurchgeleitet, bis die Lösung klar ist. Die Temperatur in der Lösung soll dabei zwischen 15 und 20 °C liegen. Nach Beendigung der Reaktion wird die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Produkt über einer mit Braunschweigspiralen gefüllten Kolonne im Stickstoffstrom destilliert.

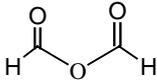
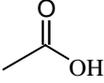
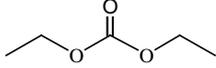
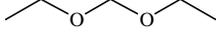
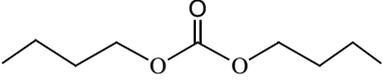
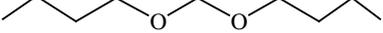
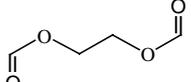
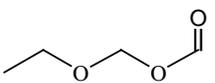
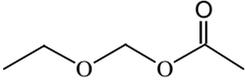
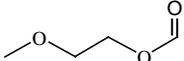
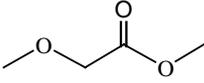
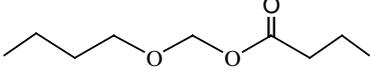
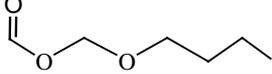
9.3 METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER ABSORPTIONSQUERSCHNITTE

Die Kalibration der Produkte und Edukte zur Bestimmung der Infrarot-Absorptionsquerschnitte bzw. integrierten Bandenstärken erfolgte, je nach Flüchtigkeit der Verbindung, in einer ebenfalls am Bruker IFS-88 angeschlossenen evakuierbaren Pyrexglaszelle mit 910 ml Volumen oder direkt in der 1080 l-Reaktionskammer durch Einspritzen von CHCl₃/Substanz-Lösungen. In der Pyrexglaszelle mit einer optischen Weglänge von 46 cm wurden die einzelnen Substanzen im Vakuum zugegeben und durch Messung des Dampfdrucks die Konzentrationen in der Gasphase bestimmt. Bei der Bestimmung in der 1080 l-Reaktionskammer wurde eine genau abgewogene Menge der schwerflüchtigen Substanz in CDCl₃ gelöst und über eine Spritze bis zu 1000 µl der Lösung im Vakuum, unter Stickstoffstrom, in die Reaktionskammer geleitet. Bei beiden Kalibrationsarten wurde darauf geachtet, daß die Absorptionen der zu vermessenden Substanzen nicht über 90 % hinausgingen.

9.4 REINHEIT UND HERKUNFT DER VERWENDETEN GASE UND CHEMIKALIEN

<u>Gase:</u>	<u>Reinheit (%):</u>	<u>Firma:</u>
Synthetische Luft	99,995	Messer Griesheim
Stickstoff (N ₂)	99,999	Messer Griesheim
Sauerstoff (O ₂)	99,995	Messer Griesheim
Stickstoffmonoxid (NO)	99,5	Messer Griesheim
Stickstoffdioxid (NO ₂)	98	Messer Griesheim
Chlor (Cl ₂)	99,8	Messer Griesheim
Ethan (C ₂ H ₆)	99,95	Messer Griesheim
Ethylen (C ₂ H ₄)	99,95	Messer Griesheim
Ethylchlorid (C ₂ H ₅ Cl)	99	Messer Griesheim
Propan (C ₃ H ₈)	99,95	Messer Griesheim
Propylen (C ₃ H ₆)	99,95	Messer Griesheim
Butan (C ₄ H ₁₀)	99,5	Messer Griesheim
 <u>Chemikalien:</u>		
1-Hexen	97	Aldrich
1,4-Dioxan	99+	Aldrich
1,2-Dimethoxyethan	99,9	Aldrich
Methylformiat	99	Aldrich
Diethoxymethan	99	Aldrich
Diethylcarbonat	99+	Aldrich
Ethylformiat	97	Aldrich
<i>n</i> -Butylformiat	97	Aldrich
Propanal	97	Aldrich
Methoxyessigsäuremethylester	99	Aldrich
<i>iso</i> -Propanol	99,5	Aldrich
Acetaldehyd	99,5	Fluka
Essigsäure	98	Fluka
Di- <i>n</i> -butoxymethan	99	Lambiotte & Cie
Di- <i>n</i> -butylcarbonat	98+	Lancaster

