

**Untersuchungen zum atmosphärenchemischen Verhalten
von Formaldehydacetalen R-OCH₂O-R:
Kinetische Untersuchungen, Produktanalysen
und Ozonbildung**

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
(Dr. rer. nat.)
im Fachbereich Chemie
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von

Lars Peter Thüner

aus Velbert

im Februar 2000

Meinen Eltern,

für ihre uneingeschränkte Unterstützung und ihr Vertrauen in mich.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Februar 2000 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 **Prof. Dr. K. H. Becker** danke ich für die Überlassung des Themas, die freundliche Unterstützung und Förderung bei der Anfertigung der Arbeit.

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

Bei Herrn **Dr. I. Barnes** bedanke ich mich für uneingeschränktes Interesse, konstruktiv-kritische Anmerkungen und ständige Diskussionsbereitschaft.

Dem **Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD)** danke ich für die Finanzierung meines zweijährigen Spanienaufenthalts.

Herrn **Dr. K. Wirtz** danke ich für eine Zeit höchster „Diskussionsdichte“, für sein ständiges Interesse und seine freundliche Unterstützung meiner Arbeit am EUPHORE.

Quiero darles las gracias a todos **los compañeros del CEAM** por su ayuda con los problemas técnicos y su colaboración científica. Muchas gracias por la agradable atmósfera que me brindaron, en la que nunca me sentí desplazado.

Weiterhin danke ich all denen, die durch Diskussionen, Kommentare und Korrekturlesen zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt **T. Maurer** für teilweise kontroverse, aber immer konstruktive Diskussionen – nicht nur über 10 Jahre, sondern zeitweilig auch über 2000 km hinweg.

Abstract

Acetals R-OCH₂O-R are a special class of oxygenated hydrocarbons with two oxygen atoms in their carbon chain. The OCH₂O-group with two ether moieties bonded to the same carbon atom gives this family of compounds a chemical behaviour different from that of di-ethers.

The variation of the alkyl side chain length of the acetals gives rise to a wide span of different physical properties (boiling point, vapour pressure, solubility in water or fuel blends) which allows these compounds to be used both as solvents and as oxygenated additives to fuel. A widespread use of acetals will result in increasing emissions into the atmosphere. Little information is currently available about the gas phase reaction of this hydrocarbon family.

This work presents investigations on the gas phase chemistry of several different acetals R-OCH₂O-R made both in the large-volume outdoor photoreactor EUPHORE (V = 200 m³) in Valencia, Spain and in a laboratory reaction vessel (V = 1080 l) in Wuppertal, Germany.

The OH rate constant measurements have been made with two different OH sources and several reference compounds. One set of experiments was performed with the photolysis of HONO producing OH radicals. A second set was made under smog conditions which means only in a hydrocarbon mixture without any "artificial" OH source.

As expected, the results have been independent of the OH source and the values received are (in units of 10⁻¹¹ cm³ molec⁻¹ s⁻¹): di-*n*-propoxy methane 2.62±0.42; di-*iso*-propoxy methane 3.87±0.40; di-*n*-butoxy methane 3.47±0.18; di-*iso*-butoxy methane 3.70±0.72; di-*sec*-butoxy methane 4.95±0.51. The rate constants of the acetals are, compared to those of corresponding ethers and alcohols, relatively high. This can not only be caused by electronic effects but needs other accelerating effects, which might be a co-ordination of the OH radical at the acetal molecule.

Product studies have been made for the reactions of OH with six acetals R-OCH₂O-R (R = C₂-C₄) and show the same reaction tendencies for all the compounds. In general it can be concluded that:

- the main degradation pathway is initiated by OH attack at the α-C-atom of the side chain.
- the radical R-OCH₂O-C(O·)HR', produced by this attack, mainly reacts by decomposing with C-C bond cleavage between α- and β-C-carbon atom leading to an alkoxy methyl ester and an alkoxy radical. The reaction with oxygen which leads to H abstraction, normal for alkanes, has minor importance.

- the bond cleavage selectively occurs between the α -C-atom and the “biggest” moiety (C_2H_5 easier than CH_3 easier than H) corresponding to the elimination of the most stable radical, which further oxidation forms an aldehyde or ketone.
- the OH attack at the central acetal moiety of the molecule takes place with a small percentage. The $R-OC(O\cdot)HO-R$ radical formed by this reaction reacts to form the carbonate $R-OC(O)O-R$.
- the decomposition by C-O bond cleavage does not occur.

Comparison-experiments on the ozone formation of the acetals were performed in the EUPHORE chamber. It seems that, in general, the acetals are quite “inactive” and although they have high OH rate constants they do not produce much HO_x radicals in the experimental reaction system. The more reactive behaviour observed for diethoxy methane and di-*iso*-propoxy methane seems to be caused by the formation of formaldehyde as their main product and its photolysis.

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Sauerstoffhaltige Verbindungen	2
1.3	Stand des Wissens	3
1.4	Ziel der Arbeit	4
2	EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	6
2.1	Der Europäische Photoreaktor EUPHORE	6
2.1.1	Aufbau	6
2.1.2	Nachweisverfahren	8
1.1.3	Durchführung der Experimente	12
1.1.4	HONO als OH-Quelle bei Produktanalysen	12
1.1.5	Auswertung	14
1.2	Beschreibung des 1080 I-Reaktors in Wuppertal	17
1.2.1	Durchführung der Experimente	19
1.2.2	Referenzspektren	19
1.3	Durchführung der Kinetik-Experimente	20
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	23
3.1	Kinetische Untersuchungen an Acetalen	23
3.1.1	OH-Kinetik von di- <i>n</i> -Propoxymethan	23
3.1.2	OH-Kinetik von di- <i>iso</i> -Propoxymethan	24
3.1.3	OH-Kinetik von di- <i>n</i> -Butoxymethan	25
3.1.4	OH-Kinetik von di- <i>iso</i> -Butoxymethan	26
3.1.5	OH-Kinetik von di- <i>sek</i> -Butoxymethan	27
3.1.6	Zusammenfassung der Kinetikdaten	28
3.1.7	Diskussion der Kinetikdaten	29

3.2	Mechanistische Untersuchungen an Acetalen	37
3.2.1	Allgemeiner Abbaumechanismus der Acetale R-OCH ₂ O-R.....	37
3.2.2	Mechanismus des OH-Radikal-initiierten Diethoxymethan-Abbaus	44
3.2.3	Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di- <i>iso</i> -Propoxymethan-Abbaus	52
3.2.4	Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di- <i>n</i> -Propoxymethan-Abbaus.....	58
3.2.5	Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di- <i>sek</i> -Butoxymethan-Abbaus	65
3.2.6	Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di- <i>iso</i> -Butoxymethan-Abbaus	72
3.2.7	Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di- <i>n</i> -Butoxymethan-Abbaus.....	78
3.2.8	Zusammenfassung der Abbaumechanismen der OH-Radikal-initiierten Oxidation von Acetalen	85
3.3	Ozonbildung von Acetalen bei Bestrahlung in Gegenwart von NO _x	89
3.3.1	Allgemeine Mechanismen der Ozonbildung	89
3.3.2	Simultanmessung mit Diethoxymethan und di- <i>n</i> -Butoxymethan.....	91
3.3.3	Vergleich der Ozonbildung weiterer Acetale.....	94
3.3.4	Diskussion der Ozonbildungstendenzen	96
4	ATMOSPHERISCHE RELEVANZ DER ERZIELTEN ERGEBNISSE	99
5	ZUSAMMENFASSUNG	100
6	ANHANG.....	102
6.1	Synthesen	102
6.1.1	Synthese von salpetriger Säure HONO.....	102
6.1.2	Allgemeine Synthese der Carbonsäure-(alkoxymethyl)-ester R-OCH ₂ O-C(O)R'	103
6.1.3	Charakterisierung der Syntheseprodukte	104
6.2	Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien	109
7	LITERATURVERZEICHNIS	110

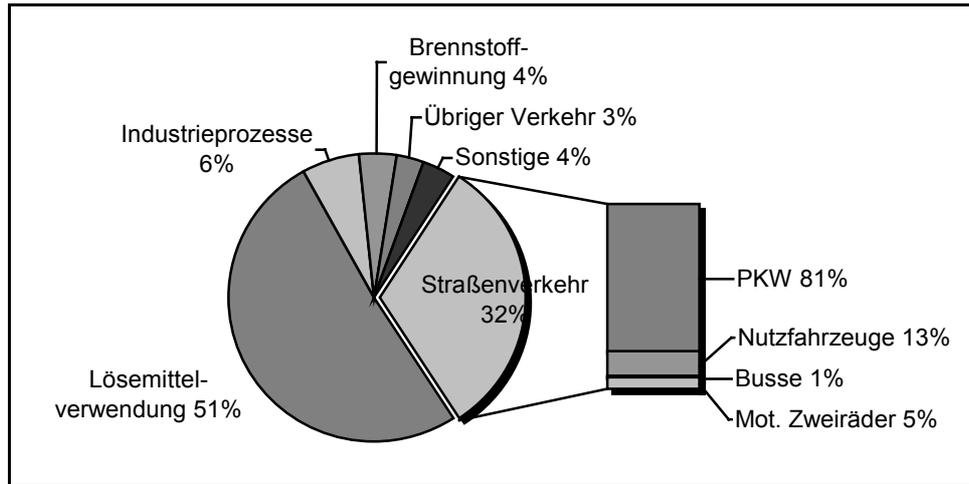
1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Zu Beginn dieses Jahrhunderts waren von den Spurengasen, die in der Erdatmosphäre vorhandenen sind, lediglich etwa zwei Dutzend bekannt. Bis heute hat sich die Zahl auf mehrere tausend vergrößert. So vielfältig wie die Zahl dieser sogenannten VOCs, flüchtiger organischer Verbindungen (volatile organic compounds), sind auch die Emissionsquellen, die sowohl biogener als auch anthropogener Art sein können. Den Quellen stehen andererseits Verlustprozesse unterschiedlicher Art gegenüber, die die Kohlenwasserstoffe teilweise wieder aus der Atmosphäre entfernen. So gibt es physikalische Prozesse, wie trockene oder nasse Deposition, und chemische Prozesse, bei denen die Verbindungen oxidativ abgebaut werden – theoretisch bis hin zu Kohlendioxid und Wasser. Die Art des Abbaus hängt von der Struktur der Verbindungen und von den meteorologischen Verhältnissen ab. Einige Substanzen werden allein schon durch Sonnenlicht photolysiert (z. B. Aldehyde), andere durch Oxidation abgebaut, die durch Reaktion mit Ozon (O_3), Hydroxyl- ($OH\cdot$) oder Nitratradikalen ($NO_3\cdot$) oder Chloratomen ($Cl\cdot$) initiiert wird. Aus dem Zusammenwirken der verschiedenen Verlustprozesse ergibt sich die atmosphärische Lebensdauer einer Substanz, die bestimmt, wie weit sich Substanzen von ihren Quellen ausbreiten und in der Atmosphäre verteilen können.

Im Bereich von Städten bestimmen die anthropogenen Emissionen die Konzentrationen der VOC und anderer Spurengasen in der Troposphäre. Hohe Konzentrationen von reaktiven, flüchtigen Kohlenwasserstoffen in Verbindung mit Stickoxiden ($NO+NO_2$) können dabei bei passender Wetterlage (starke Sonneneinstrahlung, Inversionswetterlagen) zur Bildung von bodennahem Ozon, dem sog. Sommersmog, führen.

Den Hauptanteil an anthropogenen Emissionen machen die Verwendung von Lösemitteln und der Kraftfahrzeugverkehr aus (Abbildung 1.1.a). Nach einer Studie des Umweltbundesamtes stammen von den in Deutschland 1994 emittierten anthropogenen VOCs etwa 50 % aus der Verwendung von Lösemitteln und 30 % aus dem Kraftfahrzeugverkehr [Umweltbundesamt, 1997]. Neben seinem großen Anteil an den Emissionen von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (NMVOC) ist der Straßenverkehr auch gleichzeitig die Hauptquelle der anthropogenen Stickoxidemissionen.

Abbildung 1.1.a: Quellen anthropogener Kohlenwasserstoffemissionen 1994.

Quelle: Umweltbundesamt [Umweltbundesamt, 1997].

1.2 Sauerstoffhaltige Verbindungen

Neue Benzinsorten sollen helfen, die Emissionen an flüchtigen Kohlenwasserstoffen und auch an Stickoxiden zu senken. Dabei handelt es sich um sogenannte reformulierte Benzinmischungen, denen sauerstoffhaltige Verbindungen wie z. B. Alkohole, Ester, Ether oder organische Carbonate als Additive zugesetzt werden [Little, 1994]. Besondere Beachtung finden dabei die Alkohole Ethanol und Methanol und die Ether Methyl-*tert*-butylether und *tert*-Amylmethylether, die auf Grund ihrer hohen Oktanzahl und guten Verfügbarkeit besonders geeignet sind.

Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung von Alkoholen und Ethern als Additive im Benzin die VOC-Emissionen und Verdampfungsverluste um etwa 10 % und die Emission von Kohlenmonoxid um etwa 20 % senken kann. Die hohen Oktanzahlen der sauerstoffhaltigen Verbindungen (O-VOC) erlauben, sie als Ersatz für Aromaten zu benutzen, die für eine hohe Oktanzahl des Benzins mitverantwortlich sind [Stump *et al.*, 1990, 1994; Gorse *et al.*, 1991; Hochhauser *et al.*, 1991; Knepper *et al.*, 1993; Hoekman, 1992]. Dies wirkt sich in zweierlei Hinsicht positiv aus, denn zum einen läßt sich so der Anteil der teilweise giftigen Aromaten (z. B. Benzol) verringern, zum anderen tragen Aromaten besonders stark zur Ozonbildung bei und sauerstoffhaltige Verbindungen eher weniger [Japar *et al.*, 1991; Derwent *et al.*, 1996, 1998]. Ein besonderer Vorteil ist, daß sich diese Verbindungen als Benzinzusatz verwenden lassen, ohne daß Änderungen an den Fahrzeugmotoren notwendig sind [Concawe, 1995]. Der Nachteil bei der Verwendung dieser sauerstoffhaltigen Additive ist, daß bei ihrer Oxidation zusätzliche Aldehyde entstehen können [Reuter *et al.*, 1992].

Bereits weit verbreitet als sauerstoffhaltiger Benzinzusatz, sowohl in Europa als auch in den USA, ist Methyl-*tert*-butylether (MTBE), was dem Benzin zu etwa 10 Vol% zugesetzt

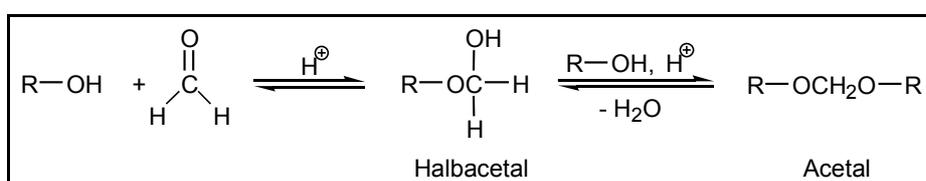
wird. Der Einsatz dieser Verbindung wird mittlerweile stark diskutiert [Morse, 1999], da sie zwar einerseits die Abgasemissionen aus Kraftfahrzeugen reduziert, sie aber andererseits in der Luft [Vainiotalo et al., 1998; Grosjean et al., 1998; Woolfenden, 1997] und im Grundwasser [Newman, 1995; Cooney, 1997; Schwartz, 1999; Hartley et al., 1999] nachgewiesen werden konnte, was Anlaß zu besonders großer Kritik gibt. Die im Vergleich zu anderen Benzinbestandteilen hohe Wasserlöslichkeit bewirkt, daß MTBE, das mit Benzin aus undichten Vorratstanks austritt [Cooney, 1999], leicht durch das Erdreich bis ins Grundwasser transportiert werden kann. Ungeachtet der Vorteile, die der Einsatz von MTBE für die Luftqualität gebracht hat, darf daher zum Beispiel in Kalifornien ab 2003 kein Ottokraftstoff mehr verkauft werden, der MTBE enthält [Erdöl Erdgas Kohle, 1999].

Sollte die Verwendung von MTBE in großem Maße reduziert, trotzdem aber weiterhin sauerstoffhaltige Verbindungen als Benzinadditive verwendet werden, wirft dies die Frage nach einem Ersatzstoff auf. Eine denkbare Alternative wäre der Einsatz von Acetalen. Einige Acetale sind bereits auf ihre Einsatzmöglichkeit als Dieseladditive untersucht worden [Dodge u. Naegeli, 1994; Lambiotte, 1999]. So gibt es Überlegungen, in einem Versuch di-*n*-Butoxymethan als Dieseladditiv für Busse zu testen [Wiesen, 1999].

Kommt es zu einer verstärkten Verwendung von Acetalen, sei es als Kraftstoffadditive oder als Lösemittel, so ist auch mit einer erhöhten Freisetzung dieser in die Atmosphäre zu rechnen. Daher ist es wichtig, die atmosphärischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen, um ihren möglichen Einfluß auf den Spurengashaushalt und die Bildung von Photooxidantien zu ermitteln.

1.3 Stand des Wissens

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen handelt es sich um symmetrische Acetale des Formaldehyds der allgemeinen Form R-OCH₂O-R. Diese spezielle Gruppe sauerstoffhaltiger Verbindungen unterscheidet sich von Diethern R-O(CH₂)_xO-R (x ≥ 2) dadurch, daß die beiden Alkoxyreste (R-O-) an ein gemeinsames Kohlenstoffatom gebunden sind. Acetale sind Produkte der Alkohololyse von Aldehyden oder Ketonen, wobei es sich bei den hier untersuchten Verbindungen ausschließlich um Formaldehydacetale, also Produkte der Formaldehydalkoholyse, handelt. Darstellen lassen sich diese Acetale aus dem Alkohol R-OH und Formaldehyd HCHO in einer säurekatalysierten Reaktion:



Im Gegensatz zu Ethern können Acetale (säurekatalysiert) hydrolysieren und zerfallen dabei in Umkehr ihrer Bildung in Alkohol und Aldehyd.

Entsprechend ihrer Darstellung werden diese Verbindungen als Formaldehyd-dialkylacetale oder Alkylale, z. B. mit $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ als Formaldehyd-di-*iso*-propylacetal bzw. Isopropylal, bezeichnet. Ebenfalls möglich ist die Bezeichnung als Dialkoxymethan, also di-*iso*-Propoxymethan. Letztere Benennung wird in dieser Arbeit verwendet, da sie kurz ist und trotzdem die Struktur anschaulich wiedergibt.

Über das atmosphärenchemische Verhalten von Acetalen ist bislang wenig bekannt. Nur eine begrenzte Anzahl von Untersuchungen zu einzelnen Verbindungen dieser Substanzklasse ist verfügbar. So gibt es neben einigen Kinetikuntersuchungen [Wenger *et al.*, 1999; Becker *et al.* 1999a/b; Wallington *et al.*, 1997; Porter *et al.*, 1997] nur wenig Informationen zum Reaktionsmechanismus [Wallington *et al.*, 1997; Geiger u. Becker, 1999]. Zwar stehen mehr Informationen über Ether [u. a. Stemmler *et al.*, 1997; Aschmann u. Atkinson, 1999] und Ester [u. a. Tuazon *et al.* 1998; Wyatt *et al.*, 1999; Le Calvé *et al.*, 1997a/b/c] zur Verfügung, aber diese lassen sich nicht uneingeschränkt auf Acetale übertragen. Acetale zeigen ein spezielles Verhalten, was z. B. daran zu erkennen ist, daß sich die SAR-Methode von Atkinson [Kwok u. Atkinson, 1995] zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten auf die Verbindungen nicht ohne weiteres anwenden läßt [Porter *et al.*, 1997; Becker *et al.*, 1999a/b]. Außerdem unterscheiden sich Ether und Acetale im Verhalten der Acetalfunktion $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ im Vergleich zur Etherfunktion $\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}$ gegenüber der Reaktion mit OH-Radikalen, so daß spezielle Untersuchungen zu dieser Verbindungsgruppe notwendig sind, um ihre atmosphärenchemischen Eigenschaften bestimmen zu können.

1.4 Ziel der Arbeit

Acetale sind eine Klasse von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, die sich relativ einfach und kostengünstig herstellen lassen. Durch Variation der Seitenkette kann man Verbindungen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften herstellen, so daß sie in einem weiten Bereich als Lösemittel oder Treibstoffadditive eingesetzt werden können. Demgegenüber sind nur wenige Informationen über das atmosphärenchemische Verhalten dieser Substanzklasse verfügbar. Diese Kenntnisse sind notwendig, wenn die Verbindungen verstärkt Verwendung finden sollen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden am Europäischen Photoreaktor (EUPHORE) in Valencia/Spainien und in Wuppertal Untersuchungen zu OH-Kinetik, Abbaumechanismen und Ozonbildung an verschiedenen Acetalen durchgeführt, um das Verhalten dieser Verbindungen unter atmosphärischen Bedingungen besser beschreiben zu können.

Folgende sechs symmetrische, nichtcyclische Acetale $R-OCH_2O-R$ wurden untersucht: $R = CH_2CH_3$ (Diethoxymethan), $R = CH(CH_3)_2$ (di-*iso*-Propoxymethan), $R = (CH_2)_2CH_3$ (di-*n*-Propoxymethan), $R = CH(CH_3)CH_2CH_3$ (di-*sek*-Butoxymethan), $R = CH_2CH(CH_3)_2$ (di-*iso*-Butoxymethan), $R = (CH_2)_3CH_3$ (di-*n*-Butoxymethan).

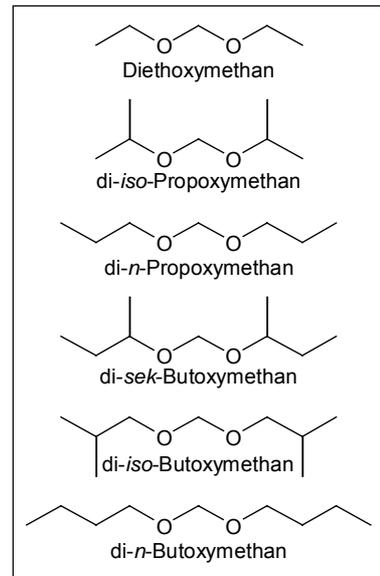
Die OH-Geschwindigkeitskonstanten aller sechs Acetale wurden in Relativmessungen bestimmt. Dabei wurden die vier Geschwindigkeitskonstanten für di-*n*- und di-*iso*-Propoxy-, di-*iso*- und di-*sek*-Butoxymethan auf diese Weise erstmals untersucht.

Produktstudien wurden unter atmosphärennahen

Bedingungen im Europäischen Photoreaktor EUPHORE an allen sechs Acetalen, zusätzliche Untersuchungen unter Laborbedingungen im Wuppertaler 1080 I-Photolysereaktor durchgeführt (außer Diethoxymethan und di-*n*-Butoxymethan, die unter diesen Bedingungen bereits untersucht wurden [Maurer, 1999]).

Es wurden Experimente zur Ozonbildung dieser Acetale in Gegenwart von Stickoxiden und Sonnenlicht gemacht und die unterschiedliche Ozonbildung der einzelnen Acetale miteinander verglichen. Die Hauptprodukte der Acetal-Abbaureaktionen wurden synthetisiert. Von diesen Verbindungen wurden Gasphasen-FTIR-Spektren aufgenommen und die FTIR-Absorptionsquerschnitte bestimmt.

Die auf diese Weise gewonnenen Informationen sollen helfen, das Verhalten der Acetale in der Atmosphäre zu beschreiben. Zudem sollen durch den Vergleich der teilweise an sechs unterschiedlichen Acetalen gewonnenen Informationen allgemeine Aussagen zum Verhalten dieser Substanzklasse gemacht werden. Dies soll ermöglichen, die Informationen auf unbekannte Acetale zu übertragen und deren Verhalten in der Gasphase vorauszusagen.



2 Experimentelle Bedingungen

Das Gasphasenverhalten der Acetale wurde in zwei verschiedenen Reaktionskammern untersucht. So wurden Experimente sowohl im Außenlicht-Photoreaktor EUPHORE als auch in einem großvolumigen Laborreaktor in Wuppertal durchgeführt.

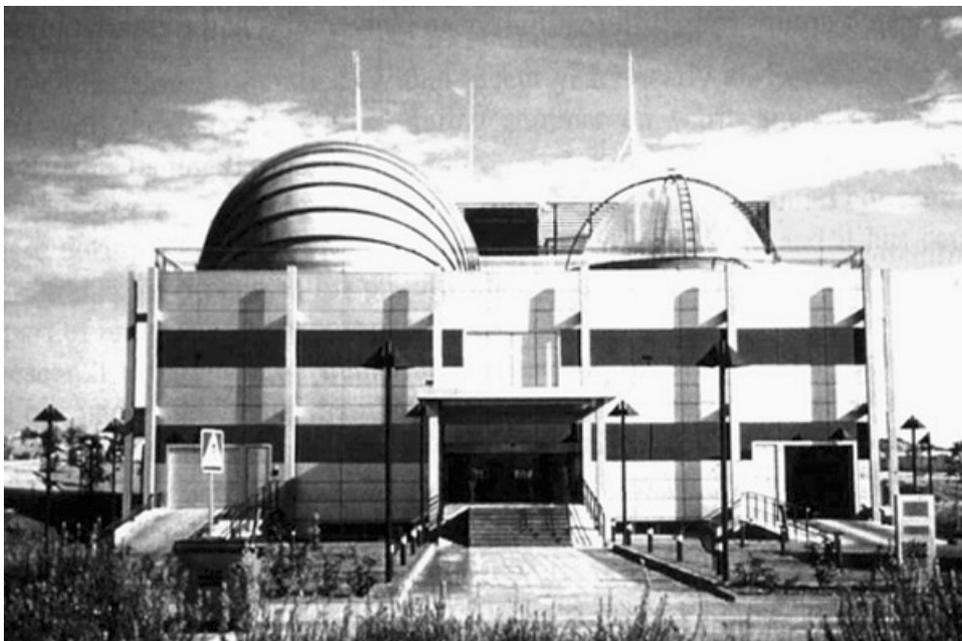
2.1 Der Europäische Photoreaktor EUPHORE

Der Europäische Photoreaktor EUPHORE [Becker, 1996; Barnes u. Wenger, 1998; Brockmann et al., 1996] in Valencia/Spanien ist ein bislang weltweit einmaliger Photolyse-reaktor zur Untersuchung von Gasphasenprozessen unter atmosphärennahen Bedingungen.

2.1.1 Aufbau

Der Photoreaktor EUPHORE besteht aus zwei voneinander unabhängigen halbkugelförmigen Reaktionskammern, die sich auf dem Dach des CEAM-Institutes (Centro de Estudios Ambientales del Mediterraneo, Valencia/Spanien, [Ceam, 1999]) befinden (Abbildung 2.1.1.a).

Abbildung 2.1.1.a: Frontalansicht des CEAM-Gebäudes mit den beiden Reaktionskammern (links geschlossen, rechts geöffnet).



Jede einzelne dieser Kammern besteht aus einer Halbkugel aus FEP-Folie (Fluorethylenpropylen-Folie, Du Pont), die in eine kreisrunde Bodenplatte mit einem Durchmesser von 9,2 m übergeht (Abbildung 2.1.1.b). Daraus resultiert ein Volumen der Reaktionskammer von etwa 200 m^3 bei einem Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis von etwa 1 m. Die FEP-

Folie hat im spektralen Bereich von 280 bis 640 nm eine Absorption unterhalb von 20 %, wodurch eine annähernd natürliche, dem Sonnenlicht entsprechende Einstrahlung in die Kammer gewährleistet wird. Die Kammern sind umhüllt von Schutzhauben aus Stahlsegmenten, die sich hydraulisch innerhalb von zwei Minuten öffnen und schließen lassen. Dadurch kann die Kammer zum einen vor äußeren Einflüssen wie Regen und starkem Wind geschützt werden, zum anderen kann sie gezielt zu bestimmten Zeitpunkten dem Sonnenlicht ausgesetzt bzw. verdunkelt werden.

Der Kammerboden ist mit einem Kühlsystem ausgestattet, um die Erwärmung des Kammerinneren durch Sonneneinstrahlung zu kompensieren.

Abbildung 2.1.1.b: Ansicht auf eine geöffnete Reaktionskammer.