9.5 ABKÜRZUNGEN UND STRUKTUREN VERWENDETER VERBINDUNGEN

Abkürzung	Bedeutung	Struktur
AAH	A meisensäure an hydrid	
AcOH	Essigsäure	
CO	Kohlenmonoxid	CO
DEC	D iethylcarbonat	
DEM	D iethoxymethan	
DMET	1,2- D imethoxyethan	
DOX	1,4- D ioxan	
DNBC	D i- <i>n</i> -butylcarbonat	
DNBM	D i- <i>n</i> -butoxymethan	
EDF	Ethylen-1,2- d iformiat	
EMF	Ethoxymethylformiat	
EMA	Ethoxymethylacetat	
HCHO	Formaldehyd	HC(O)H
HC(O)OH	Ameisensäure	HC(O)OH
MEF	2- M ethoxyethylformiat	
MeONO	Methylnitrit	CH ₃ ONO
MF	M ethylformiat	
MMA	M ethylmethoxyacetat	
NBMB	<i>n</i> - B utoxymethylbutyrat	
NBMF	<i>n</i> - B utoxymethylformiat	

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Lodge, J. P., Jr.
Selections of the Smoke of London, Two Prophecies
Maxwell Reprint Co. Elmsfor, New York (1996)
- [2] Haagen-Smith, A. J. and Fox, M. M.
Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog
Ind. Eng. Chem. **44**, 1342 (1952)
- [3] Umweltbundesamt (Hrsg.)
Daten zur Umwelt, Der Zustand der Umwelt in Deutschland, Ausgabe 1997
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin (1997)
- [4] National Research Council (Hrsg.)
Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution
National Academy Press, Washington D.C. (1991)
- [5] Pankow, J. F., Thomson, N. R., Johnson, R. L., Baehr, A. L., Zogorski, J. S.
The Urban Atmosphere as a Non-Point Source for the Transport of MTBE and Other Volatile Organic Compounds (VOCs) to Shallow Groundwater
Environ. Sci. Technol. **31**, 2821-2828 (1997)
- [6] Dolislager, L. J.
The Effect of California's Wintertime Oxygenated Fuels Program on Ambient Carbon Monoxide Concentrations
J. Air & Waste Manage. Assoc. **47**, 775-783 (1997)
- [7] Kirchstetter, T. W., Singer, B. C., Harley, R. A., Kendall, G. R., Traverse, M.
Impact of California's Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 1. Mass Emission Rates
Environ. Sci. Technol. **33**, 318-328 (1999)
- [8] Newman, A.
MTBE Detected in Survey of Urban Groundwater
Environ. Sci. Technol. **29**, 305 A (1995)
- [9] Cooney, C. M.
California Struggles with Presence of MTBE in Public Drinking Water Wells
Environ. Sci. Technol. **31**, 269 A (1997)
- [10] Schwartz, D. A.
MTBE Health Assessment may Loosen California's Drinking Water Standard
Environ. Sci. Technol. **33**, 60-61 A (1999)
- [11] Morse, P. M.
Producers Brace for MTBE Phaseout
Chem. Eng. News **77**, 26-27, April 12 (1999)

- [12] Woolfenden, E.
Monitoring VOCs in Air Using Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-Capillary GC Analysis: Summary of Data and Practical Guidelines
J. Air & Waste Manage. Assoc. **47**, 20-36 (1997)
- [13] Grosjean, E., Grosjean, D., Gunawardena, R., Rasmussen, R. A.
Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl *tert*-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996-April 1997
Environ. Sci. Technol. **32**, 736-742 (1998)
- [14] Vainiotalo, S., Peltonen, Y., Pfäffli, P.
MTBE Concentrations in Ambient Air in the Vicinity of Service Stations
Atmos. Environ. **32**, 3503-3509 (1998)
- [15] Browning, E.
Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents, 2nd Edition
Elsevier Publishing Company, New York 722-727 (1965)
- [16] Lambiotte & Cie S. A.
The Use of Lambiotte Acetals in Diesel Fuels
Interne Forschungsergebnisse, Lambiotte, Brüssel (1999)
- [17] Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.
Atmospheric Chemistry and Physics
John Wiley & Sons, New York (1998)
- [18] Japar, S. M., Wallington, T. J., Rudy, S. J., Chang, T. Y.
Ozone-Forming Potential of a Series of Oxygenated Compounds
Environ. Sci. Technol. **25**, 415-420 (1991)
- [19] Sehested, J., Møgelberg, T., Wallington, T. J., Kaiser, E. W., Nielsen, O. J.
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
J. Phys. Chem. **100**, 17218-17225 (1996)
- [20] Eberhard, J., Müller, C., Stocker, D. W., Kerr, J. A.
The Photo-Oxidation of Diethyl Ether in Smog Chamber Experiments Simulating Tropospheric Conditions: Product Studies and Proposed Mechanism
Int. J. Chem. Kinet. **25**, 639-649 (1993)
- [21] Wallington, T. J., Andino, J. M., Potts, A. R., Rudy, S. J., Siegl, W. O.
Atmospheric Chemistry of Automotive Fuel Additives: Diisopropyl Ether
Environ. Sci. Technol. **27**, 98-104 (1993)
- [22] Japar, S. M., Wallington, T. J., Richert, J. F. O., Ball, J. C.
The Atmospheric Chemistry of Oxygenated Fuel Additives: *t*-Butyl Alcohol, Dimethyl Ether, and Methyl *t*-Butyl Ether
Int. J. Chem. Kinet. **22**, 1257-1269 (1990)

- [23] Tuazon, E. C., Carter, W. P. L., Aschmann, S. M., Atkinson, R.
Products of the Gas-Phase Reaction of Methyl *tert*-Butyl Ether with the OH Radical in the Presence of NO_x
Int. J. Chem. Kinet. **23**, 1003-1015 (1991)
- [24] Smith, D. F., Kleindienst, T. E., Hugen, E. E., McIver, C. D., Bufalini, J. J.
Kinetics and Mechanism of the Atmospheric Oxidation of Ethyl *Tertiary* Butyl Ether
Int. J. Chem. Kinet. **24**, 199-215 (1992)
- [25] Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T. J., Kurylo, M. J.
The Gas Phase Reactivity of Aliphatic Polyethers towards OH Radicals: Measurements and Predictions
Int. J. Chem. Kinet. **21**, 1173-1180 (1989)
- [26] Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T. J., Kurylo, M. J.
Flash Photolysis Resonance Fluorescence Investigation of the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with Cyclic Ethers
J. Phys. Chem. **94**, 1881-1883 (1990)
- [27] Stemmler, K., Kinnison, D. J., Kerr, J. A.
Room Temperature Rate Coefficients for the Reactions of OH Radicals with Some Monoethylene Glycol Monoalkyl Ethers
J. Phys. Chem. **100**, 2114-2116 (1996)
- [28] Porter, E., Wenger, J., Treacy, J., Sidebottom, H., Mellouki, A., Téton, S., Le Bras, G.
Kinetic Studies on the Reactions of Hydroxyl Radicals with Diethers and Hydroxyethers
J. Phys. Chem. A **101**, 5770-5775 (1997)
- [29] Platz, J., Sehested, J., Møgelberg, T., Nielsen, O. J., Wallington, T. J.
Atmospheric Chemistry of 1,4-Dioxane (Laboratory Studies)
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 2855-2863 (1997)
- [30] Wallington, T. J., Hurley, M. D., Ball, J. C., Straccia, A. M., Platz, J., Christensen, L. K., Sehested, J., Nielsen, O. J.
Atmospheric Chemistry of Dimethoxymethane (CH₃OCH₂OCH₃): Kinetics and Mechanism of its Reaction with OH Radicals and Fate of the Alkoxy Radicals CH₃OCHO(•)OCH₃ and CH₃OCH₂OCH₂O(•)
J. Phys. Chem. A **101**, 5302-5308 (1997)
- [31] Wenger, J., Porter, E., Collins, E., Treacy, J., Sidebottom, H.
Mechanisms for the Chlorine Atom Initiated Oxidation of Dimethoxymethane and 1,2-Dimethoxyethane in the Presence of NO_x
Chemos. **38**, 1197-1204 (1999)