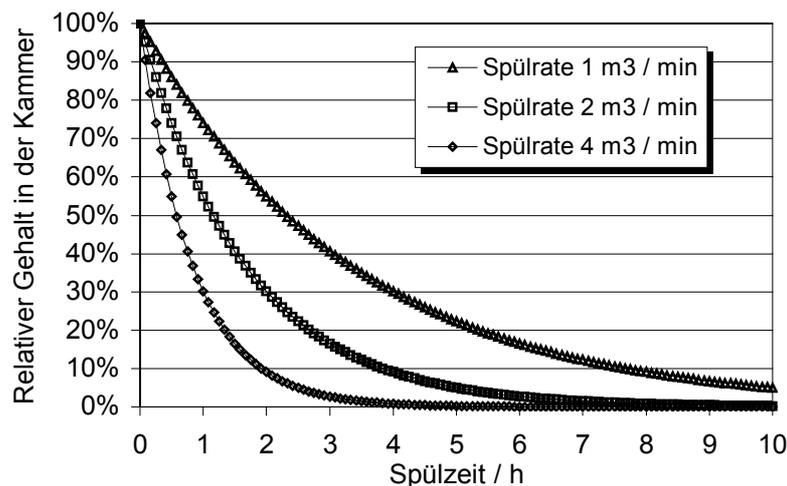
Als Füllgas wird gereinigte und getrocknete Außenluft verwendet. Die Aufbereitung dieser Luft erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst wird sie vorgekühlt, dann wird sie in einem Adsorptionstrockner mit speziellem Molekularsieb getrocknet. Auf diese Weise wird die Wasserkonzentration auf unter 0,1 mbar, entsprechend einem Taupunkt von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, reduziert. Die Kohlendioxidkonzentration wird dabei ebenfalls verringert, unterliegt allerdings starken täglichen Schwankungen. Eine anschließende Reinigung durch Aktivkohlefilter reduziert den Gehalt an Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen auf unter 1 ppb⁽¹⁾. Die Konzentration an Stickoxiden (NO_x) liegt unterhalb der Nachweisgrenze von 50 ppt⁽¹⁾. Methan und Kohlenmonoxid können allerdings nicht entfernt werden und liegen mit Umgebungskonzentrationen vor.

⁽¹⁾ 1 ppb = $2,43 \cdot 10^{10}$ Moleküle cm^{-3} , 1 ppt = $2,43 \cdot 10^7$ Moleküle cm^{-3} bei 1 bar und 298 K

Für eine gute Durchmischung des Kammervolumens sorgen zwei Ventilatoren mit einem Luftdurchsatz von je $4000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Durchsatz des kompletten Kammervolumens theoretisch in 3 min).

Die Reinigung der Kammern erfolgt durch kontinuierliches Spülen mit gereinigter Luft während sie nicht genutzt werden, in der Regel über Nacht. Beim Spülen werden $2 - 4 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ Gas ausgetauscht, was etwa 1 % des Kammervolumens pro Minute entspricht. In Abbildung 2.1.1.c ist die Verdünnungsrate für verschiedene Spülflüsse berechnet. Sie zeigt anschaulich, daß bereits bei einem Luftaustausch von $2 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ das Gasvolumen der Kammern nach 6 Stunden bis auf weniger als 3 % ausgetauscht ist. Nach 10 Stunden, üblich bei nächtlicher Spülung, sind die verbliebenen Rückstände unterhalb von 1 %. Bei Bedarf kann der übliche Spülfluß auf etwa $4 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ erhöht werden, um eine noch effektivere Verdünnung zu erreichen.

Abbildung 2.1.1.c: Berechnete Verdünnung in der EUPHORE-Kammer für Spülraten von 1 bis $4 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.



Normalerweise lassen sich die Kammern auf diese Weise über Nacht reinigen. Lediglich Reaktionsprodukte mit sehr niedrigen Dampfdrücken oder Verbindungen, die auf der Kammeroberfläche adsorbiert werden, lassen sich nicht immer derart leicht entfernen. Dann bedarf es längerer Spülzeiten oder einer manuellen Reinigung der Kammerwände mit destilliertem Wasser.

2.1.2 Nachweisverfahren

Die folgende Erläuterung der Nachweisverfahren beschränkt sich auf die für diese Arbeit verwendeten Systeme. Für weitere Informationen wird auf die EUPHORE-Berichte [Becker, 1996; Barnes u. Wenger, 1998] verwiesen.

Die EUPHORE-Reaktionskammer ist mit einem Nicolet Magna 550 FTIR-Spektrometer ausgestattet, das gekoppelt an ein White-Spiegelsystem (Basislänge 8,17 m) eine optische Weglänge von 553,5 m besitzt. Das Gerät wird mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ betrieben. Die Spektren wurden je nach experimentellen Bedingungen über einen Zeitraum von 5 bis 10 min aufgenommen und über 275 bis 550 Interferogramme gemittelt. Das FTIR wurde eingesetzt, um die Konzentrationen der verschiedenen VOCs, aber auch die von NO_2 , O_3 , CO , HONO , HNO_3 und SF_6 ⁽²⁾, zu messen.

Für den Nachweis von Ozon im Bereich von 1 ppb bis $2\text{ ppm}^{(3)}$ wurde ein mit UV-Absorption arbeitender Ozonmonitor (Monitor Labs ML 9810) verwendet.

Zum Nachweis von Stickoxiden wurden zwei unterschiedliche Geräte benutzt. Beide Geräte arbeiten mit Chemilumineszenz von angeregtem NO_2 , unterscheiden sich allerdings in den zur Reduzierung des NO_2 verwendeten Konvertern. Zum einen wurde ein Monitor mit einem katalytischen Molybdän-Konverter (Monitor Labs ML9841A) verwendet und zum anderen ein Gerät mit photolytischem Konverter (Eco-Physics Typ CLD 770 AL und PLC 760). Der Molybdän-Konverter ist nicht in der Lage, selektiv nur NO_2 zu NO umzuwandeln, sondern konvertiert zusätzlich noch eine sehr große Zahl von NO_y -Verbindungen. Die mit dem Monitor Labs bestimmte Konzentration an NO_2 entspricht daher vielmehr der NO_y -Konzentration im System.

Bei den üblichen Experimenten stellt dies zu Beginn kein Problem dar, da dann ausschließlich NO und NO_2 vorliegen. Im Laufe der Experimente wird die gemessene „ NO_2 “-Konzentration verfälscht, da zunehmend entstehende Verbindungen wie Nitrate, Peroxynitrate oder Salpetersäure als NO_2 gemessen werden. An diesem Punkt muß man zur Bestimmung der NO_2 -Konzentration auf andere Meßmethoden wie FTIR oder den ECO-Physics Monitor zurückgreifen. Der photolytische Konverter des ECO-Physics-Monitors konvertiert selektiv NO_2 und gibt somit auch in Anwesenheit anderer NO_y -Komponenten die reine NO_2 -Konzentration an.

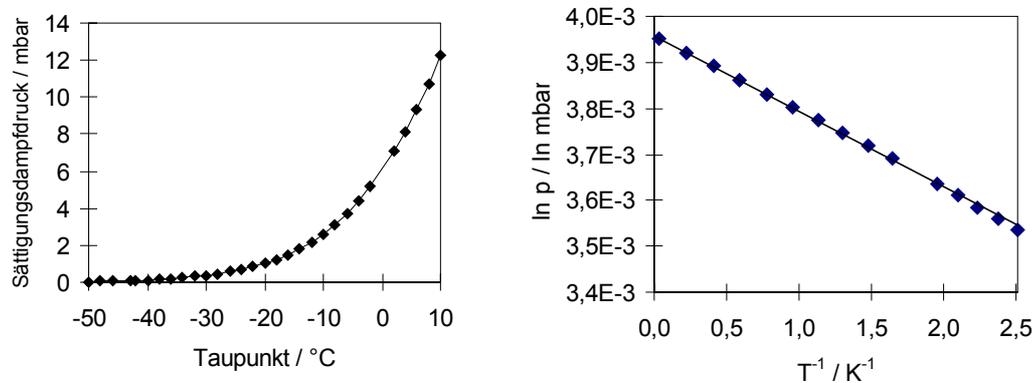
Die Luftfeuchte wurde mit einem Taupunkt-Spiegel-Meßgerät (Walz TS2) bestimmt. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines temperierbaren Spiegels, dessen Kondensatbelag durch seine Lichtstreuung optisch bestimmt wird. Der Spiegel kann genau auf die Taupunkttemperatur des Meßgases eingeregelt werden. Ein im Spiegel eingebetteter Temperaturfühler liefert die Spiegeltemperatur, die im eingeregelten Zustand der Taupunkttemperatur des Gases entspricht. Mit dem Gerät kann der Taupunkt des Meßgases in einem Bereich von -50 bis $+50\text{ °C}$ gemessen werden. Aus dem gemessenen Taupunkt läßt sich der Wasserdampfdruck berechnen. Abbildung 2.1.2.a zeigt den durch die Augustsche

⁽²⁾ SF_6 wurde als Tracer zur Bestimmung der Verdünnungsverluste benutzt.

⁽³⁾ $1\text{ ppm} = 2,43 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} bei 1 bar und 298 K

Dampfdruckformel beschriebenen Zusammenhang zwischen Taupunkttemperatur und Sättigungsdampfdruck für den verwendeten Meßbereich.

Abbildung 2.1.2.a: Sättigungsdampfdruck von Wasser als Funktion der Temperatur.



Sättigungsdampfdruck von Wasser über Eis ($T < 0^{\circ}\text{C}$) und über Wasser ($T > 0^{\circ}\text{C}$) als Funktion des Taupunkts (links) und die durch die Augustsche Dampfdruckformel beschriebene Proportionalität: $\ln p \propto 1/T$ (rechts).

Das Taupunktmeßgerät wurde auch für die Messung der Temperatur im Inneren der Reaktionskammer verwendet.

Die Strahlungsintensität konnte mit einem Spektralradiometer (Bentham DTM 300) wellenlängenabhängig im Bereich von 290-520 nm gemessen werden. Mit einem $J_{(\text{NO}_2)}$ -Filterradiometer wurde die Lichtintensität anhand der NO_2 -Photolysefrequenz bestimmt.

Probenahmen und Undichtigkeiten erzeugen einen geringen, aber kontinuierlichen Verlust an Reaktionsgemisch aus der Kammer. Dieser wird durch stetige Zugabe von Luft kompensiert. Die dadurch bewirkte leichte Verdünnung des Gemischs kann gemessen werden, indem der Reaktionsmischung inertes SF_6 -Gas in geringen Mengen zugesetzt wird. Dieses Gas zeigt keinerlei Einfluß auf die Chemie des Experiments, läßt sich aber sehr gut mittels FTIR-Spektroskopie messen (integrierte Bandenstärke im Bereich $\tilde{\nu}_v = 955\text{-}935\text{ cm}^{-1}$).

Für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen wurden neben dem FTIR-Spektrometer zwei verschiedene Gaschromatographie-Systeme eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen Spurengasanalysator („Trace Gas Analyzer“, TGA) der Firma Fisons Instruments, ausgestattet mit einem kryogenen Anreicherungssystem. Der TGA verfügt über ein automatisches Probenahmesystem, bei dem die Gasprobe zuerst mehrere min auf ein auf -120°C gekühltes Adsorptionsröhrchen gegeben wird, um dort fixiert und angereichert zu werden. Die Analyse der so gesammelten Probe erfolgt durch schnelles Aufheizen der Kühlfalle, Desorption der Probe und Aufgabe auf die eigentliche GC-Säule. Die Trennung

der Probe erfolgt mit einer mittelpolaren GC-Säule des Typs DB-1 (30 m, 1 μ m), die Detektion mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

Die Nachweisempfindlichkeit dieses GC-Systems liegt bei einigen ppb. Sie ist aber unter anderem abhängig von den Adsorptions- und Desorptionseigenschaften in der Kühlfalle und von der Empfindlichkeit der Detektion der jeweiligen Verbindung im FID, wodurch die Nachweisgrenze stark von der Art der zu vermessenden Verbindung beeinflusst werden kann.

Der Nachweis von Acetalen, R-OCH₂O-R, mit diesem System war nicht möglich. Alle untersuchten Verbindungen dieser Struktur wurden lediglich als die korrespondierenden Alkohole ROH detektiert. Vermutlich erfolgt während der kryogenen Anreicherung oder beim Aufheizen der Kühlfalle der Zerfall der Acetale in Umkehr ihrer Bildungsreaktion $\text{RO-CH}_2\text{-OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{RO-H} + \text{HCHO}$ (vgl. Kap. 1.3).

Als zweites GC-System wurde ein Fisons GC 8130, ebenfalls mit automatischer Probenahme, aber ohne Probenanreicherung, benutzt. Die Trennung erfolgt mittels einer mittelpolaren Säule DB 624 (30 m, 1 μ m), an die zwei aufeinanderfolgende Detektoren angeschlossen sind. Einem üblichen Flammenionisationsdetektor (FID) ist ein Photoionisationsdetektor (PID) vorangestellt. Photoionisationsdetektoren eignen sich besonders für den Nachweis von Aromaten, zeigen aber auch bei vielen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen wie Aldehyden, Ketonen, Estern und Ethern eine deutlich höhere Empfindlichkeit als Flammenionisationsdetektoren.

Je nach Acetal wurde isotherm bei einer Temperatur zwischen 60 und 120 °C und mit einer zeitlichen Auflösung von 10-20 min gemessen.

Teilweise wurden mit den GC-Systemen Aldehyde als Reaktionsprodukte nachgewiesen, obwohl sie laut FTIR-Spektroskopie im Reaktionsgemisch nicht vorhanden waren. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um instabile Substanzen, die unter GC-Bedingungen (Thermolyse im Injektor, Thermolyse oder Hydrolyse beim Aufheizen der Kryofalle) in die detektierten Aldehyde zerfallen. Quantifizieren lassen sich diese Verbindungen nicht, da nicht bekannt ist, in welchem Maße sie aus der Ursprungsverbindung gebildet werden.

2.1.3 Durchführung der Experimente

Zu Beginn eines jeden Experiments wurde die Kammer im leeren und geschlossenen Zustand charakterisiert. Es wurde ein FTIR-Hintergrundspektrum aufgenommen, GC-Analysen genommen sowie eine eventuelle Ozon- und NO_x-Hintergrundkonzentration bestimmt.

Bei Experimenten unter Verwendung von HONO als OH-Quelle wurde als zweiter Schritt HONO (Synthese entsprechend Kapitel 6.1.1, S. 102) in die Reaktionskammer gegeben. Die Zugabe dauerte etwa 30 min und ließ sich anhand der NO_x-Monitore verfolgen. Die gleichzeitige Verwendung von ECO-Physics Monitor und Monitor Labs Monitor ermöglicht es, die HONO-Konzentration abzuschätzen, da das Monitor Labs Gerät in diesem Fall als NO₂-Signal die Summe aus NO₂ und HONO, das ECO-Physics Gerät aber nur das reine NO₂-Signal liefert.

Danach wurden die Kohlenwasserstoffe zugegeben. Dazu wurde eine kleine, geschlossene Gaswaschflasche verwendet, durch die ein Strom Spülluft in die Kammer fließt. Ein Septum in der Gaswaschflasche ermöglichte die Zugabe der Kohlenwasserstoffe. Gase konnten direkt mit dem Gasstrom in die Reaktionskammer gespült werden, flüssige Verbindungen wurden leicht erwärmt und im Luftstrom verdampft.

Die verwendeten Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe waren abhängig von den verwendeten Reaktionssystemen und lagen im Bereich von 100 ppb bis 1 ppm. Die HONO-Konzentration ebenso wie die NO- und NO₂-Konzentrationen lagen bei 30-100 ppb.

2.1.4 HONO als OH-Quelle bei Produktanalysen

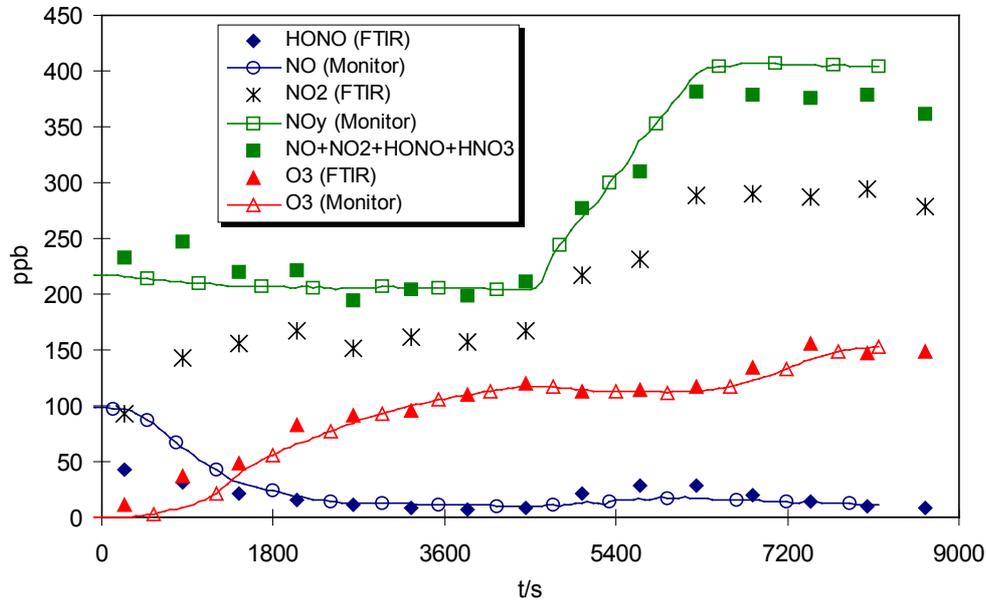
Für die Experimente zur Produktuntersuchung der Acetale wurde den Reaktionssystemen HONO als OH-Quelle zugesetzt. Dies war notwendig, um einen ausreichenden Umsatz an Edukt bzw. ausreichend hohe Konzentration an Produkten zu erzielen. Die Erzeugung der salpetrigen Säure erfolgte wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben.

Die Zugabe von HONO als OH Quelle erzeugt unter den verwendeten Bedingungen OH-Radikalkonzentrationen in der Größenordnung von $(5-7) \cdot 10^6$ Moleküle cm⁻³ im Vergleich zur etwa zehnfachen Konzentration bei Laborexperimenten unter Verwendung von Wasserstoffperoxid.

In Abbildung 2.1.4.a ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von Ozon, Stickoxiden, salpetriger und Salpetersäure während eines typischen Experiments mit HONO als OH-Quelle dargestellt. Mit der Injektion von HONO zum Reaktionssystem kommt es gleichzeitig auch zur Zugabe von NO und NO₂ (vgl. 6.1.1). Dabei liegen die Konzen-

trationen der Stickoxide unter den genutzten Bedingungen in etwa in der Größenordnung der zugegebenen Menge an HONO.

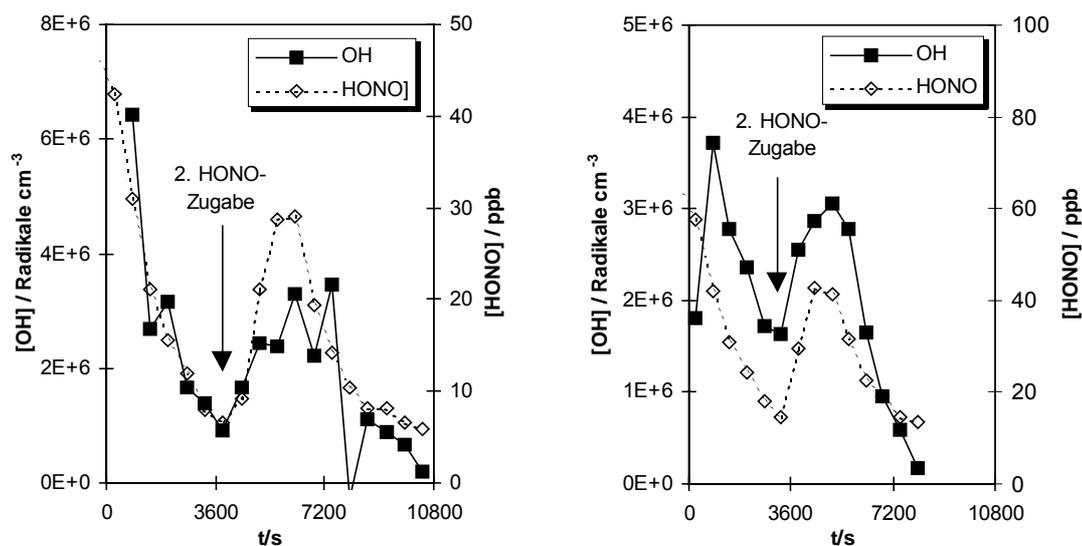
Abbildung 2.1.4.a: Typischer Konzentration-Zeitverlauf von Ozon und verschiedenen Stickstoffverbindungen bei Experimenten mit HONO als OH-Quelle.



t=0 entspricht dem Öffnen der Reaktionskammer; bei t≈5000s zweite HONO-Zugabe.

Bei t = 0 wird die Kammer geöffnet, und augenblicklich setzt die Photolyse von HONO und NO₂ ein. Die durch die HONO-Photolyse erzeugten OH-Radikale oxidieren Kohlenwasserstoffmoleküle, aus denen in Anwesenheit von O₂ Peroxyradikale entstehen, die NO zu NO₂ oxidieren. Innerhalb von etwa einer Stunde ist der größte Teil der salpetrigen Säure photolysiert, dann läßt die Reaktivität des Systems nach. Abbildung 2.1.4.b zeigt die Korrelation von HONO- und OH-Radikalkonzentration ([OH] berechnet aus Kohlenwasserstoffabfall).

Abbildung 2.1.4.b: Zeitlicher Verlauf von HONO- und OH-Konzentrationen während zweier verschiedener Experimente mit HONO als OH-Quelle.



Deutlich sichtbar ist der zeitgleiche Rückgang der Konzentrationen sowohl von HONO als auch der der OH-Radikale. Eine zweite Zugabe von HONO zum Reaktionssystem bewirkt eine erhöhte OH-Konzentration für etwa eine weitere Stunde.

2.1.5 Auswertung

Die Eduktkonzentrationen aller in der EUPHORE-Kammer durchgeführten Experimente wurden gegen die Leckrate korrigiert.

Bei den Experimenten zur Bestimmung der Produktausbeuten wurden außerdem die schnell reagierenden Produkte des Abbaus gegen Folgereaktionen mit OH korrigiert.

Zur FTIR-Bestimmung der Alkylcarbonate, von denen keine Referenzsubstanz zur Verfügung stand, wurden die Spektren von Diethyl-, di-*n*-Propyl- und di-*n*-Butylcarbonat als Vergleich benutzt, da einzelne charakteristische Banden der Carbonate nur geringfügig von der Art der Alkylgruppe beeinflusst werden.

Korrektur der Verdünnungsrate

In der EUPHORE-Reaktionskammer gibt es, anders als im 1080 I-Reaktor, Verluste der Reaktanden sowie der Produkte durch einen Verdünnungseffekt. Probenahmen (z. B. durch GC-Systeme, NO_x- und O₃-Monitore) und kleinste Undichtigkeiten in der Reaktionskammer bewirken ein geringes aber kontinuierliches Entweichen von Reaktionsgemisch. Um einem zu starken Druckabfall im Laufe des normalerweise über mehrere Stunden durchgeführten Experimentes entgegenzuwirken, wird während der Experimente kontinuierlich eine geringe Menge Luft nachgegeben, wodurch es zur

Verdünnung kommt. Die Größenordnung dieser Verdünnungsrate läßt sich in gewissem Maße beeinflussen und lag bei den durchgeführten Experimenten etwa bei $6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, was etwas weniger als 2 % pro Stunde entspricht. Durch die Zugabe des inerten Gases Schwefelhexafluorid, SF_6 , was keinerlei Einfluß auf den Verlauf der Reaktion hat, sich aber sehr gut per FTIR verfolgen läßt, kann für jedes Experiment die Verdünnungsrate genau bestimmt werden.

Daraus wurde der chemische Verlust der Komponenten errechnet. Die Leckrate läßt sich als Parallelreaktion 1. Ordnung zum Abbau der Verbindungen mit OH betrachten. Für den Verlust einer Verbindung durch OH gilt:

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k_{\text{OH}}[\text{OH}]t}$$

Für den Gesamtverlust der Verbindung im Reaktor ergibt sich:

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k_{\text{ges}}t} \quad \text{mit } k_{\text{ges}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}] + k_{\text{Verd}},$$

wobei sich k_{ges} zusammensetzt aus dem Verlust durch OH-Abbau und der Verdünnung, wodurch man zu

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-(k_{\text{OH}}[\text{OH}] + k_{\text{verd}})t} = e^{-k_{\text{OH}}[\text{OH}]t} \cdot e^{-k_{\text{verd}}t}$$

kommt. Die relative Konzentrationsänderung c_t/c_0 sowie die Verdünnungsrate k_{Verd} werden gemessen, so daß man umgeformt erhält:

$$e^{-k_{\text{OH}}[\text{OH}]t} = \frac{C_t}{C_0} \cdot e^{k_{\text{verd}}t},$$

was den chemischen Verlust durch OH-Reaktion beschreibt:

$$\frac{C_t^{\text{chem}}}{C_0^{\text{chem}}} = e^{-k_{\text{OH}}[\text{OH}]t} = \frac{C_t^{\text{ges}}}{C_0^{\text{ges}}} \cdot e^{k_{\text{verd}}t} \quad \text{bzw.} \quad C_t^{\text{chem}} = C_0^{\text{chem}} \cdot \frac{C_t^{\text{ges}}}{C_0^{\text{ges}}} \cdot e^{k_{\text{verd}}t}.$$

Die Korrektur der Verlustrate wurde sukzessiv jeweils für einen Datenpunkt c_t aus dem vorherigen c_0 berechnet (t ist dabei das Zeitintervall zwischen den beiden Punkten).

Korrektur von Sekundärreaktionen der Produkte

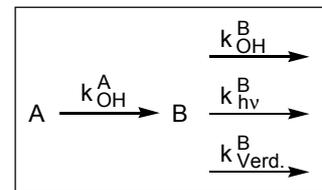
Die Konzentrationen der bei den Reaktionen gebildeten Produkte wurden rechnerisch korrigiert. Dabei wurden je nach Reaktionssystem die Verlustreaktion durch Verdünnung und Photolyse (wo erforderlich) und auch Verluste durch die Reaktion mit OH-Radikalen korrigiert.

Die Korrektur des OH-Abbaus der Produkte im 1080 l-Reaktor wurde mit folgendem Formalismus durchgeführt:

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

Dabei wird ein Korrekturfaktor F bestimmt, der sich aus dem Verlust an Ausgangssubstanz RA und dem Verhältnis der OH-Geschwindigkeitskonstanten von Ausgangssubstanz und zu korrigierendem Produkt ergibt [Atkinson *et al.*, 1982].

Bei den EUPHORE-Experimenten ist es teilweise notwendig, die Verluste der Produkte durch OH-Reaktion, Photolyse und Verdünnung zu berücksichtigen. Für eine entsprechende Reaktionsfolge, bei der die Reaktion der Ausgangssubstanz A mit OH-Radikalen zum Produkt B führt, was dann durch OH-Reaktion (k_{OH}^B), Photolyse (k_{hv}^B) und durch Verdünnung ($k_{Verd.}^B$) in verschiedenen Reaktionskanälen weiterreagiert, wird die Korrektur der Konzentration von Produkt B gegen die Folgereaktionen mit folgendem Formalismus berechnet [Tuazon *et al.*, 1986]:



Für die korrigierte Konzentration von Produkt B ergibt sich

$$[B]_{t_2}^{korr.} = [B]_{t_1}^{korr.} + Y_{t_1-t_2} \times ([A]_{t_1} - [A]_{t_2})$$

wobei für $Y_{t_1-t_2}$ gilt:

$$Y_{t_1-t_2} = \frac{[B]_{t_2} - [B]_{t_1} \times e^{-(k_{OH}^B[OH] + k_{hv}^B)(t_2-t_1)}}{e^{-k^A[OH](t_2-t_1)} - e^{-(k_{OH}^B[OH] + k_{hv}^B)(t_2-t_1)}} \times \frac{(k_{OH}^B - k^A)[OH] + k_{hv}^B}{[A]_{t_1} \times k^A[OH]}$$

Dabei sind die Verluste 1. Ordnung durch Photolyse und Verdünnung zusammengefaßt in der Geschwindigkeitskonstanten k_{hv}^B . Die Verluste durch Verdünnungseffekte wurden nur für die Hauptprodukte, nicht aber für die Ausgangsverbindungen korrigiert, da sie dort gegenüber dem Abbau durch OH zu vernachlässigen sind.

Für die durchgeführten Korrekturen der Sekundärreaktionen wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten benutzt:

OH-Reaktionen (Einheiten in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$): Diethoxymethan $1,84 \cdot 10^{-11}$ und di-*n*-Butoxymethan $3,47 \cdot 10^{-11}$ [Thüner *et al.*, 1999]; Ethoxymethylformiat $3,71 \cdot 10^{-12}$ und *n*-Butoxymethylformiat $8,0 \cdot 10^{-12}$ [Maurer, 1999]; Aceton $1,15 \cdot 10^{-11}$ [Le Calvé *et al.*, 1998]; Ethanal $9,75 \cdot 10^{-12}$ [Scollard *et al.*, 1993]; Formaldehyd $6,03 \cdot 10^{-12}$ [DeMore *et al.*, 1997]; Propanal $1,21 \cdot 10^{-13}$ [Atkinson *et al.*, 1997]; *iso*-Propylformiat $2,1 \cdot 10^{-12}$ [Stemmler *et al.*, 1997].

Photolyse (Einheiten in s^{-1}): Formaldehyd $5,8 \cdot 10^{-5}$ und Ethanal $2,8 \cdot 10^{-6}$ [Wirtz *et al.*, 1999].

Für das Abbauprodukt *n*-Propoxymethylformiat des di-*n*-Propoxymethan-Abbaus ist keine OH-Geschwindigkeitskonstante bekannt. Um die Verluste des Formiats durch OH-Abbau korrigieren zu können, wurde die Geschwindigkeitskonstante abgeschätzt. Bekannt sind die OH-Konstanten für Diethoxymethan ($1,84 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und dessen Produkt Ethoxymethylformiat ($3,71 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sowie für di-*n*-Butoxymethan ($3,47 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und dessen Produkt *n*-Butoxymethylformiat ($8,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [*diese Arbeit*; Maurer, 1999]. Über das Verhältnis der OH-Geschwindigkeitskonstanten von Acetal zu Formiat (5,0 bzw. 4,3) wurde die OH-Konstante von *n*-Propoxymethylformiat bestimmt. Mit einem mittleren Verhältnis von k_{OH} Acetal zu Formiat von 4,7 und einer OH-Geschwindigkeitskonstante von $2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für di-*n*-Propoxymethan läßt sich für *n*-Propoxymethylformiat ein Wert von $5,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abschätzen.

Die OH-Geschwindigkeitskonstante von *sek*-Butoxymethylacetat mußte ebenfalls abgeschätzt werden, da sie bislang noch nicht untersucht wurde. Der Unterschied zwischen Acetat und Formiat besteht ausschließlich in der CH_3 -Funktion anstelle des H-Liganden an der Ester-Funktionalität bei einem ansonsten langen und reaktiven gleichen Alkylrest. Als Näherung wurde daher die abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante des Formiats ($1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) benutzt, da man sie als Untergrenze der Geschwindigkeitskonstante des Acetats ansetzen kann.

Diese simplen Abschätzungen sind vermutlich genauer als Abschätzungen mit Hilfe der von Atkinson vorgeschlagenen SAR-Methode [Atkinson, 1986; Atkinson, 1987], die bei sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und multifunktionellen Verbindungen wie Acetalen oder Alkoxyestern $\text{ROCH}_2\text{OC(O)R}'$ an ihre Grenze gelangt [Kwok u. Atkinson, 1995; Becker et al., 1999a/b; Porter et al., 1997].

2.2 Beschreibung des 1080 l-Reaktors in Wuppertal

Zusätzlich zu den Experimenten im EUPHORE-Reaktor wurden Untersuchungen im 1080 l-Reaktor in Wuppertal durchgeführt. Dieser Quarzglas-Photoreaktor besitzt eine Länge von 6,2 m bei einem Durchmesser von 47 cm, woraus sich ein Volumen von 1080 l bei einem Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis von 0,1 m ergibt. Er besteht aus zwei 3 m langen Glaszylindern (5 mm Wandstärke), die über einen emaillierten Flansch verbunden sind und an den Enden durch emaillierte Aluminiumdeckel abgeschlossen werden. Über einen am Mittelflansch angeschlossenen Turbomolekular-Pumpstand (Leybold-Heraeus PT 450) kann der Reaktor auf ein Vakuum von 10^{-3} mbar evakuiert werden. Ebenfalls im Mittelflansch befindet sich zur Durchmischung des Reaktorinneren ein durchführungsfreier Teflon-Radialventilator, der über eine Magnetkupplung von außen angetrieben wird.

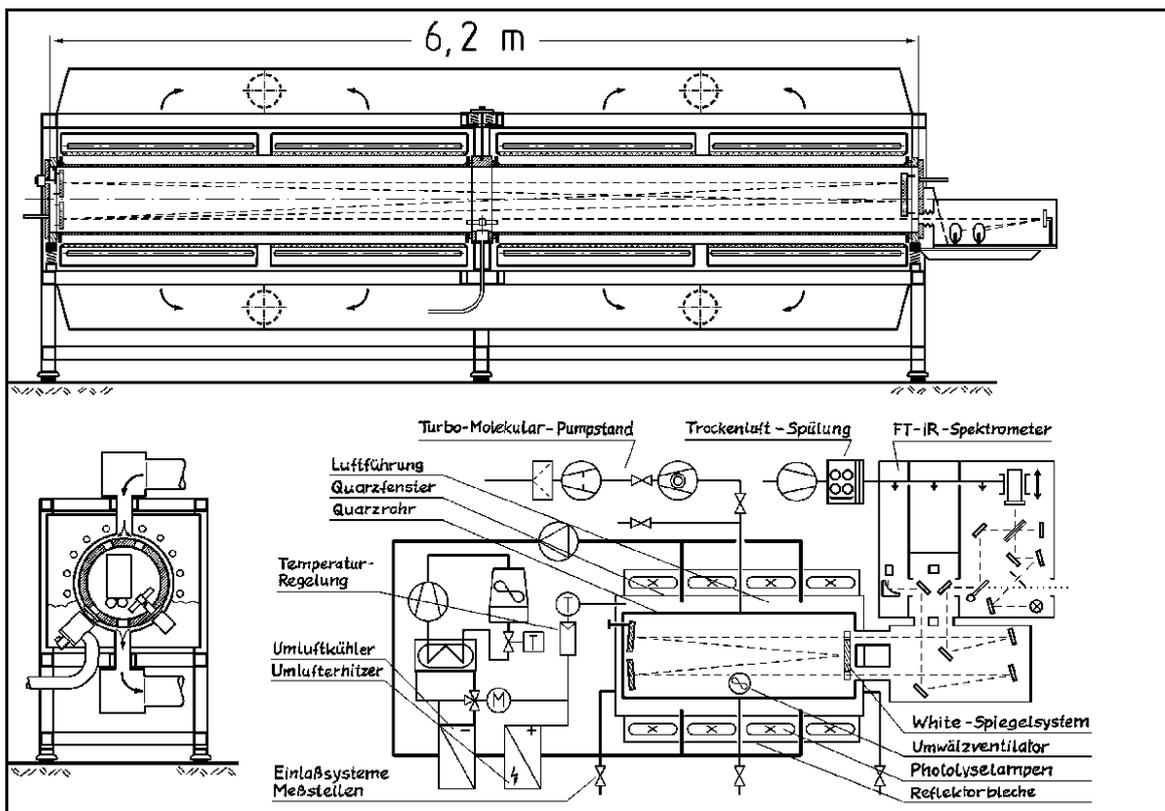
Mittels dreier über die Reaktorlänge verteilter Thermoelemente kann die Temperatur im Reaktorinneren kontrolliert werden.

In den Endflanschen befinden sich Gaseinlässe mit Septen zum Zugeben von Gasen oder verdampfbaaren Flüssigkeiten mittels Spritzen.

Der Reaktor ist mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker IFS-88) in Kombination mit einem Langwegabsorptions-Spiegelsystem nach White ausgestattet. Bei einer Basislänge von 5,91 m erreicht der durch KBr-Fenster in einem Endflansch ein- und ausgekoppelte Lichtstrahl eine optische Weglänge von 484,7 m. Die Aufnahme der FTIR-Spektren erfolgt mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} zwischen 4000 und 700 cm^{-1} .

Außen um den Reaktor herum sind 32 superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL 05/40 W) mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$ und 32 Hg-Niederdrucklampen (Philips TUV/40 W) mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$ gleichmäßig verteilt angeordnet. Alle Lampen können einzeln (die UV-Lampen paarweise) geschaltet werden.

Abbildung 2.1.5.a: Schematische Darstellung des 1080 I-Reaktor (Wuppertal).



2.2.1 Durchführung der Experimente

Die Untersuchung der Abbaureaktionen der Acetale wurden in 1000 mbar synthetischer Luft bei 298 ± 3 K durchgeführt. Die Experimente wurden in einem Konzentrationsbereich von etwa 300-500 ppb Acetal, 5 ppm NO und 5-15 ppm H_2O_2 als OH-Quelle durchgeführt. Die Zugabe der Substanzen erfolgt beim Befüllen des zuvor evakuierten Reaktors bei 100-200 mbar durch Beimischung in einen Gasstrom.

Als OH-Quelle wurde die Photolyse von Wasserstoffperoxid bei 254 nm benutzt. Die Konzentrations-Zeitprofile des Acetals und der beim Abbau entstehenden Produkte wurden mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt.

2.2.2 Referenzspektren

Referenzspektren wurden durch Injektion der entsprechenden reinen Verbindung in den Reaktor erzeugt. Die Kalibration dieser Spektren erfolgte auf zwei verschiedene Arten. Bei leicht verdampfenden Verbindungen wurde die Kalibration an einer kleinen, zusätzlichen Meßzelle vorgenommen. Die Substanz wurde ins Vakuum aufgegeben, und anhand des Partialdrucks wurde die Konzentration in der Zelle bestimmt.

Verbindungen mit niedrigerem Dampfdruck wurden, um Wandeffekte zu vermeiden, in einem Lösungsmittel⁽⁴⁾ gelöst (üblicherweise CH_2Cl_2) und dann als Lösung in den 1080 I-Reaktor injiziert. FTIR-Spektren wurden für verschiedene Lösungsvolumina und für ggf. unterschiedlich konzentrierte Lösungen aufgenommen. Die Konzentration der zu kalibrierenden Verbindung im Reaktor wurde aus der Konzentration der Lösung und dem injizierten Volumen berechnet. Die Absorption der Substanz wurde anhand der FTIR-Spektren bestimmt, und durch Auftragung der Absorption als Funktion der Konzentration wurde der Absorptionsquerschnitt der Verbindung berechnet.

Eine zweite Möglichkeit, die sich insbesondere dann anbietet, wenn die Absorptionsbanden der Substanz durch das Lösungsmittel leicht gestört werden, besteht darin, anstelle der Absorptionsstärke den Subtraktionsfaktor mit einem Spektrum der reinen Verbindung zu bestimmen. So erhält man den Subtraktionsfaktor als Funktion der Konzentration, woraus sich die Konzentration des reinen, zur Subtraktion verwendeten Spektrums bestimmen läßt. Für eine Reihe von Verbindungen, die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert und bislang nicht untersucht wurden, konnten auf diese Weise erstmals IR-Absorptionsquerschnitte bestimmt werden (vgl. Kap. 6.1.3 S. 104).

⁽⁴⁾ Das verwendete Lösungsmittel sollte so gewählt sein, daß seine Absorptionsbanden, die i. a. gesättigt sind, möglichst wenig mit denen der zu untersuchenden Substanz überlappen.

2.3 Durchführung der Kinetik-Experimente

Für die Kinetik-Untersuchungen wurden zwei verschiedene experimentelle Systeme benutzt. Zum einem wurden Experimente unter Photosmog-Bedingungen durchgeführt, bei denen lediglich Kohlenwasserstoffe und NO_x vorgelegt wurden, aber keinerlei direkte OH-Quelle genutzt wurde. Dabei wurden Mischungen aus Acetal, Referenzverbindung und *trans*-2-Buten in Gegenwart von NO_x dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Zugabe von *trans*-2-Buten war für die Reaktion an sich nicht notwendig, erforderlich allerdings, um die „Reaktivität“ des Systems zu erhöhen. Es wird angenommen, daß die Photooxidation in der EUPHORE-Kammer durch die Photolyse von geringen Mengen HONO initialisiert wird, die eine kleine Ausgangskonzentration an OH-Radikalen erzeugt. Ist ein Kohlenwasserstoff im System enthalten, so führt dessen Abbau im Rahmen einer Reaktionsfolge in Gegenwart von NO_x zu einer mehr oder weniger starken Erhöhung der HO_x -Radikalkonzentration (vgl. dazu auch Abbildung 3.3.1.a). Die Photooxidation von *trans*-2-Buten (inklusive seiner Abbauprodukte), die zu Beginn der Reaktion insbesondere durch OH-Radikale stattfindet, bewirkt eine Erhöhung der HO_x -Radikalkonzentration im System, die von den Acetalen alleine nicht derart stark verursacht wird. Auf diese Weise wurde eine ausreichend hohe OH-Konzentration und daraus resultierend ein ausreichend hoher Abbau der Acetale und Referenzverbindungen für die Experimente gewährleistet. Diese Experimente wurden bei Ausgangskonzentrationen von 300-350 ppb Acetal und Referenzsubstanz, 150-400 ppb *trans*-2-Buten und 50-400 ppb NO durchgeführt.

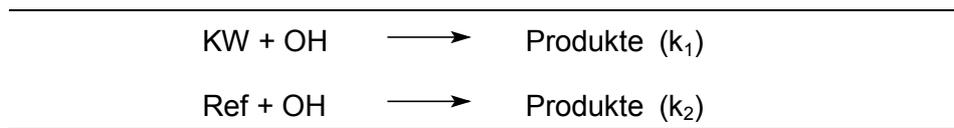
Ein zweiter Typ von Experimenten wurde mit Acetal, Referenzverbindung und HONO als OH-Quelle (vgl. Kap. 2.1.4 und 6.1.1) durchgeführt.

Die OH-Radikalkonzentrationen, berechnet aus dem Abfall der VOC, betragen etwa $(1-3) \cdot 10^6$ Moleküle cm^{-3} im *trans*-2-Buten-System und etwa $(4-7) \cdot 10^6$ Moleküle cm^{-3} im HONO-System.

Die Konzentrationen von Acetal und Referenzsubstanz wurden bei den Messungen gaschromatographisch verfolgt. Die Bestimmung der Verdünnungsrate erfolgte durch Zugabe des inerten SF_6 , dessen Abfall mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt wurde.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte mittels der Methode der Relativkinetik [Atkinson u. Aschmann, 1988]. Dabei wird die Geschwindigkeitskonstante eines unbekanntes Kohlenwasserstoffs relativ zu der einer bekannten Referenzverbindung gemessen. Voraussetzung dabei ist, daß sowohl Referenzverbindung als auch die zu messende Verbindung ausschließlich durch OH-Radikale abgebaut werden und es keinerlei signifikante Verluste durch andere Prozesse wie Photolyse, Wandreaktionen oder ähnliches gibt.

Erfolgt der Abbau des zu messenden Kohlenwasserstoffes KW und der Referenzverbindung Ref mit OH mit den Geschwindigkeiten k_1 und k_2 nach:



dann lassen sich für die beiden Kohlenwasserstoffe die folgenden Ratengleichungen aufstellen:

$$\frac{d[\text{KW}]}{dt} = -k_1 \times [\text{KW}] \times [\text{OH}] \quad \text{bzw. integriert} \quad \ln \frac{[\text{KW}]_{t=0}}{[\text{KW}]_t} = k_1 \times \int [\text{OH}] dt \quad [\text{Gl. 1}]$$

$$\frac{d[\text{Ref}]}{dt} = -k_2 \times [\text{Ref}] \times [\text{OH}] \quad \text{bzw. integriert} \quad \ln \frac{[\text{Ref}]_{t=0}}{[\text{Ref}]_t} = k_2 \times \int [\text{OH}] dt \quad [\text{Gl. 2}]$$

Da die integrale OH-Konzentration in beiden Gleichungen identisch ist, lassen sich die beiden Ausdrücke zusammenfassen zu:

$$\ln \frac{[\text{KW}]_{t=0}}{[\text{KW}]_t} = \frac{k_1}{k_2} \times \ln \frac{[\text{Ref}]_{t=0}}{[\text{Ref}]_t} \quad [\text{Gl. 3}]$$

Dabei ist $[\text{KW}]_{t=0}$ die Konzentration des Kohlenwasserstoffs zu Beginn und $[\text{KW}]_t$ die Konzentration am Zeitpunkt t bzw. entsprechend für [Ref].

Die Auftragung von $\ln ([\text{KW}]_{t=0}/[\text{KW}]_t)$ gegen $\ln ([\text{Ref}]_{t=0}/[\text{Ref}]_t)$ muß dabei eine Ursprungsgerade ergeben, deren Steigung m das Verhältnis k_1/k_2 ist. Somit ergibt sich die unbekannte Geschwindigkeitskonstante k_1 als Produkt $k_1 = k_2 \cdot m$.

Da unter EUPHORE-Bedingungen zusätzlich noch Verdünnungsverluste k_{Verd} beider Verbindungen vorhanden sind, lassen sich die Konzentrations-Zeitverläufe nicht mehr ausschließlich durch die Ratengleichungen Gl. 1 u. Gl. 2 beschreiben, sondern müssen durch eine Verlustrate 1. Ordnung ergänzt werden. Damit wird der Abbau des Kohlenwasserstoffs KW beschrieben durch:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{KW}]}{dt} &= -k_1 \times [\text{KW}] \times [\text{OH}] - k_{\text{Verd}}[\text{KW}] \quad \text{bzw. integriert} \\ \ln \frac{[\text{KW}]_{t=0}}{[\text{KW}]_t} &= k_1 \times \int [\text{OH}] dt + k_{\text{Verd}} \times t \Leftrightarrow \ln \frac{[\text{KW}]_{t=0}}{[\text{KW}]_t} - k_{\text{Verd}} \times t = k_1 \times \int [\text{OH}] dt \end{aligned} \quad [\text{Gl. 4}]$$

Für die Referenz gilt entsprechend:

$$\ln \frac{[\text{Ref}]_{t=0}}{[\text{Ref}]_t} - k_{\text{Verd}} \times t = k_2 \times \int [\text{OH}] dt \quad [\text{Gl. 5}]$$

Wodurch sich in Analogie zu [Gl. 3] ergibt:

$$\ln \frac{[\text{KW}]_{t=0} - t \times k_{\text{Verd}}}{[\text{KW}]_t} = \frac{k_1}{k_2} \times \left(\ln \frac{[\text{Ref}]_{t=0} - t \times k_{\text{Verd}}}{[\text{Ref}]_t} \right) \quad [\text{Gl. 6}]$$

In diesem Fall erhält man aus der Auftragung der um die Verdünnungsrate korrigierten Werte das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 zu k_2 .

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden folgende Referenzen benutzt:

Tabelle 2.3.a: Verwendete Referenzverbindungen der Relativkinetikkmessungen

Referenzverbindung	$k_{\text{OH}} / \text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Referenz
c-Hexan	$7,49 \cdot 10^{-12}$	<i>Atkinson</i> [1994]
Toluol	$5,96 \cdot 10^{-12}$	<i>Atkinson</i> [1994]
m-Xylol	$2,20 \cdot 10^{-11}$	<i>Kramp u. Paulson</i> [1998]
1,3,5-Trimethylbenzol	$5,73 \cdot 10^{-11}$	<i>Kramp u. Paulson</i> [1998]

3 Ergebnisse und Diskussion

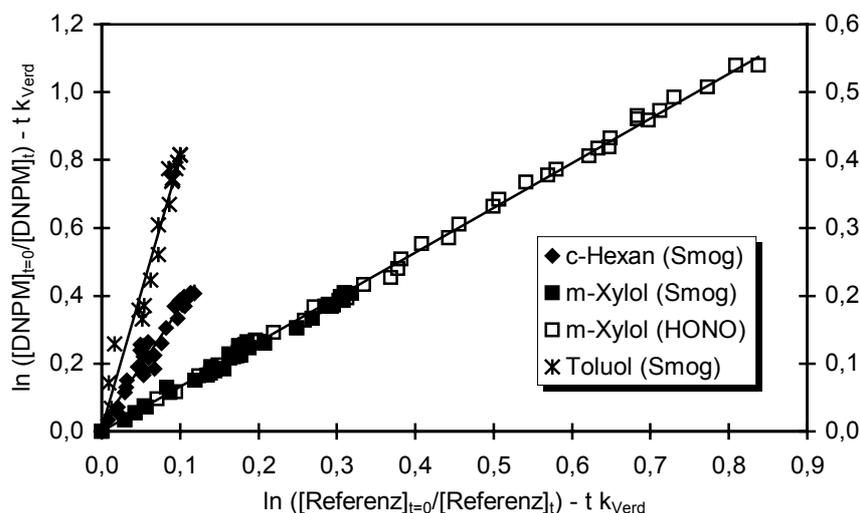
3.1 Kinetische Untersuchungen an Acetalen

In der EUPHORE-Kammer wurden die OH-Geschwindigkeitskonstanten der Acetale di-*n*- und di-*iso*-Propoxymethan, di-*n*-, di-*iso*- und di-*sec*-Butoxymethan mit Hilfe der Relativmethode bei 298 ± 4 K in 1000 ± 20 mbar Luft bestimmt.

3.1.1 OH-Kinetik von di-*n*-Propoxymethan

Die OH-Kinetik von di-*n*-Propoxymethan (DNPM) wurde gegen c-Hexan, Toluol und m-Xylol im Smog-System und im HONO-System gegen m-Xylol vermessen.

Abbildung 3.1.1.a: Experimentelle Daten der OH-Kinetik von di-*n*-Propoxymethan (korrigiert um Verdünnungsverluste).



Für Toluol gilt die rechte Skala, um Überlagerung der Punkte mit c-Hexan zu vermeiden; DNPM = di-*n*-Propoxymethan.

Aus der linearen Regression der Geraden erhält man folgende Steigungen:

Tabelle 3.1.1.a: Ergebnisse der Kinetikexperimente an di-*n*-Propoxymethan.

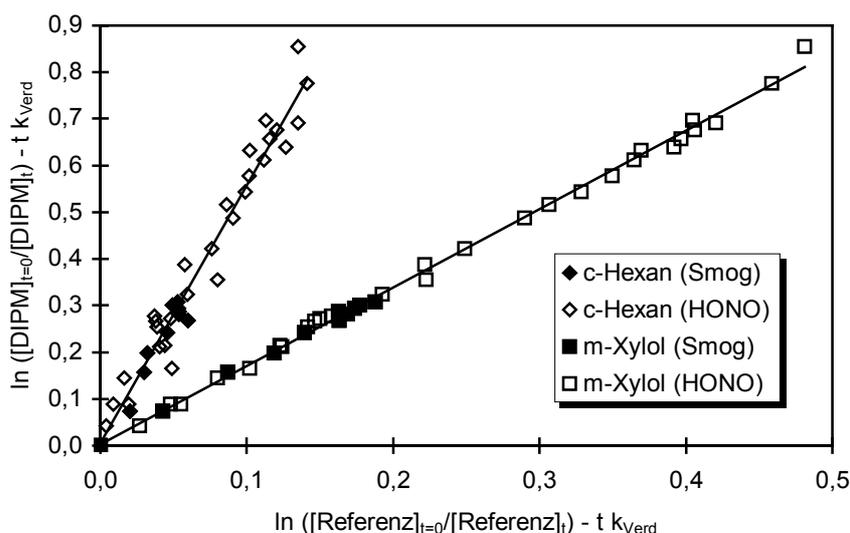
Referenzverbindung	System	Geradensteigung
Toluol	Smog	$3,98 \pm 0,38$
c-Hexan	Smog	$3,49 \pm 0,32$
m-Xylol	Smog	$1,29 \pm 0,02$
m-Xylol	HONO	$1,32 \pm 0,01$
m-Xylol	Smog/HONO-Mittelwert	$1,31 \pm 0,03$

Angegebener Fehler = 2σ der linearen Regression.

3.1.2 OH-Kinetik von di-*iso*-Propoxymethan

Die Messungen der OH-Geschwindigkeitskonstante von di-*iso*-Propoxymethan (DIPM) wurden sowohl im Smog-System als auch im HONO-System gegen c-Hexan und m-Xylol durchgeführt. Abbildung 3.1.2.a zeigt die experimentellen Daten. Deutlich ist der lineare Verlauf der Meßpunkte und die Übereinstimmung der Ergebnisse aus Smog- und HONO-System zu erkennen.

Abbildung 3.1.2.a: Experimentelle Daten der OH-Kinetik von di-*iso*-Propoxymethan (korrigiert um Verdünnungsverluste).



DIPM = di-*iso*-Propoxymethan.

Aus der Auftragung erhält man folgende Geradensteigungen :

Tabelle 3.1.2.a: Ergebnisse der Kinetikexperimente an di-*iso*-Propoxymethan.

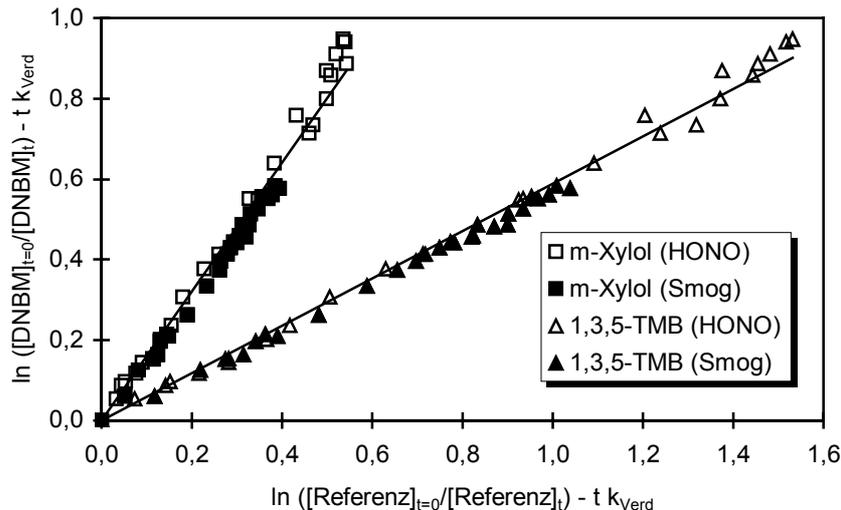
Referenzverbindung	System	Geradensteigung
c-Hexan	Smog	5,39±0,95
c-Hexan	HONO	5,47±0,41
c-Hexan	Smog/HONO-Mittelwert	5,43±0,08
m-Xylol	Smog	1,68±0,03
m-Xylol	HONO	1,66±0,07
m-Xylol	Smog/HONO-Mittelwert	1,67±0,02

Angegebener Fehler = 2σ der linearen Regression.

3.1.3 OH-Kinetik von di-*n*-Butoxymethan

Für die Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit von di-*n*-Butoxymethan (DNBM) durch OH-Radikale wurden *m*-Xylol und 1,3,5-Trimethylbenzol als Referenzen verwendet. Die Auftragung der experimentellen Daten (Abbildung 3.1.3.a) zeigt lineare Verläufe sowohl für die HONO- als auch für die Smog-Systeme.

Abbildung 3.1.3.a: Experimentelle Daten der OH-Kinetik von di-*n*-Butoxymethan (korrigiert um Verdünnungsverluste).



DNBM = di-*n*-Butoxymethan; 1,3,5-TMB = 1,3,5-Trimethylbenzol.

In folgender Tabelle sind die durch lineare Regression erhaltenen Steigungen aufgeführt:

Tabelle 3.1.3.a: Ergebnisse der Kinetikexperimente an di-*n*-Butoxymethan.

Referenzverbindung	System	Geradensteigung
<i>m</i> -Xylol	Smog	1,54±0,04
<i>m</i> -Xylol	HONO	1,70±0,06
<i>m</i> -Xylol	Smog/HONO-Mittelwert	1,62±0,16
1,3,5-Trimethylbenzol	Smog	0,57±0,01
1,3,5-Trimethylbenzol	HONO	0,61±0,02
1,3,5-Trimethylbenzol	Smog/HONO-Mittelwert	0,59±0,04

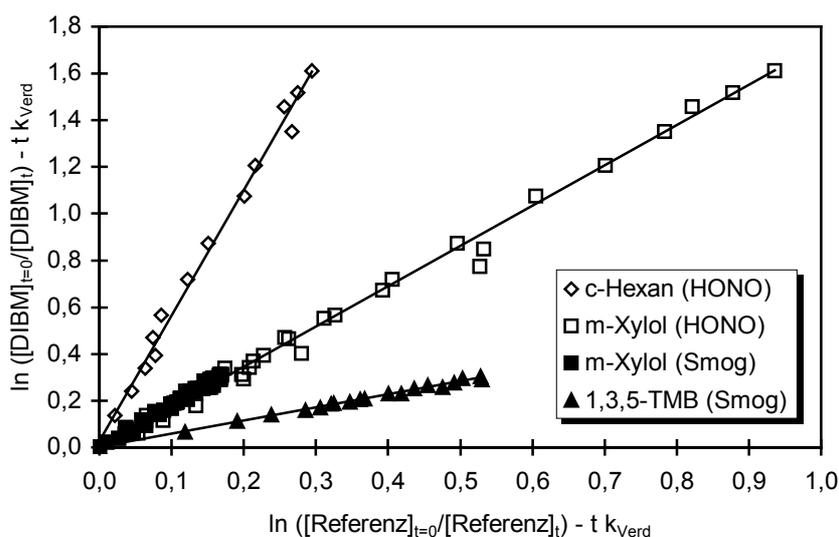
Angegebener Fehler = 2σ der linearen Regression.