- [32] Becker, K. H., Dinis, C., Geiger, H., Wiesen, P.
Kinetics of the Reaction of OH with Di-*n*-butoxymethane (DBM) in the Range
298-710 K
Chem. Phys. Lett. **300**, 460-464 (1999)
- [33] Thüner, L. P., Barnes, I., Maurer, T., Sauer, C. G., Becker, K. H.
Kinetic Study of the Reaction of OH with a Series of Acetals at 298 ± 4 K
Int. J. Chem. Kinet. **31**, 797-803 (1999)
- [34] Geiger, H. and Becker, K. H.
Degradation Mechanisms of Dimethoxymethane and Dimethoxyethane in the Presence
of NO_x
Atmos. Environ. **33**, 2883-2891 (1999)
- [35] Geiger, H., Maurer T., Becker, K. H.
OH-Initiated Degradation Mechanism of 1,4-Dioxane in the Presence of NO_x
Chem. Phys. Lett. **314**, 465-471 (1999)
- [36] Barnes, I., Becker, K. H., Mihalopoulos, N.
An FTIR Product Study of the Photooxidation on Dimethyl Disulfide
J. Atmos. Chem. **18**, 267-289 (1994)
- [37] Barnes, I., Becker, K. H., Zhu, T.
Near UV Absorption Spectra and Photolysis Products of Difunctional Organic Nitrates:
Possible Importance as NO_x Reservoirs
J. Atmos. Chem. **17**, 353-373 (1993)
- [38] Barnes, I., Becker, K. H., Zhu, T.,
Near UV Absorption Spectra and Photolysis Products of Difunctional Organic Nitrates:
Possible Importance as NO_x Reservoirs
J. Atmos. Chem. **17**, 353-373 (1993)
- [39] Becker, K. H. (Hrsg.)
The European Photoreactor EUPHORE
Final Report of the EC-Project, Contract EV5V-CT92-0059, Wuppertal, Deutschland
(1996)
- [40] Atkinson, R.
Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with
Organic Compounds under Atmospheric Conditions
Chem. Rev. **86**, 69-201 (1980)
- [41] Atkinson, R.
Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds
J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph No. 2 (1994)

- [42] Kwok, E. S. C. and Atkinson, R.
Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship: An Update
Atmos. Environ. **29**, 1685-1695 (1995)
- [43] Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T. J., Kurylo, M. J.
Kinetic Measurements of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Hydroxy Ethers, Hydroxy Ketones, and Keto Ethers
J. Phys. Chem. **93**, 7838-7840 (1989)
- [44] Becker, K. H., Freitas Dinis, C. M., Geiger, H., Wiesen, P.
The Reactions of OH Radicals with Di-*i*-propoxymethane and Di-*sec*-butoxymethane: Kinetic Measurements and Structure Activity relationships
Phys. Chem. Chem. Phys **1**, 4721-4726 (1999)
- [45] Shi, J., Wallington, T. J., Kaiser, E. W.
FTIR Product Study of the Cl-Initiated Oxidation of C₂H₅Cl: Reactions of the Alkoxy Radical CH₃CHClO
J. Phys. Chem. **97**, 6184-6192 (1993)
- [46] Le Calvé, S., Le Bras, G., Mellouki, A.
Temperature Dependence for the Rate Coefficients of the Reactions of the OH Radical with a Series of Formates
J. Phys. Chem. A **101**, 5489-5493 (1997)
- [47] Notario, A., Le Bras, G., Mellouki, A.
Absolute Rate Constants for the Reactions of Cl Atoms with a Series of Esters
J. Phys. Chem. A **102**, 3112-3117 (1998)
- [48] Stemmler, K., Mengon, W., Kerr, J. A.
OH Radical Initiated Photooxidation of 2-Ethoxyethanol under Laboratory Conditions Related to the Troposphere: Product Studies and Proposed Mechanism
Environ. Sci. Technol. **30**, 3385-3391 (1996)
- [49] Le Bras, G. (Hrsg.)
Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere **3**, Chemical Processes in Atmospheric Oxidation
Springer Verlag Berlin ISBN 3-540-60998-9 (1997)
- [50] Bilde, M., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Wallington, T. J., Hurley, M. D., Kaiser, E. W.
FT-IR Product Studies of the Cl-Initiated Oxidation of CH₃Cl in the Presence of NO
J. Phys. Chem. A **103**, 3963-3968 (1999)
- [51] Rowlay, D. M., Lightfoot, P. D., Lesclaux, R., Wallington, T. J.
UV Absorption Spectrum and Self-Reaction of Cyclohexylperoxy Radicals
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87**, 3221-3226 (1991)