Die Experimente mit di-*n*-Propoxymethan unter Smog- und HONO-Bedingungen liefern Werte, die innerhalb ihrer statistischen Fehlergrenzen leicht voneinander abweichen. Diese Differenz ist allerdings kleiner als 10 % und gibt somit keinen signifikanten Hinweis auf unterschiedliches Verhalten der beiden Systeme.

3.1.4 OH-Kinetik von di-*iso*-Butoxymethan

Die Abbaugeschwindigkeit von di-*iso*-Butoxymethan (DIBM) durch OH-Radikale wurde relativ zu c-Hexan (HONO-System), m-Xylol (HONO- und Smog-System) und 1,3,5-Trimethylbenzol (Smog-System) gemessen. Wie aus Abbildung 3.1.4.a zu erkennen ist, zeigen alle drei Referenzen ein lineares Verhalten, und es zeigt sich wiederum eine gute Übereinstimmung bei den beiden Xylol-Experimenten mit verschiedenen OH-Quellen.

Abbildung 3.1.4.a: Experimentelle Daten der OH-Kinetik von di-*iso*-Butoxymethan (korrigiert um Verdünnungsverluste).



DIBM = di-*iso*-Butoxymethan; 1,3,5-TMB = 1,3,5-Trimethylbenzol.

Die lineare Regression der Meßdaten ergibt folgende Steigungen der Geraden:

Tabelle 3.1.4.a: Ergebnisse der Kinetikexperimente an di-*iso*-Butoxymethan.

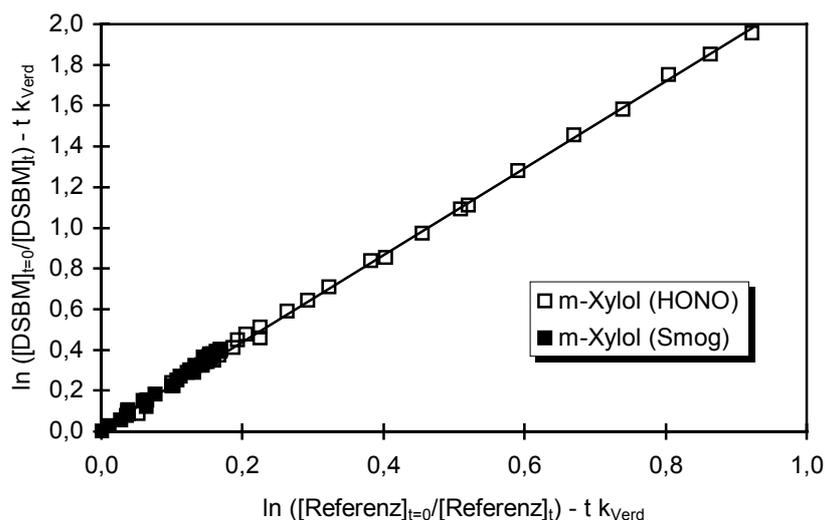
Referenzverbindung	System	Geradensteigung
c-Hexan	HONO	5,37±0,26
m-Xylol	Smog	1,81±0,06
m-Xylol	HONO	1,73±0,05
m-Xylol	Smog/HONO-Mittelwert	1,77±0,08
1,3,5-Trimethylbenzol	Smog	0,56±0,02

Angegebener Fehler = 2σ der linearen Regression.

3.1.5 OH-Kinetik von di-*sek*-Butoxymethan

Um die OH-Geschwindigkeitskonstante von di-*sek*-Butoxymethan (DSBM) zu bestimmen, wurden Experimente mit HONO und unter Smog-Bedingungen mit m-Xylol als Referenzverbindung durchgeführt. Abbildung 3.1.5.a zeigt die gegen die Verdünnungsrate korrigierten Daten.

Abbildung 3.1.5.a: Experimentelle Daten der OH-Kinetik von di-*sek*-Butoxymethan (korrigiert um Verdünnungsverluste).



DSBM = di-*sek*-Butoxymethan.

Man erhält folgende Geradensteigungen für die beiden Systeme:

Tabelle 3.1.5.a: Ergebnisse der Kinetikexperimente an di-*sec*-Butoxymethan.

Referenzverbindung	System	Geradensteigung
m-Xylol	Smog	2,36±0,08
m-Xylol	HONO	2,13±0,02
m-Xylol	Smog/HONO-Mittelwert	2,25±0,23

Angegebener Fehler = 2σ der linearen Regression.

Die Werte von Smog- und HONO-System stimmen zwar nicht innerhalb ihrer (sehr kleinen) statistischen Fehler überein, weichen aber nicht derart signifikant voneinander ab (<10 %), daß man Rückschlüsse auf ein unterschiedliches Verhalten der Reaktionssysteme ziehen könnte.

3.1.6 Zusammenfassung der Kinetikdaten

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Acetale wurden die Experimente mit gleichen Referenzverbindungen, aber unterschiedlichen Reaktionssystemen (HONO oder Smog) zusammengefaßt und eine Geradengleichung für alle Meßpunkte bestimmt. Wie die vorangegangenen Diagramme gezeigt haben (Abbildung 3.1.1.a bis Abbildung 3.1.5.a), stimmen die ermittelten Geradensteigungen für HONO- und Smog-System gut überein und unterscheiden sich lediglich darin, daß bei den Messungen mit HONO als OH-Quelle eine größere Menge der Kohlenwasserstoffe umgesetzt wurde.

Für die Acetale ergeben sich für unterschiedliche Referenzverbindungen folgende Geschwindigkeitskonstanten:

Tabelle 3.1.6.a: Vergleich der einzelnen Acetal-Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Referenzverbindungen.

Acetal	System	Referenz	Steigung	$k_{\text{Acetal}} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$
di- <i>n</i> -Propoxymethan	Smog	Toluol	3,98±0,38	2,37±0,23
	Smog	c-Hexan	3,49±0,32	2,61±0,24
	HONO/Smog	m-Xylol	1,31±0,03	2,88±0,07
di- <i>iso</i> -Propoxymethan	HONO/Smog	c-Hexan	5,43±0,08	4,07±0,06
	HONO/Smog	m-Xylol	1,67±0,02	3,67±0,04
di- <i>n</i> -Butoxymethan	HONO/Smog	m-Xylol	1,62±0,16	3,56±0,35
	HONO/Smog	1,3,5-TMB	0,59±0,04	3,38±0,23
di- <i>iso</i> -Butoxymethan	HONO	c-Hexan	5,37±0,26	4,02±0,19
	HONO/Smog	m-Xylol	1,77±0,08	3,89±0,18
	Smog	1,3,5-TMB	0,56±0,02	3,19±0,11
di- <i>sek</i> -Butoxymethan	HONO/Smog	m-Xylol	2,25±0,23	4,95±0,51

Angegebene Fehler = 2σ der linearen Regression, nicht einbezogen sind mögliche Fehler der Referenzgeschwindigkeitskonstanten.

Durch Zusammenfassen der einzelnen bestimmten Konstanten für das jeweilige Acetal erhält man die Werte, die in Tabelle 3.1.6.b im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt sind. Diese Werte sind Mittelwerte der Einzelmessungen mit einem angegebenen Fehler von 2σ .

Tabelle 3.1.6.b: Gemittelte OH-Geschwindigkeitskonstanten der Acetale und Vergleich mit vorhandenen Literaturwerten.

Acetal	gemittelte $k_{\text{Acetal}} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Technik ^{&}	Temperatur	Referenz
di- <i>n</i> -Propoxymethan	2,62±0,42 –	RK –	296±4 –	diese Arbeit keine Literatur
di- <i>iso</i> -Propoxymethan	3,87±0,40 3,47±0,20	RK ELP-LIF	295±4 295-700 [#]	diese Arbeit <i>Becker et al.</i> [1999b]
di- <i>n</i> -Butoxymethan	3,47±0,18 3,21±0,79	RK ELP-LIF	298±2 298-710 [#]	diese Arbeit <i>Becker et al.</i> [1999a]
di- <i>iso</i> -Butoxymethan	3,70±0,72 –	RK –	299±3 –	diese Arbeit keine Literatur
di- <i>sek</i> -Butoxymethan	4,95±0,51 4,25±0,13	RK ELP-LIF	299±4 295-700 [#]	diese Arbeit <i>Becker et al.</i> [1999b]

[&] RK = Relativ-Kinetik, ELP-LIF = Eximerlaser-Photolyse-Laser induzierte Fluoreszenz;

[#] temperaturunabhängig im untersuchten Bereich.

Die OH-Geschwindigkeitskonstanten der fünf gemessenen Acetale liegen im Bereich von $2,6 \cdot 10^{-11}$ für di-*n*-Propoxymethan bis $5,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für di-*sek*-Butoxymethan. Vergleichsliteratur steht für diese Verbindungen kaum zur Verfügung, da sie teilweise zum ersten Mal gemessen wurden. Die für di-*iso*-Propoxy- und di-*n*-Butoxymethan bestimmten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den von *Becker et al.* [1999a/b] in Absolutmessungen bestimmten Werten überein. Der gemessene Wert für di-*sek*-Butoxymethan stimmt ebenfalls relativ gut mit dem Literaturwert überein. Die Werte weichen lediglich 10 % voneinander ab.

Die Qualität der übrigen Meßwerte läßt sich nicht anhand von Literaturdaten überprüfen. Ein Vergleich der Werte von di-*n*-Propoxy- und di-*iso*-Butoxymethan mit anderen Acetalen zeigt allerdings eine gute Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Verhalten. So kann man davon ausgehen, daß di-*iso*-Butoxymethan in etwa so schnell oder vielleicht ein wenig schneller mit OH-Radikalen reagiert als sein lineares Analogon di-*n*-Butoxymethan. Di-*n*-Propoxymethan, was in der Reihe der linearen Acetale den Übergang zwischen Diethoxymethan ($(1,84 \pm 0,18) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und di-*n*-Butoxymethan ($(3,47 \pm 0,18) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) darstellt, liegt mit seiner OH-Geschwindigkeitskonstante ($(2,62 \pm 0,42) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zwischen den beiden Werten.

3.1.7 Diskussion der Kinetikdaten

Die gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten mit Werten von 2,6 bis $5,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sind vergleichsweise hoch. Setzt man eine OH-Konzentration von $5 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ (nach *Seinfeld u. Pandis* [1999] städtische Konzentration während des Tages) voraus, so beträgt ihre atmosphärische Lebensdauer lediglich 1 bis 2 h (Tabelle

3.1.7.a), was wenig ist im Vergleich zu Lebensdauern im Bereich von Tagen für z. B. Toluol oder Methyl-*tert*-butylether.

Tabelle 3.1.7.a: Gemessene OH-Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Acetale R-OCH₂O-R und daraus resultierende atmosphärische Lebensdauern τ .

R	R-OCH ₂ O-R				
	n-Propoxy	iso-Propoxy	n-Butoxy	iso-Butoxy	sek-Butoxy
k_{OH}	2,62	3,87	3,47	3,70	4,95
τ/h	2,1	1,4	1,6	1,5	1,1

k_{OH} in $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $[OH] = 5 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeit der Acetale R-OCH₂O-R untereinander, so stellt man fest, daß sie mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette R zunimmt, so daß di-*n*-Butoxymethan schneller reagiert als di-*n*-Propoxymethan. Gleichzeitig ist die OH-Geschwindigkeitskonstante für verzweigte Seitenketten höher als für lineare, was sich darin zeigt, daß di-*iso*-Propoxymethan schneller reagiert als di-*n*-Propoxymethan und di-*iso*- und di-*sek*-Butoxymethan eine höhere OH-Geschwindigkeitskonstante aufweisen als das unverzweigte di-*n*-Butoxymethan. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Geschwindigkeitskonstanten von Dimethoxy- und Diethoxymethan zusätzlich in Betracht zieht. Tabelle 3.1.7.b enthält zum Vergleich die experimentellen OH-Geschwindigkeitskonstanten der Acetale und die der analogen Ether und Alkohole. Ferner zeigt die Tabelle die großen Unterschiede zwischen den experimentell bestimmten und den nach der SAR-Methode [Kwok u. Atkinson, 1995] berechneten Werten.

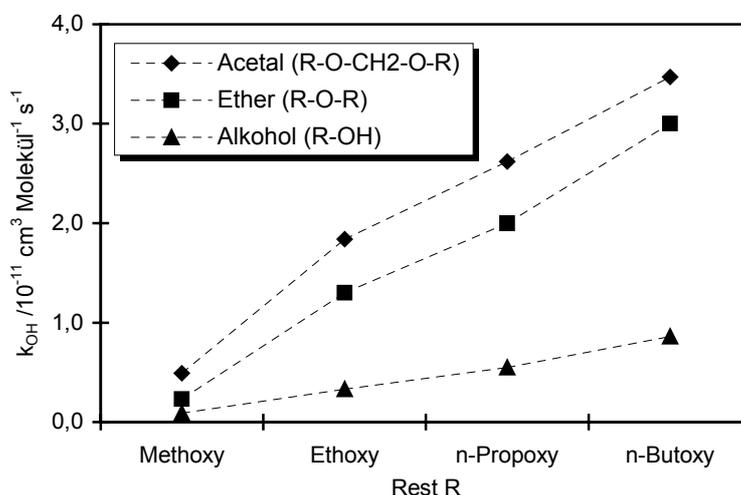
Tabelle 3.1.7.b: Vergleich der Acetal-Geschwindigkeitskonstanten mit denen von analogen Ethern und Alkoholen.

Alkylrest R	$k_{OH} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$			
	Acetal R-OCH ₂ O-R	Acetal berechnet ⁹⁾	Ether R-O-R	Alkohol R-OH
Methoxy	0,49 ¹⁾	6,9	0,29 ²⁾	0,09 ²⁾
Ethoxy	1,84 ¹⁾	8,2	1,31 ³⁾	0,32 ²⁾
<i>n</i> -Propoxy	2,62	8,9	2,14 ³⁾	0,55 ²⁾
<i>iso</i> -Propoxy	3,87	10,0	1,04 ³⁾	0,51 ²⁾
<i>n</i> -Butoxy	3,47	9,2	2,89 ⁴⁾	0,78 ⁶⁾
<i>iso</i> -Butoxy	3,70	9,1	2,61 ⁵⁾	0,90 ⁷⁾
<i>sek</i> -Butoxy	4,95	10,9	nicht bekannt	0,92 ⁸⁾

¹⁾ [Thüner et al., 1999]; ²⁾ [Atkinson et al., 1997]; ³⁾ [Mellouki et al., 1995]; ⁴⁾ [Kramp u. Paulson, 1998]; ⁵⁾ [Bennett u. Kerr, 1989]; ⁶⁾ [Nelson et al., 1990]; ⁷⁾ [Pilling et al., 1997]; ⁸⁾ [Chew u. Atkinson, 1996]; ⁹⁾ berechnet nach SAR-Methode [Kwok u. Atkinson, 1995].

Abbildung 3.1.7.a verdeutlicht die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Seitenkettenlänge für lineare Acetale, Ether und Alkohole. Der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten von Dimethoxymethan zu Diethoxymethan ist dabei besonders groß, danach bei den folgenden Acetalen weniger ausgeprägt. Während beim Dimethoxymethan die H-Abstraktion an der Seitenkette an einer Methylgruppe (CH_3 -) stattfinden muß, steht beim Diethoxymethan in α -Position eine Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$) für die H-Abstraktion zur Verfügung, was energetisch günstiger ist. Ein entsprechendes Verhalten beim Übergang von $\text{R} = \text{Methyl}$ zu $\text{R} = \text{Ethyl}$ zeigen auch die Ether und Alkohole. Mit länger werdenden Seitenketten wird zum einen die zusätzliche Abstraktion von H-Atomen an β - oder γ -C-Atomen ermöglicht, zum anderen wird der induktive Effekt des Alkylrestes stärker, wodurch die Reaktion aktiviert wird.

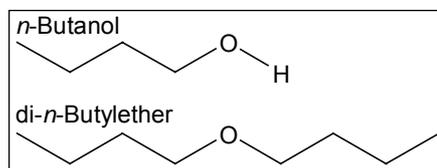
Abbildung 3.1.7.a: Vergleich der OH-Geschwindigkeitskonstanten von Acetalen, Ethern und Alkoholen mit unverzweigten Alkyl-Seitenketten.



Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Acetale gegenüber den Ethern kann man auf die zusätzliche Methylengruppe der Acetale zurückführen, wodurch neben den Alkylseitenketten, die die Ether ebenfalls besitzen, die Abstraktion eines H-Atoms an der Methylengruppe zwischen den beiden Sauerstoffatomen $-\text{OCH}_2\text{O}-$ möglich ist. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der unverzweigten Acetale Diethoxy-, di-*n*-Propoxy- und di-*n*-Butoxymethan gegenüber den Ethern liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vergleicht man diesen Wert, der dem Angriff an der Methylengruppe entsprechen sollte, mit der Geschwindigkeitskonstante von Dimethoxymethan, dem einfachsten Acetal, so zeigt sich, daß dieser Wert etwa der Geschwindigkeitskonstante dieses Acetals entspricht. Es ist allerdings bekannt, daß nur etwa 30 % des Angriffs am Dimethoxymethan in der Mitte, an der Methylengruppe, erfolgt [Sauer, 1999]. Dies bedeutet, daß zumindest für Dimethoxymethan der Angriff an der $-\text{OCH}_2\text{O}-$ Gruppe nur mit einer Geschwindigkeit von etwa $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stattfindet.

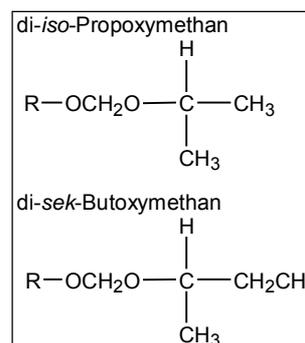
Man muß daher annehmen, daß die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Acetale gegenüber den Ethern nicht nur einfach auf die zusätzlich abstrahierbaren H-Atome zurückzuführen ist, sondern noch darüber hinausgeht. Vielmehr scheint die $-OCH_2O-$ -Gruppierung in der Lage zu sein, die H-Abstraktion an den Seitenketten gegenüber den Ethern leicht zu beschleunigen.

Auffällig sind die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten der Acetale (und Ether) verglichen mit denen der Alkohole. Die H-Abstraktion an der Alkylkette als primären Reaktionsschritt vorausgesetzt, sollten die



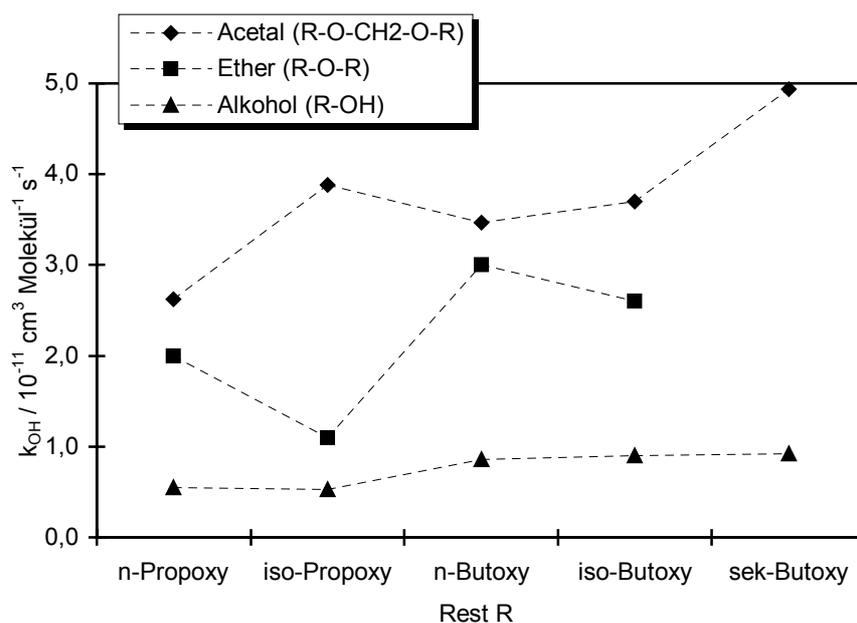
Alkohole in etwa halb so schnell wie die Ether sein, da sie nur einer der beiden spiegelbildlichen Hälften der Ether entsprechen. Deutlich zeigt sich aber in Abbildung 3.1.7.a bzw. Tabelle 3.1.7.b, daß die unverzweigten Alkohole weit langsamer reagieren, als man annehmen sollte. Dabei liegen sie etwa um Faktor drei bis vier unterhalb der Acetale bzw. Ether.

Die bei den linearen Seitenketten vorhandene gute Übereinstimmung von Acetal- und Ether-OH-Kinetik läßt sich nicht ohne weiteres auf verzweigte Seitenketten erweitern. In Abbildung 3.1.7.b sind die Geschwindigkeitskonstanten der gemessenen Acetale im Vergleich zu denen der entsprechenden Ether und Alkohole dargestellt. Zusätzlich zu Abbildung 3.1.7.a enthält dieses Diagramm auch nicht-lineare Verbindungen. Deutlich ist die erhöhte OH-Geschwindigkeit von *iso*-Propoxy- gegenüber *n*-Propoxymethan bzw. die von *sek*-Butoxy- gegenüber *n*-Butoxymethan zu erkennen. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß bei den verzweigten Seitenketten die H-Abstraktion eines tertiären H-Atoms leichter stattfindet als die



eines sekundären bei den linearen Acetalen. Daß di-*sek*-Butoxymethan dazu noch schneller reagiert als di-*iso*-Butoxymethan, kann am größeren induktiven Effekt auf das α -C-Atom beim di-*sek*-Butoxymethan liegen, der von der Ethyl- anstelle der Methylgruppe ausgeht.

Abbildung 3.1.7.b: Vergleich der OH-Geschwindigkeitskonstanten von Acetalen, Ethern und Alkoholen mit verschiedenen Alkyl-Seitenketten.



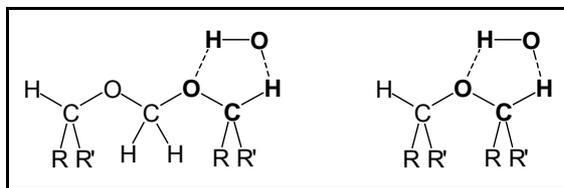
Auffällig ist die starke Abweichung von diesem Verhalten des di-*iso*-Propylethers, der nicht nur nicht dieselbe Erhöhung wie die Acetale zeigt, sondern im Gegenteil sogar noch langsamer reagiert als die lineare Verbindung. Beim *iso*-Butylrest zeigt sich beim Acetal kaum Veränderung gegenüber der linearen Verbindung, da sich auch die Umgebung des α -C-Atoms kaum ändert und lediglich bei der *iso*-Butylgruppe ein etwas stärkerer induktiver Effekt zu erwarten ist. Im Vergleich dazu zeigt der Ether allerdings eine, wenn auch leichte, Verringerung der OH-Geschwindigkeit.

Die hohen Geschwindigkeitskonstanten der Acetale in Verbindung mit dem Verhalten der Alkohole und Ether lassen den Schluß zu, daß es bei den Acetalen einen geschwindigkeitserhöhenden Prozeß gibt, der bei den Ethern nur teilweise auftritt. Für die im Vergleich zu Alkanen hohen OH-Geschwindigkeitskonstanten von Alkoholen und Ethern wurde von *Wallington et al.* [1988] ein „*long range effect*“ des Sauerstoffatoms vorgeschlagen, bei dem nicht nur die Aktivierung des α -C-Atoms, sondern eine Aktivierung über bis zu vier Kohlenstoffatome wirksam sein soll. *Nelson et al.* [1990] halten es allerdings für unwahrscheinlich, daß die C-H-Bindungsstärke über einen Bereich deutlich über das α -C-Atom hinaus wirksam verringert werden kann und halten einen mechanistischen Effekt zusätzlich zur normalen H-Abstraktion für wahrscheinlich. Dies wird von *Téton et al.* [1996] weitergeführt und ein Übergangszustand mit Wechselwirkung zwischen Ether und angreifendem Hydroxylradikal angenommen. Auch für andere sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, unter anderem für bifunktionelle Ether, wurden diese Übergangszustände vorgeschlagen [*Porter et al.*, 1997].

Bei der Oxidation der Acetale durch OH-Radikale ist die Ausbildung eines Übergangszustandes, bei dem das OH-Radikal am Acetal durch koordinative H-O-Bindungen

gebunden wird, denkbar. Abbildung 3.1.7.c zeigt die mögliche Koordination des OH-Radikals am Acetal- bzw. Ethermolekül unter Ausbildung eines 5-Rings.

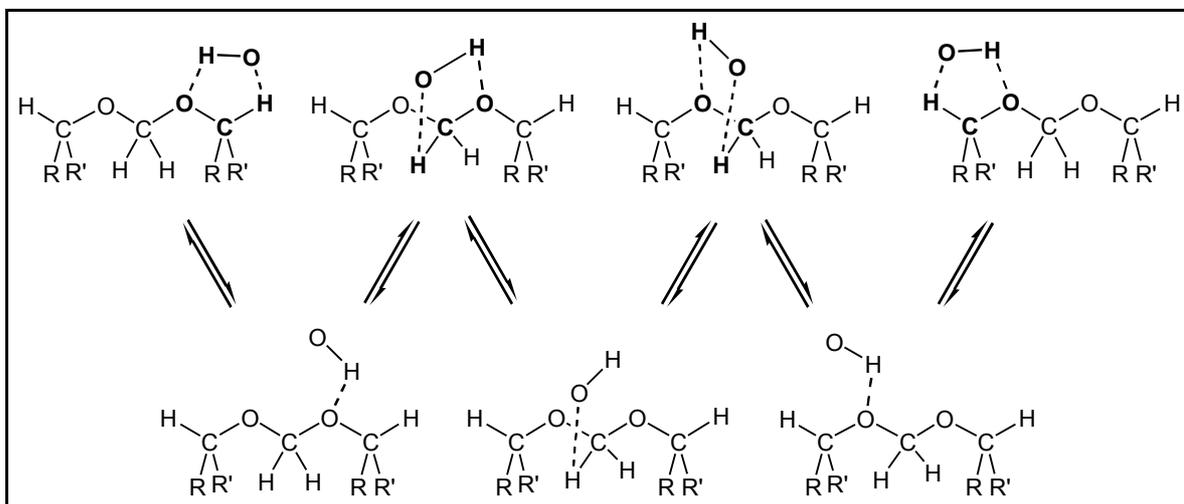
Abbildung 3.1.7.c: 5-Ring-Übergangszustand beim Angriff eines OH-Radikals am Acetal- oder Ethermolekül.



Eine derartige Koordination des angreifenden Hydroxylradikals am Kohlenwasserstoff würde die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikals in der Nähe des Moleküls deutlich erhöhen, woraus eine höhere Reaktionswahrscheinlichkeit und somit Reaktionsgeschwindigkeit resultieren würde. Die Koordination ist sowohl für Alkohole wie auch für Ether und Acetale möglich, wodurch sich sowohl die größere OH-Geschwindigkeit der Alkohole gegenüber den Alkanen als auch die unerwartet hohen Werte der Acetale und Ether erklären lassen.

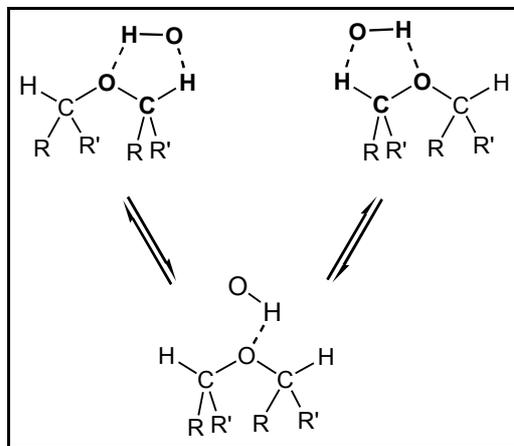
In Abbildung 3.1.7.d sind die Koordinationsmöglichkeiten des OH-Radikals am Acetalmolekül dargestellt.

Abbildung 3.1.7.d: Vier mögliche Koordination des OH-Radikals am Acetalmolekül (obere Zeile) und die entsprechenden Übergänge (untere Zeile).



Dabei zeigt sich, daß das OH-Radikal über mehrere Koordinationspositionen am Acetal gehalten werden kann, während die Koordination am Ether nur zwei mögliche Positionen bietet (Abbildung 3.1.7.e).

Abbildung 3.1.7.e: Koordination des OH-Radikals am Ethermolekül.



Die höhere OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Acetale kann somit auf zwei Faktoren zurückgeführt werden: Zum einen auf die zusätzliche Methylengruppe zwischen den Sauerstoffatomen, zum anderen auf die höhere Zahl von Koordinationsmöglichkeiten und damit erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des OH-Radikals am Acetal.