- [52] Villenave, E. and Lesclaux, R.
Kinetics of the Cross Reactions of CH_3O_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ Radicals with Selected Peroxy Radicals
J. Phys. Chem. **100**, 14372-14382 (1996)
- [53] Wallington, T. J., Hurley, M. D., Ball, J. C., Jankin, M. E.
FTIR Produkt Study of the Reaction of $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$
Chem. Phys. Lett. **211**, 41-47 (1993)
- [54] Atkinson, R.
Gas Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes
J. Phys. Chem. Ref. Data **26**, 215-290 (1997)
- [55] Atkinson, R., Aschmann, S. A., Carter, W. P. L., Winer, A. M., Pitts, J. N., Jr.
Alkyl Nitrate Formation from the NO_x -Air Photooxidations of C_2 - C_8 n-Alkanes
J. Phys. Chem **86**, 4563-4569 (1982)
- [56] Wallington, T. J. and Japar, S. M.
Atmospheric Chemistry of Diethyl Ether and Ethyl *tert*-Butyl Ether
Environ. Sci. Technol. **25**, 410-415 (1991)
- [57] Wirtz, K.
Kinetische Untersuchungen von Bildung und Reaktionen organischer Nitrate bei der Oxidation von reaktiven Kohlenwasserstoffen
Dissertation, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1991)
- [58] Tuazon, E. C., Aschmann, S. M., Atkinson, R., Carter, W. P. L.
The Reactions of Selected Acetates with the OH Radical in the Presence of NO: Novel Rearrangement of Alkoxy Radicals of Structure $\text{RC}(\text{O})\text{OCH}(\text{O}')\text{R}'$
J. Phys. Chem. A **102**, 2316-2321 (1998)
- [59] Kirchner, F. und Becker, K. H.
Kinetische Untersuchungen an Peroxynitrat und Peroxy-Radikalen
Bericht **29**, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1994)
- [60] Tsalkani, N. and Toupance, G.
Infrared Absorptivities and Integrated Band Intensities for Gaseous Peroxyacetyl Nitrate (PAN)
Atmos. Environ. **23**, 1849-1854 (1988)
- [61] Olah, G. A., Vankar, Y. D., Arvanaghi, M., Sommer, J.
Ameisensäureanhydrid
Angew. Chem. **91**, 649 (1979)

- [62] Tyndall, G. S., Wallington, T. J., Potts, A. R.
Product Study of the Reaction of Cl Atoms with HC(O)OH
Chem. Phys. Lett. **186**, 149-153 (1991)
- [63] Wallington, T. J., Andino, J. M., Ball, J. C., Japar, S. M.
Fourier Transform Infrared Studies of the Reaction of Cl Atoms with PAN, PPN,
CH₃OOH, HC(O)OH, CH₃COCH₃ and CH₃COC₂H₅ at 295 ± 2 K
J. Atmos. Chem. **10**, 301-313 (1990)
- [64] Klotz, B. und Becker, K. H.
Mechanistische Untersuchungen zur atmosphärischen Oxidation aromatischer
Kohlenwasserstoffe
Bericht **48**, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1998)
- [65] Stevens, W. and Van Es, A.
Mixed Carboxylic Acid Anhydrides
Recueil **83**, 1287-1298 (1964)
- [66] Pihlaja, K. and Lampi, A.
¹³C NMR Chemical Shifts - a Conformational Probe for 1-Alkoxyalkyl Esters
Acta Chemica Scandinavica B **40**, 196-199 (1986)
- [67] Weeks, D. P. and Field, F. H.
Chemical Ionization Mass Spectrometry. XI. Reactions of Methoxymethyl Formate and
Methoxymethyl Acetate with Methane and Isobutane
J. Am. Chem. Soc. **92**, 1600-1605 (1970)
- [68] Zupancic, B. G. and Sopic, M.
Preparation of Alkoxyethyl and Alkoxyethoxymethyl Derivatives of Acylanilines
Using Polyethylene Glycols as Phase Transfer Catalyst
Synthesis 942-944 (1982)