Die beim di-*iso*-Propyl- und di-*iso*-Butylether beobachteten unerwartet niedrigen Geschwindigkeitskonstanten stützen diese Annahme. Während bei allen untersuchten Acetalen, ob lineare oder verzweigte Seitenketten, eine derartige Koordination möglich ist, wird beim di-*iso*-Propylether und beim di-*sek*-Butylether die Koordination aus sterischen Gründen behindert. Bei den Acetalen sind die beiden Alkylseitenketten durch lange -OCH₂O-Gruppen voneinander getrennt und quasi frei gegeneinander verdrehbar. Dadurch kann sich die OH-Koordination ungehindert ausbilden. Bei den Ethern hingegen sind die Alkylketten nur durch eine kurze -O-Brücke voneinander getrennt und werden dadurch in eine bestimmte Lage zueinander gezwungen. Bei linearen Ethern verursacht dies keine Probleme für die Koordination des OH-Radikals am Ether. Liegen allerdings verzweigte Alkylgruppen vor, so verursacht der Platzbedarf der Liganden eine gewisse räumliche Anordnung. Dies scheint insbesondere beim di-*iso*-Propylether, bei dem die Verzweigung direkt neben der Sauerstoff-Brücke liegt, eine räumliche Ausrichtung des Moleküls zu bewirken, die die Koordination des OH-Radikals stark erschwert oder sogar unmöglich macht. Interessanterweise liegt die geringe OH-Geschwindigkeit des di-*iso*-Propylethers dabei genau beim doppelten Wert des analogen Alkohols, was ein Indiz dafür ist, daß hier der beschleunigende Effekt, der bei den Acetalen wirkt, nicht wirksam ist und die OH-Reaktivität des di-*iso*-Propylethers der im Vergleich zum *iso*-Propanol doppelt so hohen Zahl abstrahierbarer H-Atome entspricht. Leider liegen bislang keine

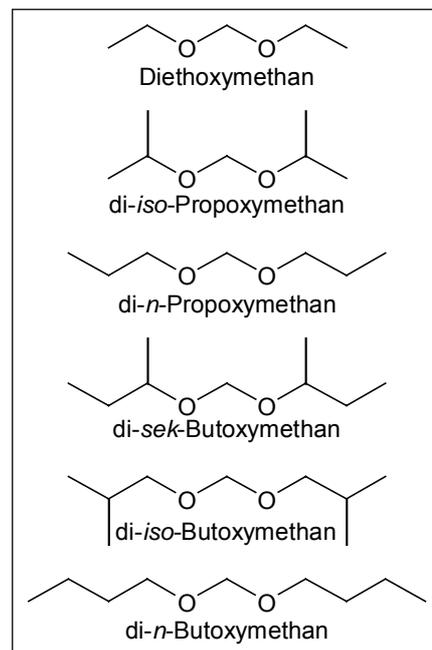
Untersuchungen zum di-*sek*-Butylether vor, der sich ebenso wie di-*iso*-Propylether verhalten sollte. Die gleiche – wenn auch schwächere – Tendenz zeigt di-*iso*-Butylether. Da dort die Verzweigung der Alkylketten aber weiter vom Sauerstoff entfernt sind, scheinen sie die Koordination nur in geringerem Maße zu erschweren.

Zusammengefaßt bedeutet dies, daß die beobachteten hohen Geschwindigkeitskonstanten der Acetale neben elektronischen und induktiven Effekten durch einen weiteren beschleunigenden Prozeß ermöglicht werden. Dabei handelt es sich vermutlich um eine koordinative Wechselwirkung unter Ausbildung eines 5-Ring-Übergangszustandes, die das angreifende OH-Radikal in der Nähe des Moleküls hält und somit die Reaktionswahrscheinlichkeit erhöht. Außer bei Acetalen wirkt dieser Effekt auch bei linearen, nicht sterisch aufwendigen Ethern stark reaktionsbeschleunigend.

3.2 Mechanistische Untersuchungen an Acetalen

Produkte des OH-Radikal-initiierten Abbaus von R-OCH₂O-R

Für sechs verschiedene Acetale der allgemeinen Form R-OCH₂O-R mit R = CH₂CH₃ (Diethoxymethan), R = CH(CH₃)₂ (di-*iso*-Propoxymethan), R = (CH₂)₂CH₃ (di-*n*-Propoxymethan), R = CH(CH₃)CH₂CH₃ (di-*sek*-Butoxymethan), R = CH₂CH(CH₃)₂ (di-*iso*-Butoxymethan) und R = (CH₂)₃CH₃ (di-*n*-Butoxymethan) wurden die Produkte des OH-initiierten Abbaus in Gegenwart von NO_x untersucht. Diese Untersuchungen wurden für alle Verbindungen unter atmosphärennahen Bedingungen im EUPHORE-Photoreaktor durchgeführt. Zusätzlich wurden Labormessungen im 1080 l-Reaktor in Wuppertal gemacht, wobei die beiden Verbindungen Diethoxymethan und di-*n*-Butoxymethan dort nicht untersucht wurden, da dies bereits von *Maurer* [1999] durchgeführt wurde.

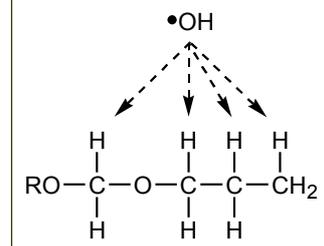


Im folgenden werden zunächst die für alle Acetale, R-OCH₂O-R, allgemeinen Abbau-mechanismen diskutiert. Danach werden im einzelnen die Ergebnisse der verschiedenen Acetale vorgestellt, die man durch die Reaktionsmöglichkeiten der unterschiedlichen Seitenketten erhält.

3.2.1 Allgemeiner Abbaumechanismus der Acetale R-OCH₂O-R

Der primäre Reaktionsschritt des OH-Radikal-initiierten Abbaus von Acetalen der Struktur R-OCH₂O-R erfolgt durch H-Abstraktion. Dieser Angriff kann über verschiedene Positionen des Moleküls verlaufen. Zum einen kann es zu einem Angriff an der zentralen OCH₂O-Gruppe kommen, die alle untersuchten Acetale gemeinsam haben. Desweiteren ist die Reaktion der Seitenkette möglich, wobei verschiedene CH-, CH₂- oder CH₃-Gruppen zur Verfügung stehen je nach Struktur des Restes R des Acetals.

Verschiedene Angriffspunkte am di-*n*-Propoxymethan.

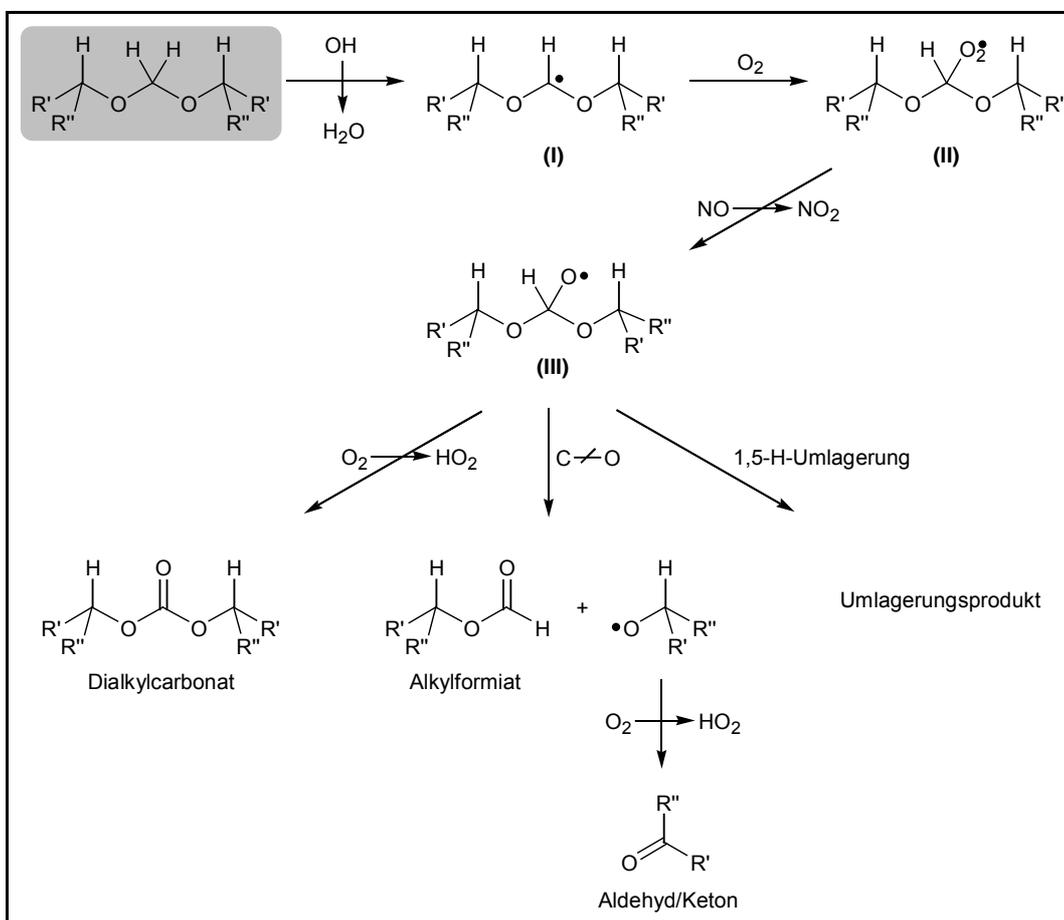


Angriff an der OCH₂O-Gruppe

Der aus dem Angriff eines OH-Radikals an der zentralen OCH₂O-Gruppe resultierende Abbaumechanismus wird verallgemeinernd für alle untersuchten Acetale in Abbildung 3.2.1.a dargestellt. Die Reaktion eines OH-Radikals an dieser Gruppe unter Abstraktion

eines H-Atoms führt zum Radikal $R-O(\dot{C})HO-R$ (I), das Sauerstoff anlagert und zum Peroxyradikal $R-OC(O_2\cdot)HO-R$ (II) wird. Durch die Reaktion mit NO entsteht daraus ein Alkoxyradikal (III). Für dieses Alkoxyradikal gibt es drei verschiedene Möglichkeiten weiterzureagieren. So ist die Reaktion mit Sauerstoff möglich, die unter C-H-Bindungsbruch ein Dialkylcarbonat erzeugt. Denkbar ist auch ein C-O-Bindungsbruch, der zum Zerfall des Moleküls führt und neben einem Alkylformiat ein Alkoxyradikal entstehen lässt, das weiter zu einem Aldehyd oder Keton reagiert je nach Art der Ausgangsverbindung. Eine dritte Möglichkeit ist eine 1,5-H-Umlagerung, bei der es über einen 6-Ring-Übergangszustand zu einer intramolekularen H-Abstraktion kommt. Abbildung 3.2.1.b zeigt diese Reaktionsmöglichkeit im Detail.

Abbildung 3.2.1.a: Allgemeiner Abbaumechanismus für Acetale bei einem OH-Angriff an der OCH_2O -Gruppe.

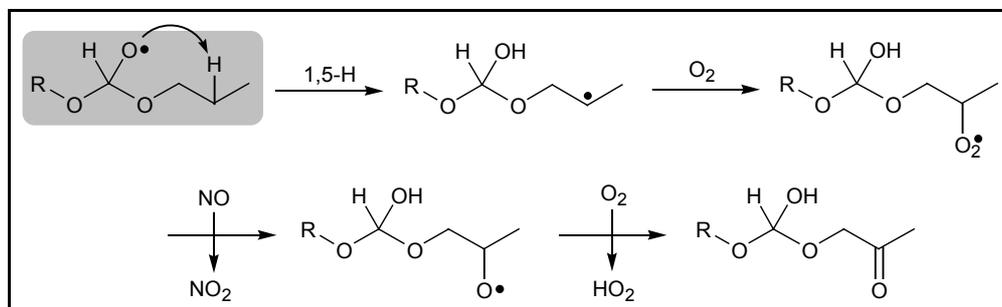


R' = Alkyl; R'' = Alkyl oder H je nachdem ob es sich beim α -C-Atom um ein sekundäres C-Atom (Diethoxy-, di-*n*-Propoxy-, di-*iso*-Butoxy-, di-*n*-Butoxymethan) oder ein tertiäres C-Atom (di-*iso*-Propoxy-, di-*sek*-Butoxymethan) handelt.

Eine 1,5-H-Umlagerung, wie sie in Abbildung 3.2.1.b am Beispiel des di-*n*-Propoxymethans dargestellt ist, ist für alle untersuchten Acetale denkbar. Allerdings ist diese intramolekulare Abstraktion für langkettige Acetale energetisch günstiger als für Diethoxy-

methan oder di-*iso*-Propoxymethan, da dann die Abstraktion eines sekundären oder tertiären H-Atoms erfolgen kann.

Abbildung 3.2.1.b: Mögliche 1,5-H-Umlagerung nach einem Angriff an der OCH₂O-Gruppe eines Acetals.



Bei der Reaktion kommt es zur Bildung einer Hydroxyfunktion und einer neuen Radikalposition, die mit Sauerstoff ein Alkylperoxyradikal bildet. Dieses reagiert mit NO weiter zum Alkoxyradikal, woraus dann unter H-Eliminierung eine Ketofunktion gebildet wird. Inwiefern das bei dieser Umlagerung entstehende Produkt mit einer R-OC(OH)HO-R'-Funktion in der Gasphase stabil ist, ist fraglich. Nachgewiesen werden konnten derartige Verbindungen bislang nicht.

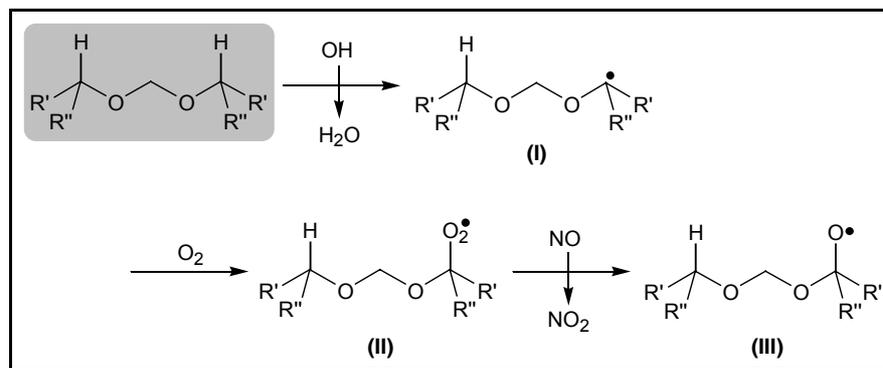
H-Abstraktion an der Seitenkette

Der zweite Reaktionsweg der Acetale ist die Oxidation der Seitenkette. Da die untersuchten Acetale in ihren Seitenketten von C₂ bis C₄ variieren, sind auch unterschiedliche Angriffspunkte des OH-Radikals denkbar und somit verschiedene Produkte möglich. Vergleicht man die Reaktion der Acetal-Seitenketten mit denen von Alkoholen und Ethern [Kwok u. Atkinson, 1995; Stemmler *et al.*, 1997], bei denen die Oxidation hauptsächlich über die Reaktion des durch den Sauerstoff aktivierten α -C-Atoms stattfindet, so kann man annehmen, daß dies auch bei Acetalen entsprechend abläuft und die H-Abstraktion hauptsächlich am direkt zum Sauerstoffatom benachbarten C-Atom stattfindet. Überträgt man die aus der SAR-Methode [Kwok u. Atkinson, 1995] für Ether R-O-R bestimmten Werte auf die Reaktion der Seitenkette R der Acetale R-OCH₂O-R, so läßt sich die Verteilung der Angriffe an den einzelnen CH-, CH₂- oder CH₃-Gruppen abschätzen. Daraus läßt sich schließen, daß der OH-Angriff an der Seitenkette größtenteils am α -C-Atom stattfindet und zwar für Diethoxy- und di-*iso*-Propoxymethan zu etwa 98 % (~ 2 % am β -C-Atom), für di-*n*-Propoxy- und di-*sek*-Butoxymethan zu etwa 90 % (~ 10 bzw. 5 % am β -C-Atom) und für di-*iso*-Butoxy- und di-*n*-Butoxymethan zu etwa 80 % (~ 20 bzw. 11 % am β -C-Atom), wobei der Anteil des α -C-Atoms mit steigender Länge der Seitenkette (steigender Zahl von CH- oder CH₂-Gruppen)

leicht abnimmt. Der Einfluß der H-Abstraktion an CH₃-Gruppen kann anhand dieser Abschätzung vernachlässigt werden.

Für alle untersuchten Acetale ergibt sich der gleiche Mechanismus für eine H-Abstraktion in α -Position der Seitenkette entsprechend Abbildung 3.2.1.c.

Abbildung 3.2.1.c: Allgemeiner Mechanismus für einen OH-Angriff am α -C-Atom der Acetalseitenkette.



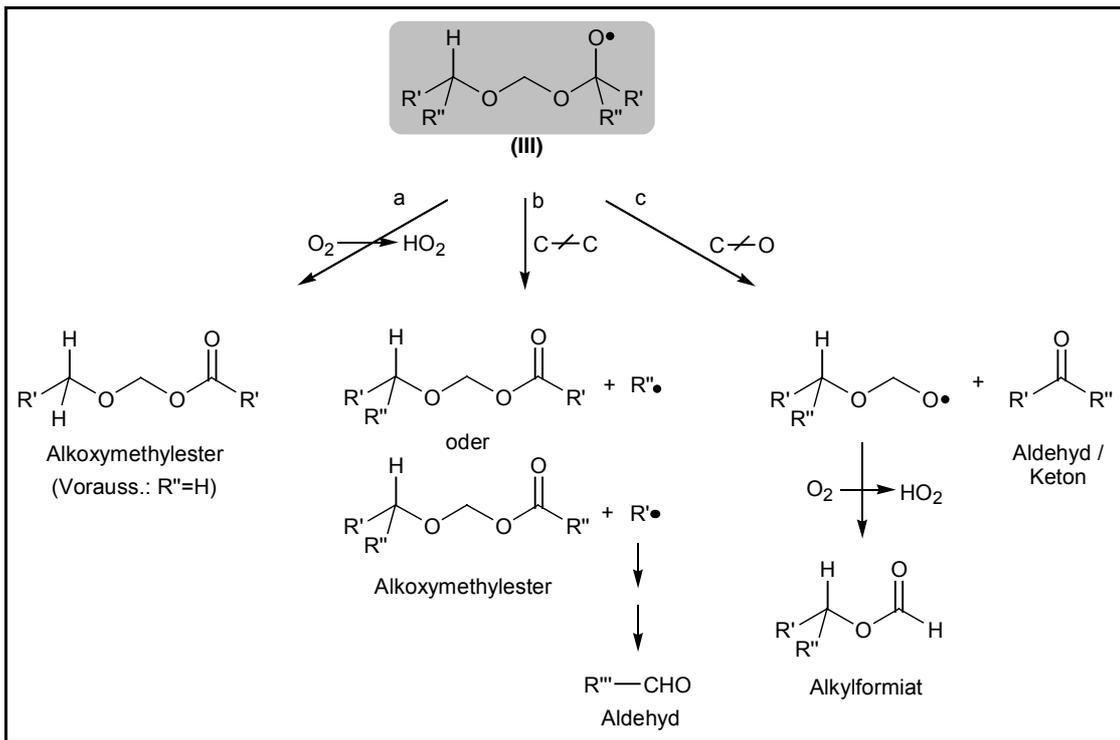
$\text{R}' = \text{Alkyl}$, $\text{R}'' = \text{Alkyl oder H}$.

Die Reaktion des Acetalmoleküls erzeugt ein Alkylradikal (I), das mit O₂ zu einem Alkylperoxyradikal (II) reagiert, welches durch Reaktion mit NO zu einem Alkoxyradikal (III) wird. Für das Alkoxyradikal (III) gibt es nun verschiedene Möglichkeiten der weiteren Reaktion, die zum Teil von der Art der Reste R' und R'' bestimmt werden.

Wie in Abbildung 3.2.1.d beschrieben, kann es zur Reaktion mit Sauerstoff kommen (Kanal a), sofern es sich um ein sekundäres Radikal handelt, also noch ein abstrahierbares H-Atom vorhanden ist (R'' = H). Dabei kommt es zur Bildung eines Alkoxy-methylesters. Weiterhin ist die Reaktion des Alkoxyradikals (III) unter C-C-Bindungsbruch zwischen α -C und β -C-Atom möglich (Kanal b), wobei, wenn zwei verschiedene Alkylreste R' und R'' vorhanden sind, unterschiedliche Produkte entstehen können. Es kommt dabei unter Abspaltung eines Alkylradikals R'· (oder R''·) zur Bildung eines Alkoxy-methylesters R-OCH₂OC(O)R'' (oder R-OCH₂OC(O)R'). Das abgespaltene Alkylradikal R'· oder R''· reagiert weiter zum entsprechenden Aldehyd R''-CHO. Der dritte Reaktionsweg ist die Spaltung der C-O-Bindung zwischen α -C-Atom und Acetalsauerstoff (Kanal c), was zur Bildung eines Aldehyds bzw. Ketons (R'' = H bzw. Alkyl) und eines Alkoxy-methoxyradikals R-OCH₂O· führt. Für Radikale des Typ R-OCH₂O· ist bekannt, daß sie mit O₂ zu Alkylformiaten R-OCHO reagieren [Sehested *et al.*, 1996; Tuazon *et al.*, 1991; Japar *et al.*, 1990].

Eine intramolekulare H-Abstraktion über eine 1,5-H-Umlagerung ist nur bei di-*n*-Butoxymethan möglich und wird daher bei den Ergebnissen zu dieser Verbindung diskutiert (Kap. 3.2.7, S. 78).

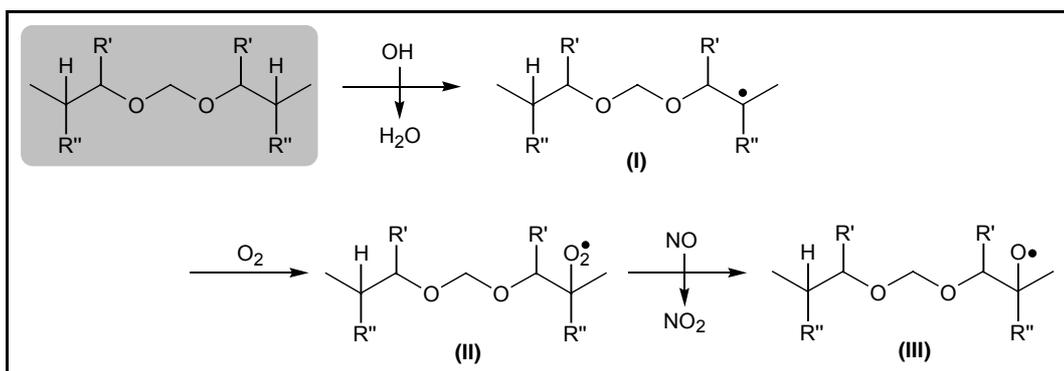
Abbildung 3.2.1.d: Allgemeiner Abbaumechanismus für Acetale bei einem OH-Angriff am α -C-Atom der Seitenkette.



R' = Alkyl, R'' = Alkyl oder H.

Bei den längerkettigen Acetalen di-*n*-Propoxy-, di-*iso*-Butoxy- und di-*sek*-Butoxymethan befindet sich in β -Position der Seitenkette ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom. Eine H-Abstraktion durch OH-Radikale in dieser Position ist daher denkbar, auch wenn sie vermutlich nur einen geringen Anteil an der Reaktion der Seitenkette ausmacht.

Abbildung 3.2.1.e: Allgemeiner Mechanismus für den OH-Angriff in β -Position der Seitenkette.

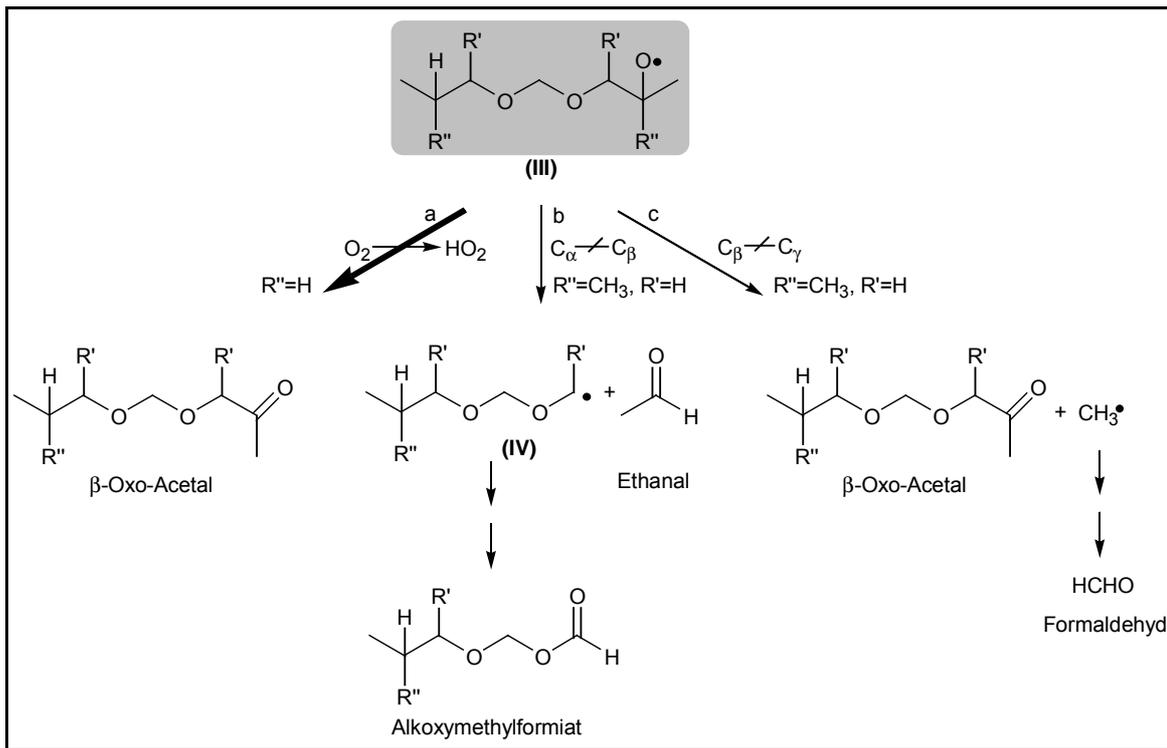


di-*n*-Propoxymethan: R' = R'' = H; di-*iso*-Butoxymethan: R' = H, R'' = CH₃; di-*sek*-Butoxymethan: R' = CH₃, R'' = H.

Die H-Abstraktion in β -Position der Seitenkette erfolgt analog zu der Reaktion in α -Position (Abbildung 3.2.1.c). Das entstehende β -Alkoxyradikal (I) reagiert mit O₂ zu einem Peroxyradikal (II), das dann durch NO zu einem Alkoxyradikal (III) reduziert wird.

In Abbildung 3.2.1.f sind die weiteren für dieses Radikal möglichen Reaktionsschritte aufgezeigt. Diese hängen vom Rest R'' ab. Da sich das Radikal in β -Position und nicht direkt benachbart zum Sauerstoffatom befindet, kann man davon ausgehen, daß die Reaktion vergleichbar mit der von Alkoxyradikalen aus Alkanen abläuft. Ist R'' = H (für di-*n*-Propoxy- und di-*sek*-Butoxymethan), so ist die Reaktion mit Sauerstoff möglich (Kanal a), die zur Ausbildung einer Ketofunktion unter Beibehaltung der Kohlenstoffkette führt.

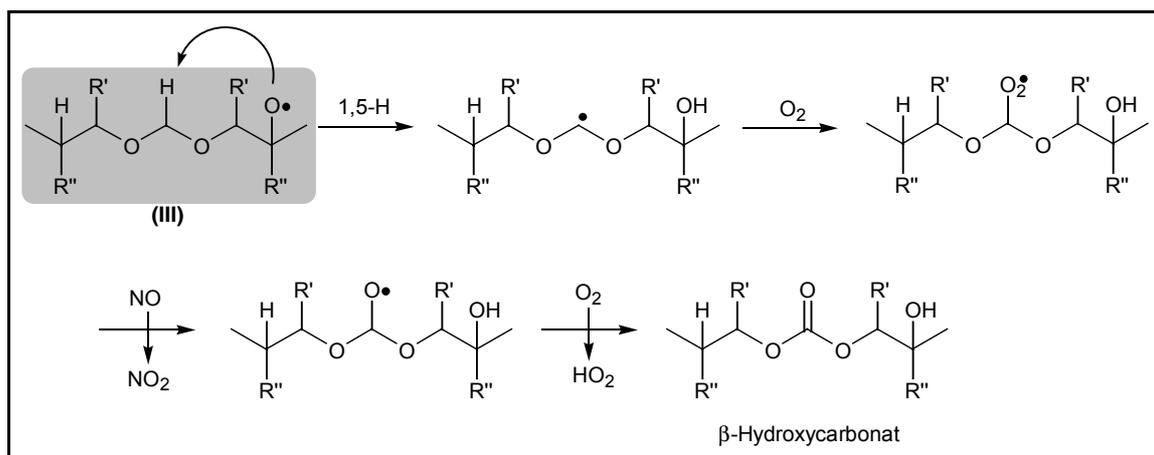
Abbildung 3.2.1.f: Allgemeiner Abbaumechanismus für Acetale bei einem OH-Angriff am β -C-Atom der Seitenkette.



Wenn R'' = CH₃ (nur bei di-*iso*-Butoxymethan), ist die Reaktion mit O₂ nicht möglich, und das Alkoxyradikal (III) muß unter C-C-Bindungsbruch zerfallen. Der Bruch zwischen α - und β -C-Atom (Kanal b) führt unter Abspaltung von Ethanal zur Bildung des Radikals (IV), das über mehrere Reaktionsschritte zu einem Alkoxymethylformiat wird. Da diese Reaktion nur für di-*iso*-Butoxymethan möglich ist, entsteht *iso*-Butoxymethylformiat. Kommt es zu einer Bindungsspaltung zwischen β - und γ -C-Atom der Seitenkette (Kanal c), wird ein β -Oxo-acetal gebildet (in diesem Fall 3,7-Dimethyl-4,6-dioxononan-2-on) und ein CH₃•-Radikal abgespalten, das zu Formaldehyd weiterreagieren kann.

Für das Alkoxyradikal (III) aus dem Angriff in β -Position ist auch eine 1,5-H-Umlagerung möglich, bei der ein H-Atom der zentralen OCH₂O-Gruppe abstrahiert wird. Abbildung 3.2.1.g zeigt den Mechanismus dieser Umlagerung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, der die Umkehr der H-Umlagerung ausgehend vom Angriff an der zentralen OCH₂O-Gruppe darstellt (vgl. Abbildung 3.2.1.b).

Abbildung 3.2.1.g: Mechanismus der 1,5-H-Umlagerung ausgehend vom β -Alkoxyradikal aus der H-Abstraktion in β -Position.



di-*n*-Propoxymethan: $R' = R'' = H$; di-*iso*-Butoxymethan: $R' = H$, $R'' = CH_3$; di-*sek*-Butoxymethan: $R' = CH_3$, $R'' = H$.

Durch diese Umlagerung kommt es zur Bildung einer Hydroxyfunktion am β -C-Atom und zur Verlagerung der Radikalposition an das Kohlenstoffatom zwischen den Sauerstoffatomen. Die Reaktion mit Sauerstoff führt zum Peroxyradikal, das mit NO zum Alkoxyradikal reagiert. Dieses Alkoxyradikal entspricht, abgesehen von der β -Hydroxyfunktion, dem aus der OH -Reaktion an der zentralen OCH_2O -Gruppe gebildeten Radikal (vgl. Abbildung 3.2.1.a). In Analogie zu diesem Radikal ($R-OC(O\cdot)HO-R$), das hauptsächlich zur Bildung von Carbonat führt, kann man auch davon ausgehen, daß es zur Bildung des β -Hydroxycarbonats kommt.

Aus der Produktverteilung kann man für die verschiedenen Acetale sagen, daß der Hauptreaktionsweg die H-Abstraktion am α -C-Atom ist, mit einem anschließenden C-C-Bindungsbruch. In geringerem Maße kommt es zur H-Abstraktion an der zentralen CH_2 -Gruppe, wo die Reaktion mit Sauerstoff zum Carbonat führt. In den folgenden Kapiteln (3.2.2 bis 3.2.7) wird detaillierter auf die Produkte und Mechanismen der einzelnen Acetale eingegangen. Abschließend werden die erhaltenen Ergebnisse zu allgemeinen Reaktionsmechanismen der Acetale qualitativ und quantitativ zusammengefaßt (Kap. 3.2.8, S. 85).

Die Produktausbeuten der Experimente in der EUPHORE-Kammer und im 1080 I-Reaktor stammen größtenteils aus FTIR-Auswertungen. Manche Werte sind mit einigen der in der EUPHORE-Kammer zusätzlich zur Verfügung stehenden Meßmethoden (GC-PID und „Trace Gas Analyzer“ für Kohlenwasserstoffe, HPLC für Carbonyle) bestimmt worden, was bei den entsprechenden Werten angegeben ist.

3.2.2 Mechanismus des OH-Radikal-initiierten Diethoxymethan-Abbaus

Der OH-initiierte Abbau von Diethoxymethan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_3$) liefert als Hauptprodukte Ethoxymethylformiat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{O-C(O)H}$) und Formaldehyd zu 55 bzw. 73 mol%. Desweiteren wurden geringere Mengen an Diethylcarbonat, Ethoxymethylacetat und Ethanal nachgewiesen. Tabelle 3.2.2.a zeigt die molaren Ausbeuten der identifizierten Produkte.

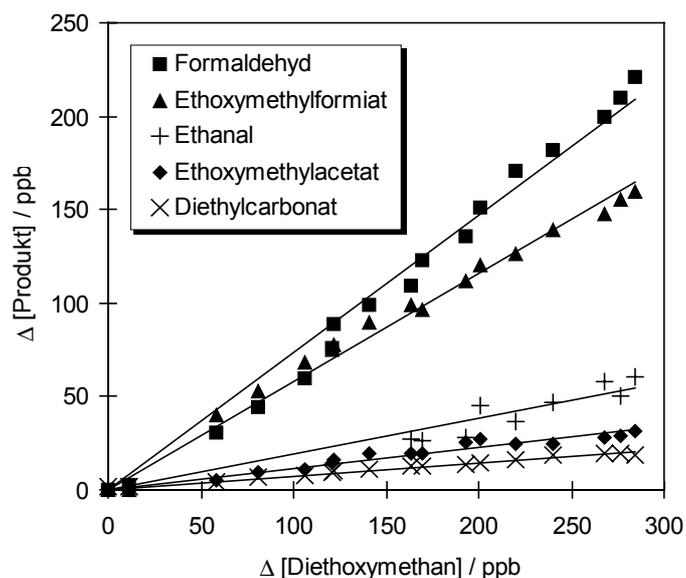
Tabelle 3.2.2.a: Produkte des OH-initiierten Abbaus von Dimethoxymethan in Anwesenheit von NO_x (EUPHORE-Reaktionskammer).

Produkt	Ausbeute [mol%] diese Arbeit	Ausbeute [mol%] Literatur [#]
Ethoxymethylformiat	55±3 ^{&}	65±13
HCHO	73±2 ^{&‡}	80±16
Diethylcarbonat	7±2 (TGA: 9±3)	8±2
Ethanal	19±13 (HPLC: 22±4) ^{&‡}	32±6
Ethoxymethylacetat	11±3 ^{&}	≤ 3 (7±1) [‡]
Methylendiformiat	≤ 2	
Ethylformiat	nicht nachweisbar	≤4
Nitrate und Peroxyacetylnitrate	Nitrate u. PAN (qualitativ)	
Kohlenstoffausbeute	(85±14) %C	

Umsatz: 75 % (EUPHORE); [&]korrigiert gegen OH-Verlust; [‡]korrigiert gegen Photolyseverlust (vgl. Kapitel 2.1.5); [#] H_2O_2 als OH-Quelle [Maurer, 1999]; [‡] MeNO_2 als OH-Quelle.

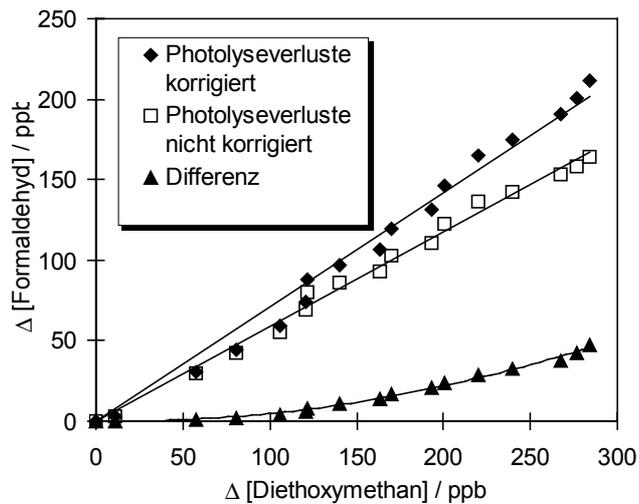
Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit der einzigen verfügbaren Literaturquelle [Maurer, 1999] überein. Abbildung 3.2.2.a zeigt die Bildung einiger Produkte im Verlauf der Abbaureaktion von Diethoxymethan mit OH-Radikalen.

Abbildung 3.2.2.a: Produktbildung beim Abbau von Diethoxymethan mit OH-Radikalen.



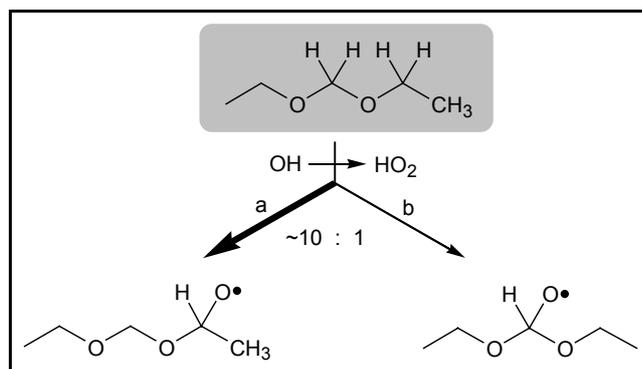
Auch nach Abzug der Absorptionen aller identifizierten Substanzen verbleiben noch Restabsorption im FTIR-Spektrum entsprechend der nicht vollständigen Kohlenstoffbilanz der Produktanalyse. Das Restspektrum zeigt unter anderem Banden bei etwa 1750 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} und 800 cm^{-1} , was für die Anwesenheit von Nitraten spricht. Mit dem „Trace Gas Analyzer“ wurden etwa doppelt so hohe Konzentrationen an Ethanal gemessen wie mit FTIR und HPLC. Vermutlich handelt es sich dabei um eine oder mehrere instabile Verbindungen wie Hydroperoxide oder Peroxynitrate, die beim Sammeln in der Kühlfalle zerfallen oder beim anschließenden Aufheizen zu Ethanal thermolysieren [Wirtz, 1999]. Die auf diese Weise gemessene Kohlenstoffmenge liegt im Bereich des nicht identifizierten Produktanteils. Der Nachweis von Hydroperoxiden mittels FTIR-Spektroskopie konnte nicht durchgeführt werden, da mögliche schwache Banden durch die starken Absorptionen von CO_2 und Wasser überdeckt wurden.

Unter den experimentellen Bedingungen kommt es zu einer relativ starken Photolyse des gebildeten Formaldehyds. Vergleicht man den um OH- und Photolyseverlust korrigierten Konzentrationsverlauf mit dem, der nur um die OH-Verluste korrigiert ist, so zeigt sich deutlich die durch die Photolysereaktion bewirkte Differenz. Diese macht zum Ende der Reaktion eine Verringerung von etwa 20 % gegenüber dem entsprechend korrigierten Wert aus.

Abbildung 3.2.2.b: Formaldehyd-Photolyseverluste während des Diethoxymethan-Abbaus.

Mechanismus des Diethoxymethan-Abbaus

Der Abbau von Diethoxymethan durch OH-Radikale kann entweder durch eine H-Abstraktion an der Methylengruppe zwischen den Sauerstoffatomen (Abbildung 3.2.2.c Kanal b) oder an der Seitenkette (Kanal a) und dort fast ausschließlich am α -C-Atom stattfinden (vgl. Kap. 3.2.1). Die H-Abstraktion an der CH_3 -Gruppe der Seitenkette ist für Diethoxymethan sehr unwahrscheinlich.

Abbildung 3.2.2.c: Mögliche Positionen einer H-Abstraktion durch OH-Radikale am Diethoxymethan.

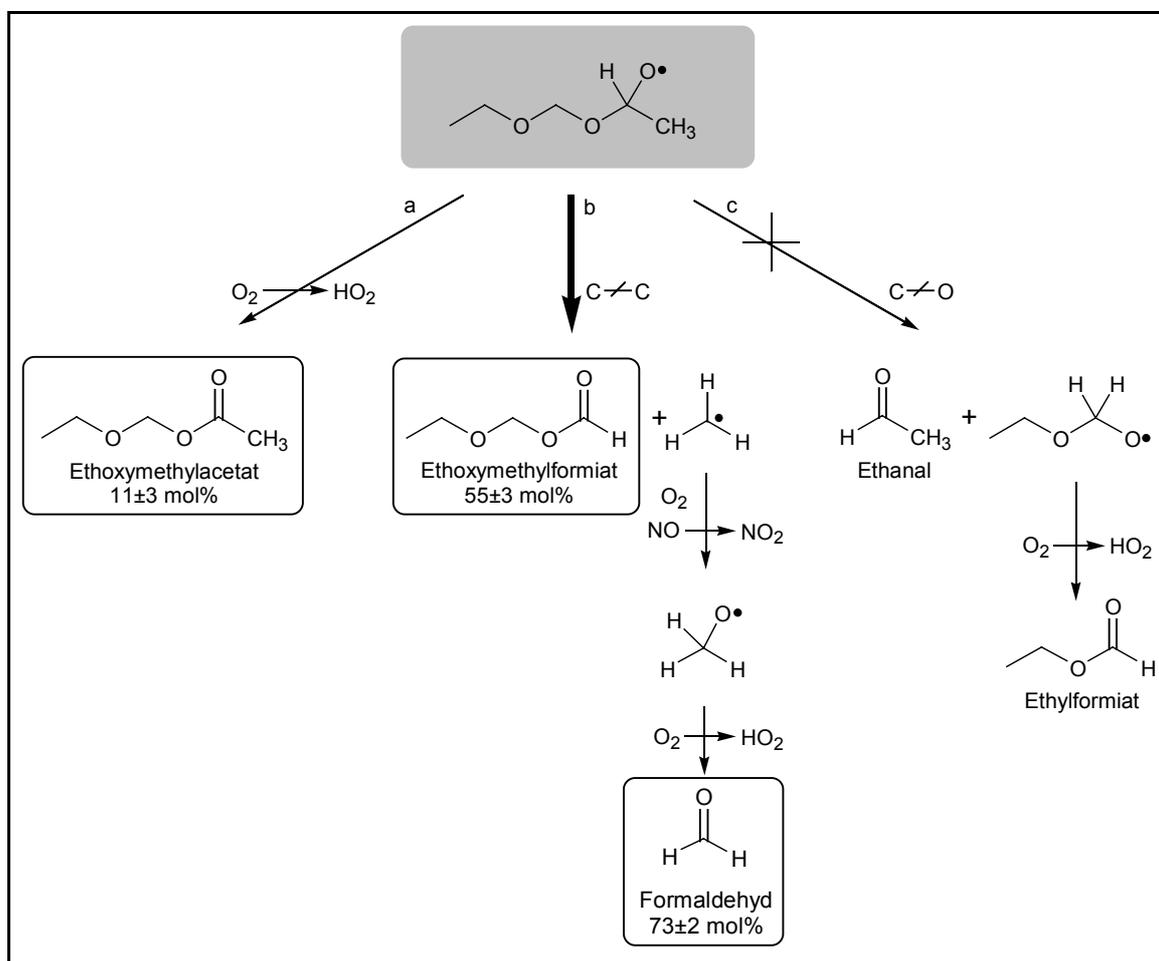
Die Produktverteilung läßt den Schluß zu, daß der Hauptkanal der Reaktion über einen Angriff an der Seitenkette erfolgt.

H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette

Das beim Angriff am α -C-Atom der Seitenkette entstehende Alkoxyradikal kann über drei verschiedene Reaktionswege zerfallen. In Abbildung 3.2.2.d sind die möglichen

Reaktionswege und die nachgewiesenen Ausbeuten der entsprechenden Produkte angegeben. Das Alkoxyradikal $C_2H_5-OCH_2O-C(O\cdot)HCH_3$ kann durch Eliminierung eines H-Atoms (Kanal a) oder durch Bindungsbruch einer C-C- (Kanal b) bzw. einer C-O-Bindung (Kanal c) weiterreagieren. Die Reaktion des Alkoxyradikals $C_2H_5-OCH_2O-C(O\cdot)HCH_3$ mit O_2 führt zur Bildung von Ethoxymethylacetat, was wie auch Ethoxymethylformiat, nur durch eine Reaktion an der Seitenkette gebildet werden kann. Der bevorzugte Reaktionsweg dieses Alkoxyradikals ist offensichtlich der C-C-Bindungsbruch (Kanal b), der zum Hauptprodukt Ethoxymethylformiat führt. Gleichzeitig wird ein CH_3 -Radikal abgespalten, das zu Formaldehyd weiterreagiert.

Abbildung 3.2.2.d: Produktbildung bei einer Reaktion über das α -C-Atom der Seitenkette des Diethoxymethans.



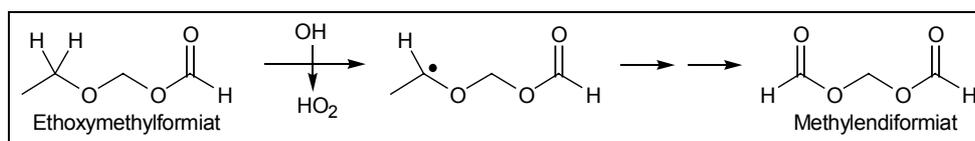
○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeuten bezogen auf die Gesamtreaktion

Die Reaktion über einen C-O-Bindungsbruch (Kanal c) würde zu einem Molekül Ethanal und einem $CH_3CH_2-OCH_2O\cdot$ -Radikal führen. Für Radikale des Typs $R-OCH_2O\cdot$ ist bekannt, daß sie mit O_2 zu Formiaten $ROCHO$ reagieren [Sehested *et al.*, 1996; Tuazon *et al.*, 1991; Japar *et al.*, 1990]. Damit sollte es zur Bildung von Ethylformiat kommen,

wenn das Radikal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{O}\cdot$ entsteht. Da kein Ethylformiat nachgewiesen werden konnte, ist die Möglichkeit eines C-O-Bindungsbruchs (Kanal c) sehr unwahrscheinlich.

Der weitere Abbau des Hauptprodukts Ethoxymethylformiat durch OH-Radikale entsprechend Abbildung 3.2.2.e findet nur in sehr geringem Maße statt, da lediglich maximal 2 mol% an Methylendiformiat nachgewiesen werden konnten. Initiiert wird die Bildung von Methylendiformiat durch H-Abstraktion an dem noch nicht oxidierten α -C-Atom. Der Bildungsmechanismus entspricht dem des Ethoxymethylformiats (vgl. Abbildung 3.2.2.c und Abbildung 3.2.2.d).

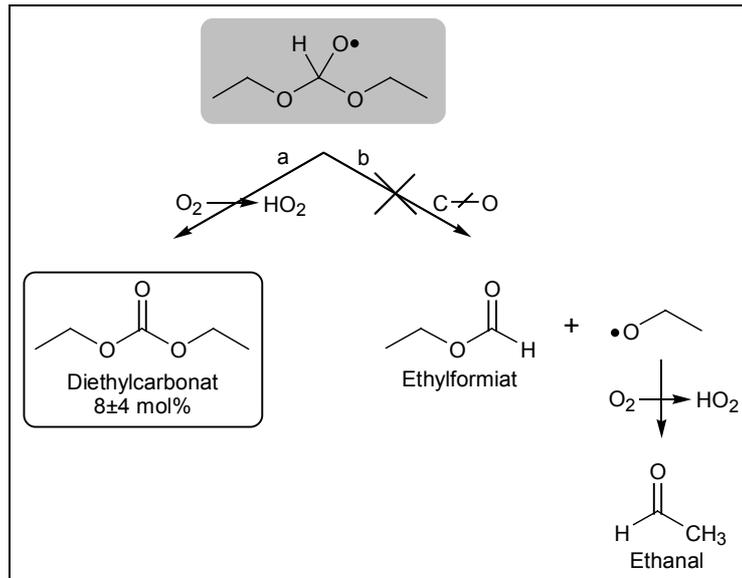
Abbildung 3.2.2.e: Sekundärreaktion von Ethoxymethylformiat zu Methylendiformiat.



H-Abstraktion an der OCH₂O-Gruppe

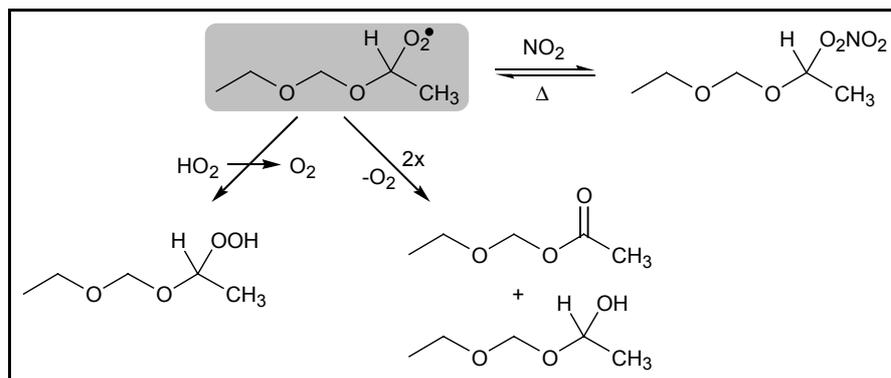
Die nachgewiesene Ausbeute an Diethylcarbonat zeigt eindeutig, daß der Angriff eines OH-Radikals auch an der mittleren Methylengruppe stattfindet. In Abbildung 3.2.2.f ist ein entsprechender Bildungsmechanismus dargestellt. Das beim Angriff in der Mitte gebildete Alkoxyradikal reagiert mit Sauerstoff und bildet so das Carbonat (Kanal a).

Der denkbare Weg einer C-O-Bindungsspaltung beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC(O}\cdot\text{)HOC}_2\text{H}_5$ -Radikal (Kanal b) würde zu Ethylformiat und Ethanal führen. Dieser Reaktionsweg läßt sich ausschließen, da kein Ethylformiat nachweisbar ist.

Abbildung 3.2.2.f: Bildungsmechanismus für Diethylcarbonat.

O= nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion.

Unter EUPHORE-Bedingungen kommt es im Laufe der Reaktion zu einer Oxidation des NO zu NO_2 . Dadurch verändert sich das Reaktionssystem, und die Lebensdauer der RO_2^- -Radikale erhöht sich. So können die durch Abstraktion eines H-Atoms und anschließende Anlagerung von O_2 entstandenen Peroxyradikale mit NO_2 oder mit RO_2^- oder HO_2^- -Radikalen reagieren (Abbildung 3.2.2.g und Abbildung 3.2.2.h). Die FTIR-Spektren zeigen Hinweise auf eine derartige Bildung von Acylperoxynitraten.

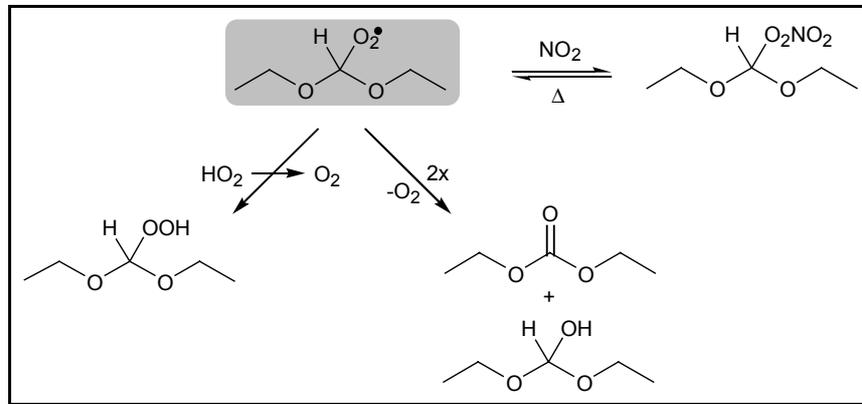
Abbildung 3.2.2.g: Mögliche Reaktionen unter NO-armen Bedingungen.

Durch Reaktion mit HO_2 kann es sowohl an der OCH_2O -Gruppe wie auch am α -C-Atom zur Bildung von Hydroperoxiden kommen.

Über Peroxyradikalreaktionen des Typs: $2 RCH_2O_2 \cdot \rightarrow RCHO + RCH_2OH + O_2$ ist die Bildung von möglicherweise instabilen „Alkoholen“ denkbar. Bei einer Reaktion über das α -C-Atom kommt es zur Bildung eines Halbacetals (Abbildung 3.2.2.g) und bei einer Reaktion über die OCH_2O -Gruppe zu $CH_3CH_2-OC(OH)HO-CH_2CH_3$ (Abbildung 3.2.2.h).

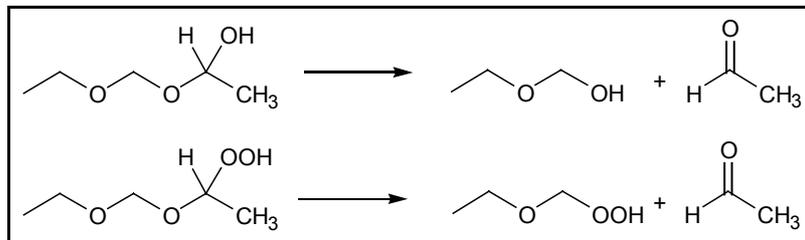
Beide Verbindungen sowie die entsprechenden Hydroperoxide sind vermutlich unter GC-Bedingungen nicht stabil, und ihr Zerfall könnte der Grund für die gegenüber FTIR-Messungen erhöhte Ausbeute an Ethanal sein.

Abbildung 3.2.2.h: Mögliche Reaktionen unter NO-armen Bedingungen.



Unklar ist bislang der Ursprung des nachgewiesenen Ethanals. Seine Bildung ist nach den üblichen Reaktionsmechanismen nur bei gleichzeitiger Bildung von Ethylformiat möglich, was aber nicht entsteht. Möglicherweise ist es das Spaltprodukt aus dem Zerfall der im NO-armen System entstehenden α -Alkohol- oder α -Hydroperoxid-Verbindung (Abbildung 3.2.2.g).

Abbildung 3.2.2.i: Isomerisierungsreaktion unter Abspaltung von Ethanal.



Für Halbacetale ($\text{R}-\text{OCH}_2\text{OH}$) ist bekannt, daß sie in Lösung zerfallen. Inwiefern solche oder ähnliche Verbindungen in der Gasphase stabil sind oder entsprechend Abbildung 3.2.2.i zerfallen, ist nicht bekannt. Die dabei entstehenden Produkte wären allerdings ebenfalls wieder Halbacetale und zerfallen möglicherweise weiter. Eine derartige Isomerisierungsreaktion eines Hydroperoxids wird von *Wenger* [1999] als Erklärung für die unerwartete Produktverteilung beim Abbau von di-*iso*-Propylether unter ähnlichen Bedingungen herangezogen. So kommt es bei einem großen NO_2/NO -Verhältnis zur Bildung von Aceton anstelle des bei NO-Überschuß entstehenden *iso*-Propylacetats. Eindeutig läßt sich die Bildung bislang aber noch nicht erklären.

Die Verbindungen Ethoxymethylformiat und Ethoxymethylacetat sind eindeutig Produkte aus dem OH-Angriff an der Seitenkette, d. h. mindestens 66 ± 6 % des OH-Angriffs laufen über die Seitenkette und dort vermutlich über das α -C-Atom. Die Bildung von Ethanal erfolgt sehr wahrscheinlich ebenfalls über eine Reaktion an der Seitenkette. Je nachdem, ob man ein oder zwei Moleküle Ethanal pro abgebautem Diethoxymethanmolekül erhält, erhöht sich damit der Anteil der Seitenkettenreaktion auf mindestens 76, möglicherweise 86 %.

Tabelle 3.2.2.b: Wahrscheinlichkeit der Hauptreaktionskanäle des Abbaus von Diethoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen.

Position des primären OH-Angriffs		davon Folgereaktion über	
α -C-Atom Seitenkette	76 \pm 10 %	H-Abstraktion durch O ₂	10-15 %
		C-C-Bruch	~ 80 %
		C-O-Bruch	0 %
OCH ₂ O-Gruppe	8 \pm 4 %	H-Abstraktion durch O ₂	~ 100 %
		C-O-Bruch	0 %

Zusammengefaßt: Der Abbau des Diethoxymethanmoleküls findet hauptsächlich durch H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette statt (vgl. Tabelle 3.2.2.b). Der Angriff an der Seitenkette erfolgt etwa um einen Faktor 10 häufiger als an der zentralen CH₂-Gruppe zwischen den Sauerstoffatomen. Der OH-Angriff zwischen den O-Atomen findet zu 8 \pm 4 % statt und führt unter H-Eliminierung ausschließlich zu Diethylcarbonat, d. h. es findet ausschließlich ein C-H-Bindungsbruch und kein C-O-Bindungsbruch statt. Das bei der Reaktion der Seitenkette entstehende α -Alkoxyradikal reagiert zu etwa 80 % unter C-C-Bindungsbruch, die Reaktion mit O₂ unter Eliminierung eines H-Atoms spielt unter atmosphärischen Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle (10-15 %) und ein C-O-Bindungsbruch ist nicht zu beobachten. Etwa 10-20 % reagieren über einen bislang ungeklärten Mechanismus.

3.2.3 Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di-*iso*-Propoxymethan-Abbaus

Sowohl in der EUPHORE-Reaktionskammer als auch im 1080 I-Reaktor wurden als Hauptprodukte des OH-initiierten Abbaus von di-*iso*-Propoxymethan *iso*-Propoxymethylacetat und Formaldehyd bestimmt. Unter Laborbedingungen im 1080 I-Reaktor in Wuppertal lassen sich für diese beiden Verbindungen Ausbeuten von etwa 80 mol% nachweisen. Der Vergleich von EUPHORE-Werten mit den in Wuppertal (unter Laborbedingungen) gefundenen Werten zeigt kleine Unterschiede. So stimmt die Ausbeute an Formaldehyd für beide Systeme exakt überein, wohingegen unter EUPHORE-Bedingungen die Ausbeute an *iso*-Propoxymethylacetat etwa 25 mol% geringer ist als die im 1080 I-Reaktor gefundenen Werte.

Tabelle 3.2.3.a: Produkte des OH-initiierten Abbaus von di-*iso*-Propoxymethan in Anwesenheit von NO_x (EUPHORE-Reaktionskammer und 1080 I-Reaktor).

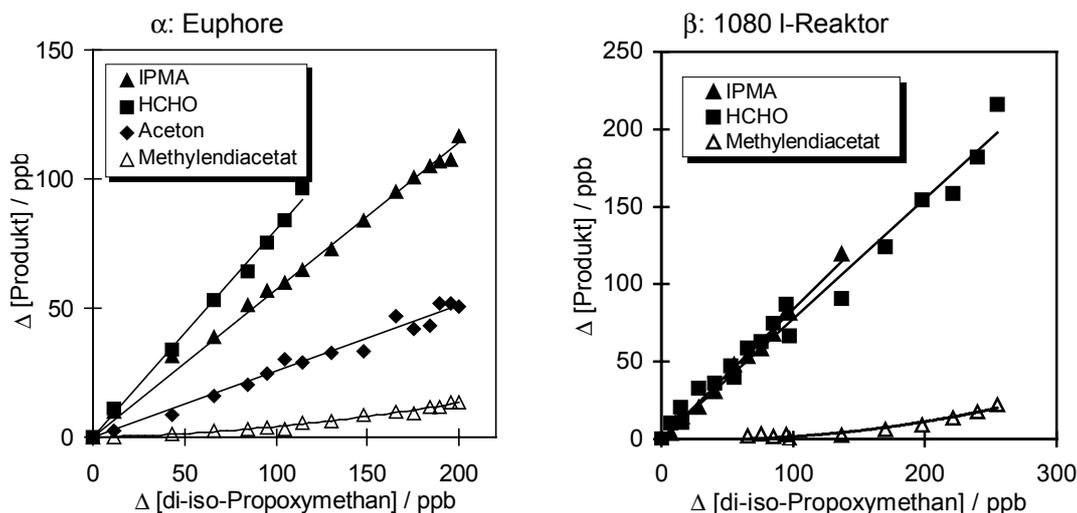
Produkte	Ausbeute [mol%]	
	EUPHORE-Kammer (HONO System)	1080 I-Reaktor (H ₂ O ₂ System)
<i>iso</i> -Propoxymethylacetat	57±9 ^{&}	84±10 ^{&}
Formaldehyd	80±8 ^{&‡}	78±6 ^{&}
Aceton	26±8 (34±8 HPLC)	< 12
<i>iso</i> -Propylformiat	9±2 ^{&}	4±3 ^{&}
Methylendiacetat	7±2 (am Ende) [↑]	9±2 (am Ende) [↑]
di- <i>iso</i> -Propylcarbonat	16±8 (TGA) [#]	nicht quantifizierbar
PAN-ähnliche Verbindungen	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Kohlenstoffausbeute	98±22 %C	94±15 %C

Umsatz: 60 % EUPHORE; 40-70 % 1080 I; [#] abgeschätzt aus di-*n*-Butylcarbonat-Werten; [&]korrigiert um OH-Verlust; [‡]korrigiert um Photolyseverlust (vgl. Kapitel 2.1.5); [↑]Ausbeute im Laufe der Reaktion ansteigend.

Es zeigt sich allerdings eine deutlich höhere Bildung von Aceton. (Die angegebene Ausbeute an Aceton im 1080 I-System entspricht lediglich der maximalen Konzentration, die sich aus der Nachweisempfindlichkeit der Verbindung ergibt, die für Aceton relativ gering ist.) Anzeichen für geringe Mengen von Carbonat lassen sich auch in den FTIR Spektren finden, die eine Bande bei 1765 cm⁻¹ aufweisen, dem Bereich, in dem die C=O-Schwingung der Carbonate liegt.

In Abbildung 3.2.3.a ist die Bildung der Produkte für HONO- (α) und H_2O_2 -System (β) aufgezeigt. Zu erkennen ist das unterschiedliche Verhalten von *iso*-Propoxymethylacetat (IPMA) und die erst verzögert einsetzende Bildung von Methylendiacetat ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{O-C}(\text{O})\text{CH}_3$).

Abbildung 3.2.3.a: Produktbildung beim OH-initiierten Abbau von di-*iso*-Propoxymethan in Euphore (α) und 1080 I-Reaktor (β).

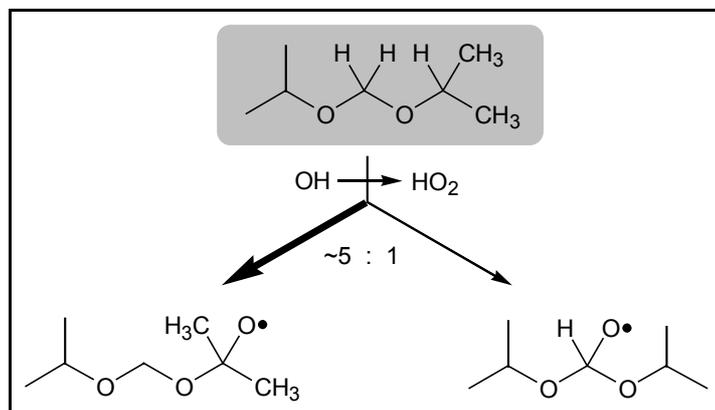


IPMA = *iso*-Propoxymethylacetat.

Mechanismus des di-*iso*-Propoxymethan-Abbaus

Der OH-initiierte Abbau von di-*iso*-Propoxymethan (Abbildung 3.2.3.b) erfolgt durch H-Abstraktion entweder an der OCH_2O -Gruppe der Acetalfunktion oder an der *iso*-Propyl-Seitenkette (vgl Kap. 3.2.1), wobei man davon ausgehen kann, daß die *iso*-Propylgruppe hauptsächlich am tertiären α -C-Atom und nicht an den CH_3 -Gruppen reagiert, wie *Stemmler et al.* [1997] zwar nicht für ein Acetal, aber für einen vergleichbaren Ether (*iso*-Butyl-*iso*-propylether) gezeigt haben.

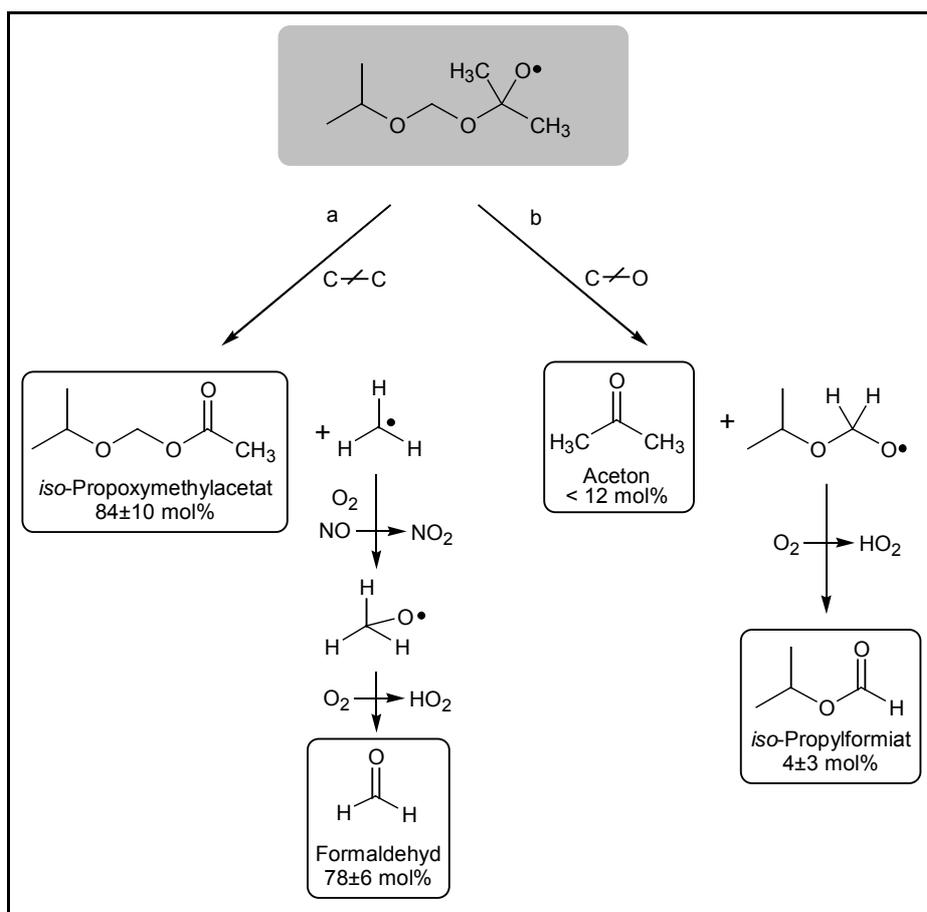
Abbildung 3.2.3.b: Mögliche Positionen einer H-Abstraktion durch OH-Radikale am di-*iso*-Propoxymethan.



H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette

Die Produktverteilung spricht dafür, daß die H-Abstraktion an der Seitenkette den bevorzugten Reaktionskanal darstellt. Dabei kommt es (entsprechend Abbildung 3.2.1.c) zur Bildung eines Alkoxyradikals, das auf zwei verschiedenen Reaktionskanälen weiterreagieren kann (Abbildung 3.2.3.c). Der Hauptkanal (a) liefert unter C-C-Bindungsbruch *iso*-Propoxymethylacetat und Formaldehyd. Da das *iso*-Propoxymethylacetat nur auf diese Weise gebildet werden kann, zeigt seine hohe Ausbeute (84 ± 10 %, 1080 I-Reaktor) eindeutig die Priorität dieses Reaktionskanals. (Der Angriff an einer CH_3 -Gruppe würde *iso*-Propoxymethylformiat erzeugen.) Die starke Übereinstimmung der Ausbeuten von *iso*-Propoxymethylacetat und Formaldehyd, dem Koprodukt dieser Reaktion, spricht dafür, daß die Bildung von HCHO über andere Reaktionskanäle zu vernachlässigen ist. Die geringen Ausbeuten von *iso*-Propylformiat (4 ± 3 mol%) und Aceton (< 12 mol%) zeigen, daß der Abbau unter C-O-Bindungsbruch (Reaktionskanal b) allenfalls in geringem Maße stattfindet.

Abbildung 3.2.3.c: Abbaumechanismus für di-*iso*-Propoxymethan beim Angriff an der Seitenkette.

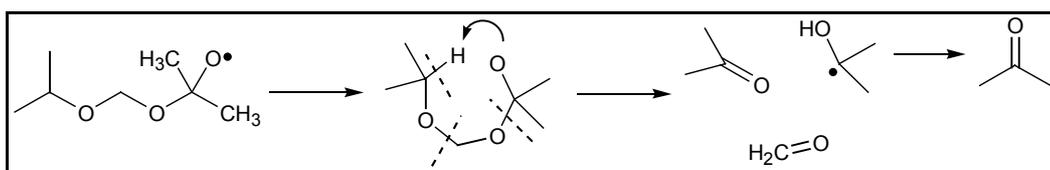


○ = nachgewiesene Produkte; angegebene Ausbeuten aus Experimenten im 1080 I-Reaktor.

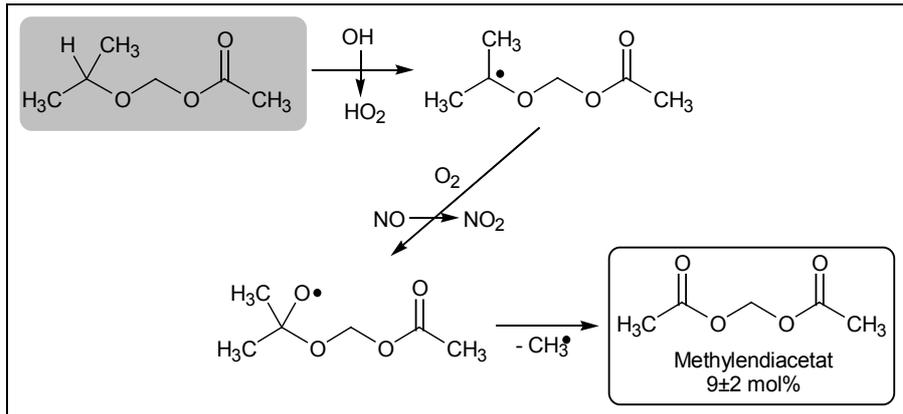
Für Aceton kann auf Grund der schlechten Nachweisempfindlichkeit nur ein Maximalwert angegeben werden. Da aber das bei der Acetonbildung (entspr. Kanal b) entstehende Radikal hauptsächlich zu *iso*-Propylformiat reagieren sollte, kann man dessen Ausbeute als Maß für die maximale Wahrscheinlichkeit eines Bindungsbruchs entsprechend Kanal (b) annehmen. Aus den angegebenen Ausbeuten von *iso*-Propoxymethylacetat und *iso*-Propylformiat läßt sich das Verzweungsverhältnis für C-C-Bindungsbruch zu C-O-Bindungsbruch (Kanal (a) zu Kanal (b)) bestimmen. Es liegt bei $\geq 90\%$ für den C-C-Bindungsbruch und lediglich $\leq 10\%$ für den C-O-Bindungsbruch in Form einer Acetonabspaltung.

Die leicht geringere Ausbeute an *iso*-Propoxymethylacetat im EUPHORE gegenüber dem 1080 I-System läßt sich möglicherweise auf die unterschiedlichen NO_2/NO -Verhältnisse zurückführen. Während im 1080 I-Reaktor ein Überschuß an NO dafür sorgt, daß RO_2 - zu RO-Radikalen reduziert werden und dann entsprechend Abbildung 3.2.3.c reagieren, liegen im EUPHORE-System während der Reaktion nur geringe NO-Konzentrationen vor. Dadurch kann es zu $\text{RO}_2\text{-RO}_2$ -Reaktionen kommen, die Alkoxyradikale mit geringerer Energie erzeugen [Bilde *et al.*, 1999]. Möglicherweise sind diese Alkoxyradikale nicht mehr in der Lage, eine C-C-Bindung zu brechen und so zum Acetat zu reagieren, und müssen daher über eine intramolekulare Umlagerungsreaktion reagieren (Abbildung 3.2.3.d). Dabei entsteht ein 7-Ring-Übergangszustand, dessen Zerfall zur Bildung von 2 Molekülen Aceton und einem Molekül Formaldehyd führt. Dies erklärt die gegenüber den 1080 I-Reaktor-Experimenten verringerte Ausbeute an *iso*-Propoxymethylacetat bei gleichzeitig erhöhter Bildung von Aceton.

Abbildung 3.2.3.d: Zerfall des Alkoxyradikals unter Bildung von Aceton und Formaldehyd.



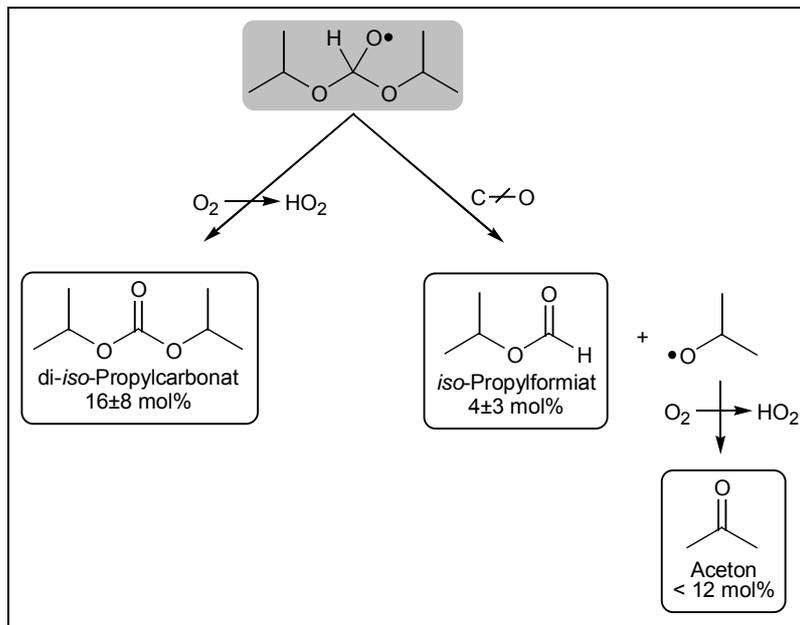
Die verzögerte Bildung von Methylendiacetat ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) läßt sich auf die einsetzende Oxidation des *iso*-Propoxymethylacetats gegen Ende der Reaktion zurückführen, wenn dessen Konzentration relativ hoch ist. Der Angriff von OH-Radikalen unter H-Abstraktion führt, wie in Abbildung 3.2.3.e dargestellt, zum Methylendiacetat. Dieser Reaktionsverlauf entspricht dem der ersten Oxidationsreaktion des Acetals (vgl. Abbildung 3.2.3.c). Neben einem Molekül Methylendiacetat wird dabei ein Molekül Formaldehyd gebildet.

Abbildung 3.2.3.e: Bildung von Methylendiacetat aus *iso*-Propoxymethylacetat.

○ = nachgewiesene Produkte; angegebene Ausbeuten aus 1080 I-Reaktor-Experimenten.

H-Abstraktion an der OCH_2O -Gruppe

Der Angriff an der Methylengruppe zwischen den beiden Sauerstoffatomen ist gegenüber dem Angriff an der Seitenkette von geringerer Bedeutung. Das dabei entstehende Alkoxyradikal $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-OC(O}\cdot\text{)HO-iso-C}_3\text{H}_7$ reagiert hauptsächlich unter H-Eliminierung zum di-*iso*-Propylcarbonat. Durch C-O-Bindungsspaltung können *iso*-Propylformiat und Aceton entstehen. Eine mögliche Isomerisierungsreaktion über eine 1,5-H-Umlagerung ist unwahrscheinlich, da dazu ein primäres H-Atom abstrahiert werden müßte.

Abbildung 3.2.3.f: Die H-Abstraktion an der Methylengruppe zwischen den O-Atomen führt zur Bildung von di-*iso*-Propylcarbonat.

○ = nachgewiesene Produkte; angegebene Ausbeuten aus 1080 I-Reaktor-Experimenten, außer Carbonat (EUPHORE); *iso*-Propylformiat-Ausbeute aus EUPHORE: 9±2 mol%.

Da das di-*iso*-Propylcarbonat eindeutig aus dem Angriff an der OCH₂O-Gruppe stammen muß, läßt sich aus dessen Ausbeute ein Anteil für den Angriff in der Mitte von 16±8 % des OH-Angriffs am di-*iso*-Propoxymethan festlegen. Da nicht sicher festgestellt werden kann, ob das *iso*-Propylformiat aus einem Angriff in der Mitte oder an der Seitenkette resultiert, könnte sich der Wert noch um die Ausbeute des *iso*-Propylformiats (4±3 % im 1080 I-Reaktor) erhöhen. Legt man die am 1080 I-Reaktor bestimmten Werte zugrunde, so erhält man beim Angriff in der Mitte ein Verhältnis von H-Eliminierung zu C-O-Bindungsbruch von 4:1. Allerdings ergibt sich aus den großen Fehlern eine Bandbreite von mindestens 50 % und maximal annähernd 100 % für eine H-Eliminierung anstelle eines C-O-Bindungsbruchs.

Vergleicht man die Ausbeuten der Produkte des di-*iso*-Propoxymethans, die sich eindeutig dem Angriff an der OCH₂O-Gruppe (*iso*-Propylcarbonat) oder der Seitenkette (*iso*-Propoxymethylacetat) zuordnen lassen, kann man für den initialen Angriff eines OH-Radikals ein Verzweungsverhältnis von 1:5 von zentraler OCH₂O-Gruppe (16±8 %) zur Seitenkette (84±10 %) bestimmen.

Tabelle 3.2.3.b: Wahrscheinlichkeit der Hauptreaktionskanäle des Abbaus von di-*iso*-Propoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen.

Position des primären OH-Angriffs		davon Folgereaktion über	
α -C-Atom Seitenkette	84±10 %	O ₂ → HO ₂	—*
		C-C-Bruch	≥ 90 %
		C-O-Bruch	≤ 10 %
OCH ₂ O-Gruppe	16±8 %	O ₂ → HO ₂	~ 80 %
		C-O-Bruch	≤ 20 %

* Reaktionskanal nicht möglich, da tertiäres Radikal.

Zusammengefaßt: Der Abbau des di-*iso*-Propoxymethans verläuft zu 84±10 % über eine H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette. Das dabei entstehende Alkoxyradikal reagiert in überwiegenderem Maße (mind. 90 %) über einen C-C-Bindungsbruch zum Acetat. In geringerem Maße (16±8 %) findet auch ein Angriff an der Acetal-Methylengruppe statt, was zu ~ 80 % unter H-Eliminierung zum Carbonat führt. Die Möglichkeit für Isomerisierungsreaktionen ist beim di-*iso*-Propoxymethan sehr eingeschränkt, da es nicht möglich ist, einen 6-Ring für eine intramolekulare 1,5-H-Umlagerung zu bilden.

3.2.4 Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di-*n*-Propoxymethan-Abbaus

Die Produkte der OH initiierten Oxidation von di-*n*-Propoxymethan sind in Tabelle 3.2.4.a aufgeführt. Hauptabbauprodukt des di-*n*-Propoxymethans sowohl im HONO- als auch im H₂O₂-System ist *n*-Propoxymethylformiat mit Ausbeuten von 66 bzw. 78 mol%. Die Ausbeute an Ethanal von 81 bzw. 76 mol% stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Ausbeute des Formiats überein. Andere Abbauprodukte, wie di-*n*-Propylcarbonat, *n*-Propylformiat oder Propanal, entstehen in beiden Systemen nur in geringen Ausbeuten von unter 10 mol%. Die für diese Verbindungen angegebenen Ausbeuten sind die Maximalwerte, die sich aus den Nachweisgrenzen der Substanzen ergeben. Lediglich bei einer großen Ausgangskonzentration des OH-Vorläufers H₂O₂, nicht aber bei kleinen Konzentrationen oder unter EUPHORE-Bedingungen, läßt sich eine geringe Menge an Methylendiformiat nachweisen. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß in geringem Maße Sekundärreaktionen stattfinden, die das Hauptprodukt *n*-Propoxymethylformiat zu Methylendiformiat abbauen.

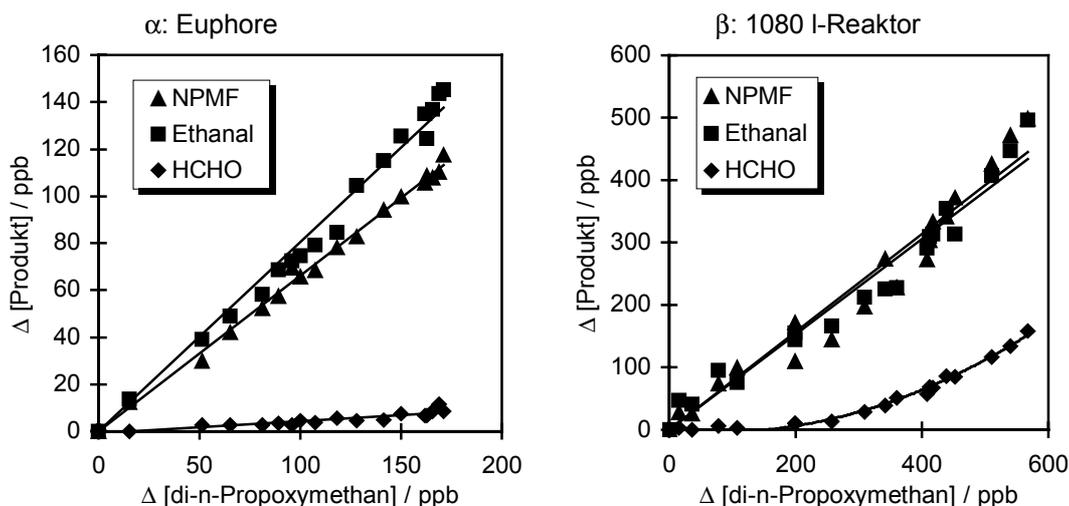
Tabelle 3.2.4.a: Produkte des OH-initiierten Abbaus von di-*n*-Propoxymethan in Anwesenheit von NO_x (EUPHORE-Reaktionskammer und 1080 I-Reaktor).

Produkte	Ausbeute [mol%]	
	EUPHORE-Kammer (HONO System)	1080 I-Reaktor (H ₂ O ₂ System)
<i>n</i> -Propoxymethylformiat	66±9 ^{&}	78±7 ^{&}
Ethanal	81±8 ^{&¥}	76±7 ^{&}
Methylendiformiat	nicht nachweisbar	≤ 11
Formaldehyd	6±1 ^{&¥}	5 (→25 Ende) ^{&↑}
<i>n</i> -Propoxymethylpropionat	≤ 3	≤ 3
<i>n</i> -Propylformiat	≤ 4	≤ 4
di- <i>n</i> -Propylcarbonat	≤ 7	≤ 8
Propanal	6 (HPLC)	≤ 7
<i>n</i> -Propanol	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
PAN-ähnliche Verbindungen	Spuren von PAN	Spuren von PAN
Kohlenstoffausbeute	(80±15) %C	(89±14) %C

Umsatz DNPM: EUPHORE 45 %, 1080 I-Reaktor 65-80%; [&]korrigiert um OH-Verlust; [¥]korrigiert um Photolyseverlust (vgl. Kapitel 2.1.5); [↑]Ausbeute im Laufe der Reaktion ansteigend.

Spuren von Peroxyacetylnitrat PAN lassen sich ebenfalls nachweisen, die möglicherweise auch aus Sekundärreaktionen, dem Abbau von Ethanal, stammen. Unter EUPHORE-Bedingungen ist die Bildung von Hydroperoxiden denkbar, da gegen Ende der Reaktion das NO komplett zu NO₂ oxidiert war. Auf Grund der starken Absorptionen von CO₂ und Wasser in den FTIR-Spektren konnten sie allerdings nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 3.2.4.a: Produktbildung beim OH-initiierten Abbau von di-*n*-Propoxymethan in Euphore (α) und 1080 I-Reaktor (β).



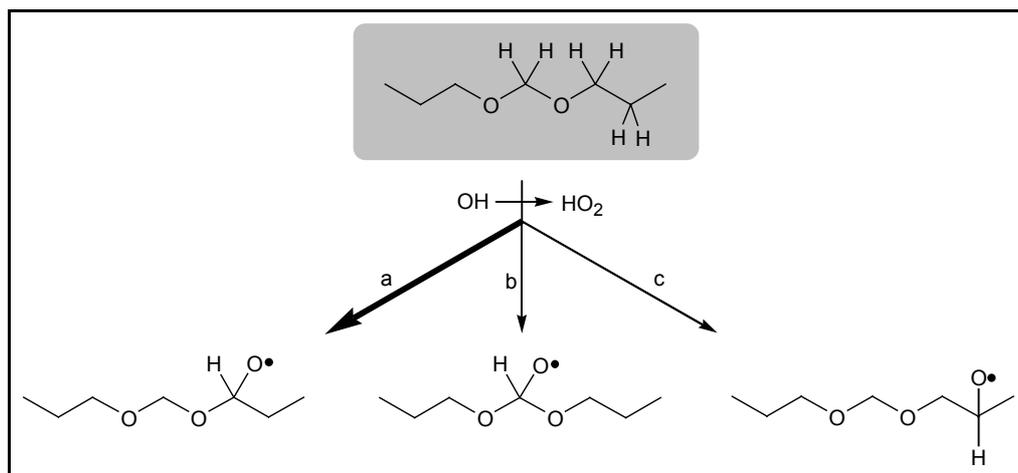
NPMF = *n*-Propoxymethylformiat.

Die Bildung von *n*-Propoxymethylformiat sowie von Ethanal zeigen einen linearen Verlauf. Formaldehyd weist im HONO-System und am Anfang des H₂O₂-Systems ebenfalls einen linearen Verlauf mit einer geringen, in beiden Systemen gleichen Ausbeute auf. Lediglich beim H₂O₂-System zeigt sich in der zweiten Hälfte der Reaktionszeit ein verstärkter Anstieg, der sich auf den Abbau von bereits vorhandenen Produkten, möglicherweise des Ethanals, zurückführen läßt.

*Mechanismus des di-*n*-Propoxymethan-Abbaus*

Der Abbau von di-*n*-Propoxymethan durch OH-Radikale (Abbildung 3.2.4.b) kann wie bei allen Acetalen über die Reaktion der zentralen OCH₂O-Gruppe (Kanal b) stattfinden. Außerdem erfolgt die H-Abstraktion auch an der Seitenkette des Moleküls, die im Vergleich zum Diethoxymethan um eine zusätzliche CH₂-Gruppe verlängert ist, und somit einen weiteren OH-Angriffspunkt bietet. Wie bereits in Kap. 3.2.1 erläutert, kann man davon ausgehen, daß die Reaktion der Seitenkette hauptsächlich über das dem Sauerstoff benachbarte α -C-Atom erfolgt (Kanal a) und nur in geringem Maße über das β -C-Atom (Kanal c).

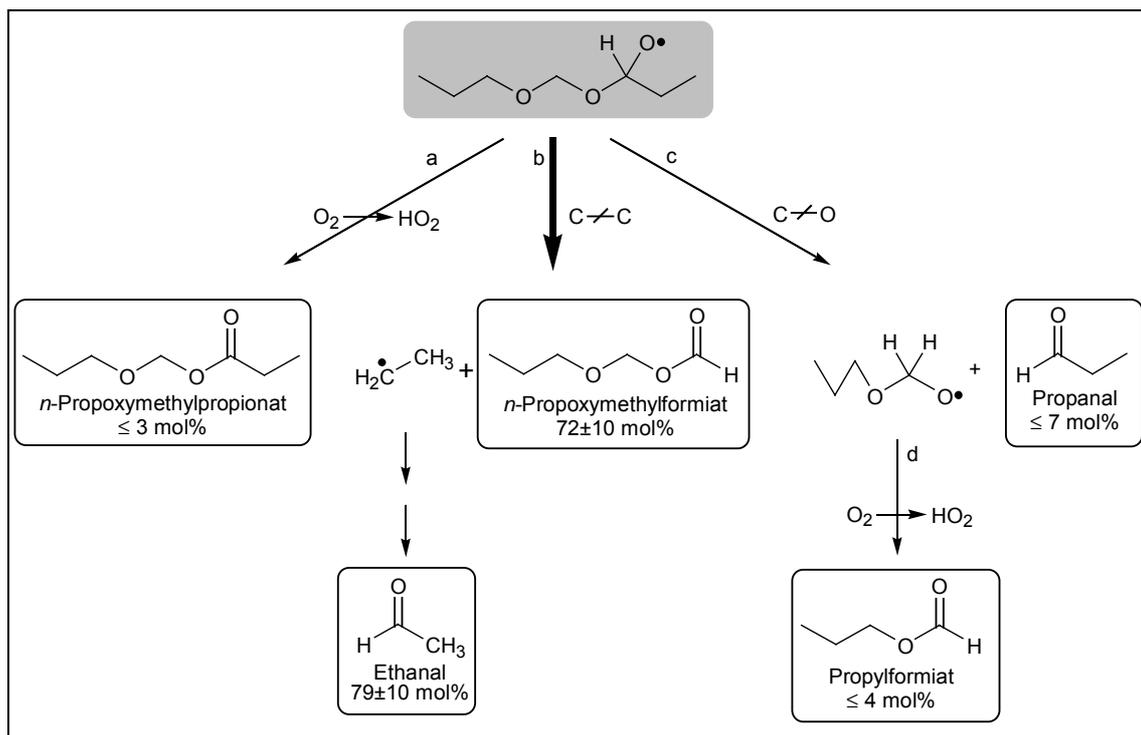
Abbildung 3.2.4.b: Mögliche Positionen einer H-Abstraktion durch OH-Radikale am di-*n*-Propoxymethan.



H-Abstraktion am α -C-Atom

Die Produktverteilung zeigt, daß Reaktionskanal (a) (Abbildung 3.2.4.b), die Abstraktion eines H-Atoms am α -C-Atom, stark bevorzugt abläuft. Abbildung 3.2.4.c zeigt den Abbau über das daraus entstehende α -Alkoxyradikal $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OCH}_2\text{O-CH(O}\cdot\text{)C}_2\text{H}_5$. Der Hauptabbauweg dieses Radikals führt über einen C-C-Bindungsbruch (Kanal b) zu *n*-Propoxymethylformiat, das mit einer Ausbeute von etwa 72 mol% (66 \pm 9 EUPHORE, 78 \pm 7 1080 I-Reaktor) als Hauptprodukt identifiziert wurde. Die annähernd gleiche Ausbeute von 79 mol% Ethanal (81 \pm 8 EUPHORE, 76 \pm 7 1080 I-Reaktor) unterstützt diesen Abbau-mechanismus, weil es das zugehörige Spaltprodukt darstellt.

Abbildung 3.2.4.c: Produktbildung bei einem Angriff am α -C-Atom der Seitenkette von di-*n*-Propoxymethan.



○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion; Ausbeuten sind Mittelwerte aus 1080 I-Reaktor- und EUPHORE-Experimenten; die Produktbildung nach 1,5-H-Umlagerung (Kanal e) findet sich detailliert in Kap. 3.2.1.

Da sich lediglich eine Obergrenze von 3 mol% *n*-Propoxymethylpropionat (n -Pr-OCH₂O-C(O)CH₂CH₃) nachweisen läßt, kann man davon ausgehen, daß eine H-Abstraktion entsprechend Kanal (a) nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Ein C-O-Bindungsbruch (Kanal c) spielt allenfalls eine sehr geringe Rolle. Er würde zur Abspaltung eines Propanalmoleküls und eines n -C₃H₇-OCH₂O·-Radikals führen. Dieses Radikal kann mit O₂ weiterreagieren und unter H-Eliminierung *n*-Propylformiat bilden⁽⁵⁾. Eine gefundene maximale Ausbeute von 4 mol% Propylformiat zeigt, daß höchstens diese 4 % entlang Reaktionskanal (d) verlaufen.

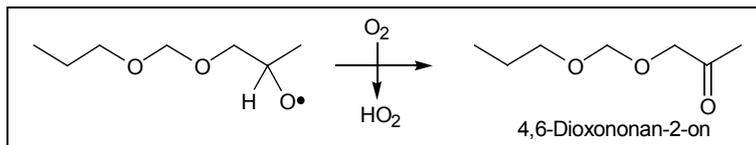
H-Abstraktion am β -C-Atom

Neben dem Angriff eines OH-Radikals an der α -CH₂-Gruppe ist beim di-*n*-Propoxymethan auch eine H-Abstraktion am β -C-Atom denkbar. Während diese Reaktion beim Diethoxymethan und beim di-*iso*-Propoxymethan zu vernachlässigen ist, weil dort die entsprechenden β -C-Atome CH₃-Gruppen sind, könnte sie beim di-*n*-Propoxymethan in geringem Maße stattfinden. So läßt sich berechnen, daß 10 % der Gesamtreaktion der Seitenkette über die Reaktion an der β -CH₂-Gruppe ablaufen (Kap. 3.2.1). Man kann

⁽⁵⁾ Untersuchungen ähnlicher Radikale u. a. durch Sehested *et al.* [1996], Tuazon *et al.* [1991] und Japar *et al.* [1990].

davon ausgehen, daß sich das β -Alkoxyradikal $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OCH}_2\text{O-CH}_2\text{CH(O}\cdot\text{)CH}_3$ (Abbildung 3.2.4.d) wie ein entsprechendes Radikal mit aliphatischem Rest verhält, da die Acetal-Funktionalität weit entfernt ist vom Radikal. Daher wird es bevorzugt zur Reaktion mit Sauerstoff kommen, was zur Bildung von 4,6-Dioxo-nonan-2-on führt. Diese Verbindung, die allenfalls in sehr geringen Konzentrationen entsteht, konnte nicht nachgewiesen werden, da keine Referenzverbindung zur Verfügung stand.

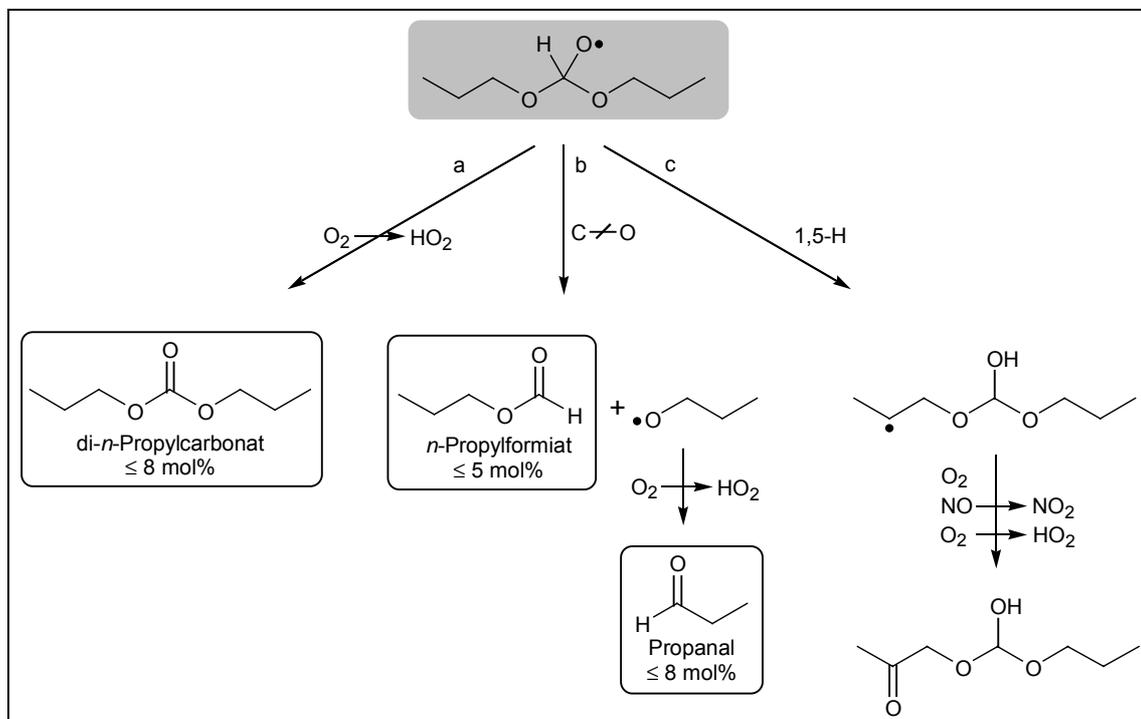
Abbildung 3.2.4.d: Reaktion des β -Alkoxy-Radikals.



H-Abstraktion an der OCH_2O -Gruppe

Das bei der Abstraktion eines H-Atoms an der CH_2 -Gruppe zwischen den Sauerstoffatomen entstehende Radikal kann unter C-O-Bindungsbruch oder Bildung eines Carbonats reagieren. Im Falle des di-*n*-Propoxymethans und im Gegensatz zu Diethoxy- und di-*iso*-Propoxymethan ist zusätzlich eine intramolekulare H-Abstraktion von der β - CH_2 -Gruppe der Seitenkette möglich (Abbildung 3.2.4.e).

Abbildung 3.2.4.e: Bildung von di-*n*-Propylcarbonat aus dem entsprechenden Alkoxyradikal.



○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion; die Produktbildung nach 1,5-H-Umlagerung findet sich detailliert in Kap. 3.2.1.

Der Nachweis von di-*n*-Propylcarbonat zeigt, daß es zu einer H-Eliminierung beim $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OCH(O}\cdot\text{)O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-Radikal}$ kommt (Kanal a). Da für *n*-Propylformiat und Propanal lediglich eine Obergrenze der Ausbeute bekannt ist, und diese Verbindungen auch beim Angriff am α -C-Atom (vgl. Abbildung 3.2.4.c) entstehen können, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob eine C-O-Spaltung entsprechend Reaktionskanal (b) in Abbildung 3.2.4.e überhaupt stattfindet. Da die Untersuchungen am di-*iso*- und di-*n*-Butoxymethan einen solchen Bindungsbruch allerdings ausschließen, kann man darauf schließen, daß er auch beim strukturähnlichen di-*n*-Propoxymethan sehr unwahrscheinlich ist. Ausgehend vom Alkoxyradikal $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OC(O}\cdot\text{)HO-}n\text{-C}_3\text{H}_7$ ist auch eine intramolekulare H-Abstraktion (Kanal c) vom β -C-Atom über einen 6-Ring-Übergangszustand denkbar (vgl. Kap. 3.2.1). Für Diethoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan sind diese Umlagerungen auf Grund ihrer kurzen Seitenkette noch unwahrscheinlich. Für Alkoxyradikale ist bekannt, daß derartige Umlagerungsreaktionen stattfinden; da allerdings keine entsprechenden Produkte nachgewiesen werden konnten, kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie groß der Anteil der Isomerisierung am Abbau des $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OC(O}\cdot\text{)HO-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-Radikals}$ ist. Das bei diesem Angriff entstehende Alkoxyradikal ist insofern ungewöhnlich, als daß es eine Hydroxyfunktion am Kohlenstoffatom der Acetalfunktion -OCH(OH)O- besitzt. In Lösung zerfällt diese Verbindung sicherlich; ob sie in der Gasphase stabil ist, ist nicht bekannt.

Die übereinstimmenden Ausbeuten von *n*-Propoxymethylformiat und Ethanal im H_2O_2 -System von annähernd 80 mol% zeigen, daß die Reaktion hauptsächlich durch Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette stattfindet (Abbildung 3.2.4.c, Kanal a). Die Ethanal-Ausbeute stimmt für die unter EUPHORE-Bedingungen durchgeführten Experimente exakt mit dem Wert der Experimente aus Wuppertal überein, wohingegen die Ausbeute des *n*-Propoxymethylformiates unter EUPHORE-Bedingungen geringfügig niedriger ist. Im Vergleich zum 1080 I-Experiment stimmen alle anderen Ausbeuten in etwa überein, und es entstehen keine zusätzlichen Produkte. Zu bedenken ist, daß diese Abweichung allerdings so klein ist, daß die Werte im Rahmen ihrer Fehler übereinstimmen. Möglicherweise liegen die gemessenen Werte jeweils an den Extrema des Fehlerbereichs.

Die Bildung von *n*-Propoxymethylformiat und Ethanal über eine Reaktion am β -C-Atom kann ausgeschlossen werden. Der OH-Angriff am β -C-Atom sollte zum einen deutlich seltener stattfinden als am α -C-Atom, und zum anderen würde das entstehende Radikal bevorzugt mit Sauerstoff reagieren. Eine C-C-Bindungsspaltung, wie sie für Verbindungen des Typs $\text{ROC(O}\cdot\text{)HR'}$ beobachtet wird, ist sehr unwahrscheinlich.

Das di-*n*-Propylcarbonat ist ein eindeutiger Beweis für die Reaktion der $\text{OCH}_2\text{O-}$ Gruppe. Nachweisen läßt sich eine Ausbeute von etwa 8 mol% Carbonat, was dem Anteil dieses Abbaukanals entspricht. Die Bildung des Carbonats erfolgt aus einer H-Eliminierung des $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OC(O}\cdot\text{)HO-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-Radikals}$. Die Spaltung der C-O-Bindung dieses Radikals würde

neben Propanal zu *n*-Propylformiat führen, was mit etwa 4 mol% vorliegt. Da diese beiden Verbindungen aber nicht eindeutig diesem Reaktionskanal zuzuordnen sind, sondern auch bei einer C-O-Spaltung des am α -C-Atom entstehenden $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OCHOC(O}\cdot\text{)H-C}_2\text{H}_5$ -Radikals möglich sind, kann man nicht konkret sagen, ob der Angriff an der OCH₂O-Gruppe tatsächlich in etwas höherem Maße stattfindet.

Tabelle 3.2.4.b: Wahrscheinlichkeit der Hauptreaktionskanäle des Abbaus von di-*n*-Propoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen.

Position des primären OH-Angriffs		davon Folgereaktion über	
α -C-Atom Seitenkette	80-85 %	O ₂ → HO ₂	≤ 5 %
		C-C-Bruch	~ 90 %
		C-O-Bruch	≤ 10 %
OCH ₂ O-Gruppe	8-12 %	O ₂ → HO ₂	≥ 50 %
		C-O-Bruch	≤ 50 %

Zusammengefaßt: Der OH-initiierte Abbau von di-*n*-Propoxymethan verläuft zu mindestens 80 %, möglicherweise zu über 85 %, über die Abstraktion eines H-Atoms am α -C-Atom der Seitenkette (vgl. Tabelle 3.2.4.b). Das aus dieser Reaktion entstehende Alkoxyradikal zerfällt zu 90 % durch C-C-Bindungsbruch unter Bildung von *n*-Propoxymethylformiat und Ethanal, der C-O-Bindungsbruch oder die H-Eliminierung spielen eine untergeordnete Rolle. Der Angriff an der Methylengruppe zwischen den Sauerstoffatomen erfolgt mit maximal 12 %. Das entstehende Radikal spaltet überwiegend ein H-Atom ab und bildet ein Carbonat, möglicherweise kann es auch zur Spaltung an einer C-O-Bindung kommen. Durch die langen Seitenketten des di-*n*-Propoxymethans sind Isomerisierungsreaktionen denkbar, konkrete Produkte konnten aber nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise sind sie aber für die fehlende Kohlenstoffausbeute verantwortlich.

3.2.5 Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di-*sek*-Butoxymethan-Abbaus

Der Abbau von di-*sek*-Butoxymethan liefert als Hauptprodukte *sek*-Butoxymethylacetat und Ethanal mit 49±7 bzw. 64±11 mol% für das EUPHORE-System und 58±7 bzw. 76±6 mol% für das 1080 I-Reaktionssystem. Innerhalb ihrer Fehlergrenzen stimmen die Ausbeuten der Hauptprodukte für beide Reaktionssysteme überein. Die identifizierten Produkte sind in Tabelle 3.2.5.a zusammengestellt.

Tabelle 3.2.5.a: Produkte des OH-initiierten Abbaus von di-*sek*-Butoxymethan in Anwesenheit von NO_x (EUPHORE-Reaktionskammer und 1080 I-Reaktor).

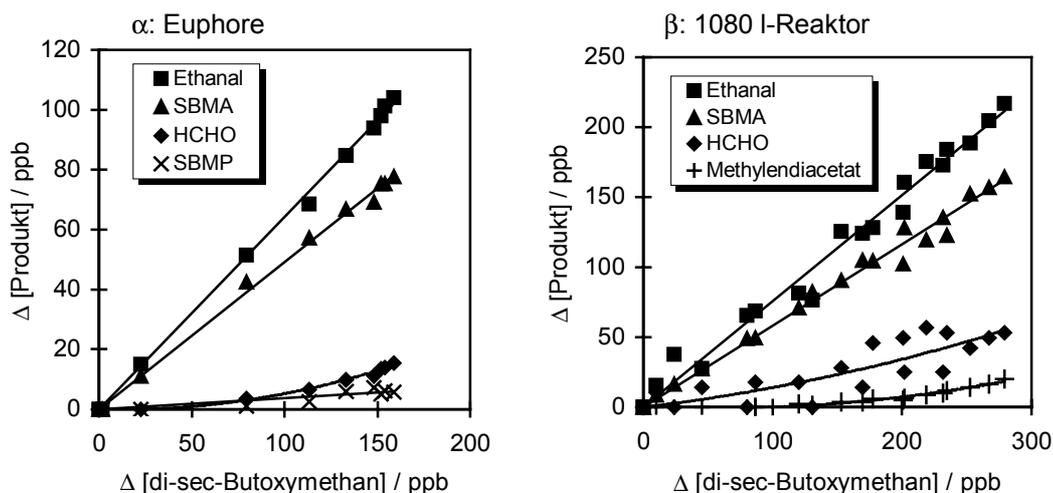
Produkte	Ausbeute [mol %]	
	EUPHORE-Kammer (HONO System)	1080 I-Reaktor (H ₂ O ₂ System)
<i>sek</i> -Butoxymethylacetat	49±7 ^{&}	58±7 ^{&}
Ethanal	64±11 ^{&*}	76±6 ^{&}
Methylendiacetat	≤ 3	≤ 7 [↑]
HCHO	7±1 ^{&*↑}	3±1
di- <i>sek</i> -Butylcarbonat	~ 8 (TGA) ^{#1}	≤ 5 ^{#2}
Butanon	≤ 12 (33 TGA, 13 PID)	≤ 7
<i>sek</i> -Butoxymethylpropionat	≤ 4	≤ 4
PAN-ähnliche Verbindungen	geringe Mengen PAN	geringe Mengen PAN
Kohlenstoffausbeute	66±14 %C	70±15 %C

Umsatz: 65% EUPHORE; 60-75 % 1080 I; [&]korrigiert um OH-Abbau, ^{*}korrigiert um Photolyseverlust (vgl. Kapitel 2.1.5); [↑]Ausbeute im Laufe der Reaktion ansteigend; abgeschätzt aus: ^{#1}di-*n*-Butylcarbonat Responsefaktor, ^{#2}di-*n*-Propylcarbonat-Absorption.

Neben den beiden Hauptprodukten lassen sich noch weitere, in beiden Systemen gleiche Produkte in geringeren Konzentrationen nachweisen. So entstehen kleine Mengen an Formaldehyd von 7 mol% im HONO- und 3 mol% im H₂O₂-System. Die Ausbeuten von Methylendiacetat, di-*sek*-Butylacetat und Butanon befinden sich im Bereich der Nachweisgrenze, so daß nur Obergrenzen angegeben werden können. Die Spektren beider Reaktionssysteme weisen geringe Spuren von Peroxyacetylnitrat auf, was aber eher durch den Abbau von Ethanal als direkt aus dem di-*sek*-Butoxymethan-Abbau stammt.

Abbildung 3.2.5.a zeigt die Bildung einiger Produkte des di-*sek*-Butoxymethan-Abbaus. Die Bildung von Ethanal und *sek*-Butoxymethylacetat erfolgt linear und unverzögert direkt als Primärprodukt.

Abbildung 3.2.5.a: Produktbildung beim OH-initiierten Abbau von di-*sek*-Butoxymethan in EUPHORE-Kammer (α) und 1080 I-Reaktor (β).



SBMA = *sek*-Butoxymethylacetat, SBMP = *sek*-Butoxymethylpropionat.

Die Formaldehydbildung ist relativ gering und zeigt bei beiden Systemen eine ansteigende Ausbeute im Laufe der Reaktion. Die Ausbeute an Formaldehyd im EUPHORE-System steigt von anfänglich 7 bis auf 18 mol% an, was im 1080 I-System nicht beobachtet wird, möglicherweise allerdings auch nur auf Grund der Streuung der Meßwerte nicht zu erkennen ist. Während im EUPHORE-System Methylendiacetat ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-OCH}_2\text{O-C}(\text{O})\text{CH}_3$) unterhalb der Nachweisgrenze liegt, läßt sich im 1080 I-System die verzögerte Bildung einer geringen Menge dieser Verbindung erkennen, dem Sekundärprodukt aus dem OH-initiierten Abbau von *sek*-Butoxymethylacetat.

Die Bestimmung der Ausbeute von di-*sek*-Butylcarbonat erfolgte durch Vergleiche mit ähnlichen Carbonaten. So wurden die FTIR Absorption von di-*n*-Propylcarbonat bzw. der GC-Responsefaktor von di-*n*-Butylcarbonat benutzt, um die Konzentration abzuschätzen.

Der FTIR-spektroskopische Nachweis von Butanon unter den Reaktionsbedingungen ist relativ schwer, so daß für dessen Konzentrationen lediglich die Obergrenze angegeben werden konnte. Beim Abbau des di-*sek*-Butoxymethans wurde mit beiden GC-Systemen Butanon in höheren Ausbeuten gefunden (TGA 33 mol%, PID 13 mol%) als in den FTIR-Spektren, wo es unterhalb der Nachweisgrenze vorliegt. Dies ist analog zum erhöhten Nachweis von Ethanal beim Diethoxymethan-Abbau und von *iso*-Butyraldehyd aus di-*iso*-Butoxymethan mit Gaschromatographie im Gegensatz zur FTIR-Spektroskopie. Vermutlich liegt dabei ein „Meßfehler“ der Gaschromatographen vor, wobei nicht die Aldehyde bzw. Ketone, sondern instabile Verbindung gemessen werden, die unter GC-Bedingungen (z. B. beim Erhitzen) zerfallen. Bekannt ist, daß Hydroperoxide von beiden Gaschromatographen als die entsprechenden Aldehyde/Ketone gemessene werden [Wirtz, 1999]. So stammt das gemessene Butanon möglicherweise aus dem

(im Gaschromatographen stattfindenden) Zerfall eines Hydroperoxids (z. B. *sek*-Butylhydroperoxid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OOH}$) oder eines Peroxynitrats.

Mechanismus des di-*sek*-Butoxymethan-Abbaus

Der Abbau des di-*sek*-Butoxymethans durch OH-Radikale (Abbildung 3.2.5.b) erfolgt durch H-Abstraktion entweder an der OCH_2O -Gruppe (Kanal b) oder am tertiären α -C- (Kanal a) oder sekundären β -C-Atom (Kanal c) der Seitenkette. Der Angriff an einer der primären CH_3 -Gruppen kann, wie schon zuvor erläutert (Kap. 3.2.1), vernachlässigt werden. Die Struktur des di-*sek*-Butoxymethans ist vergleichbar mit der des di-*n*-Propoxymethans mit der Ausnahme, daß am α -C-Atom der Seitenkette ein H-Atom durch eine CH_3 -Gruppe ersetzt ist. Da tertiäre Kohlenstoffatome im allgemeinen schneller reagieren als sekundäre (Kwok u. Atkinson, 1995], wird die Oxidation der Seitenkette des di-*sek*-Butoxymethans noch stärker als beim di-*n*-Propoxymethan über die Reaktion in α -Position verlaufen (> 90 %, vgl. Kap. 3.2.1).

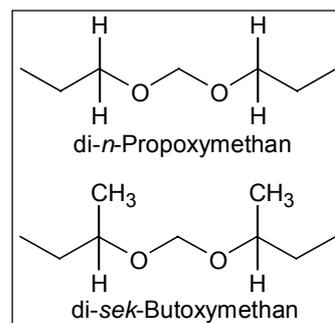
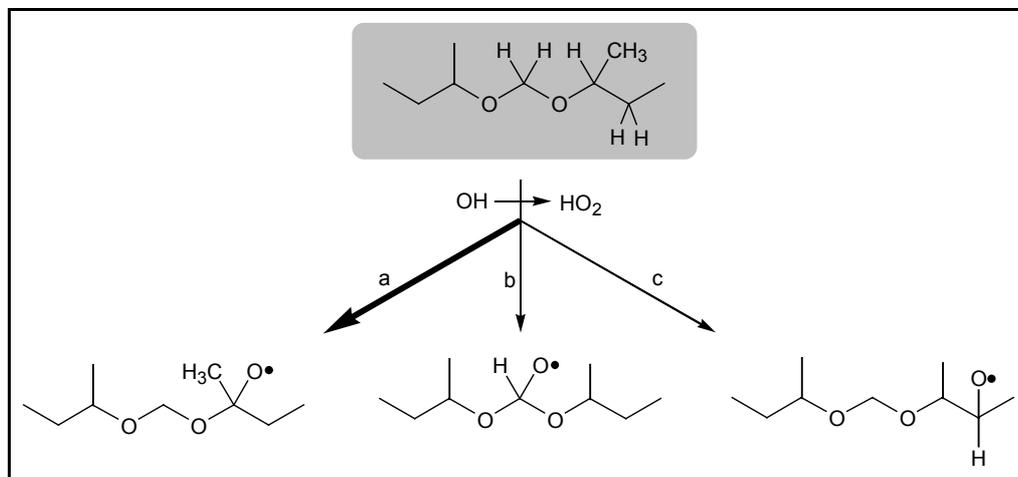


Abbildung 3.2.5.b: Mögliche Positionen einer H-Abstraktion durch OH-Radikale am di-*sek*-Butoxymethan.

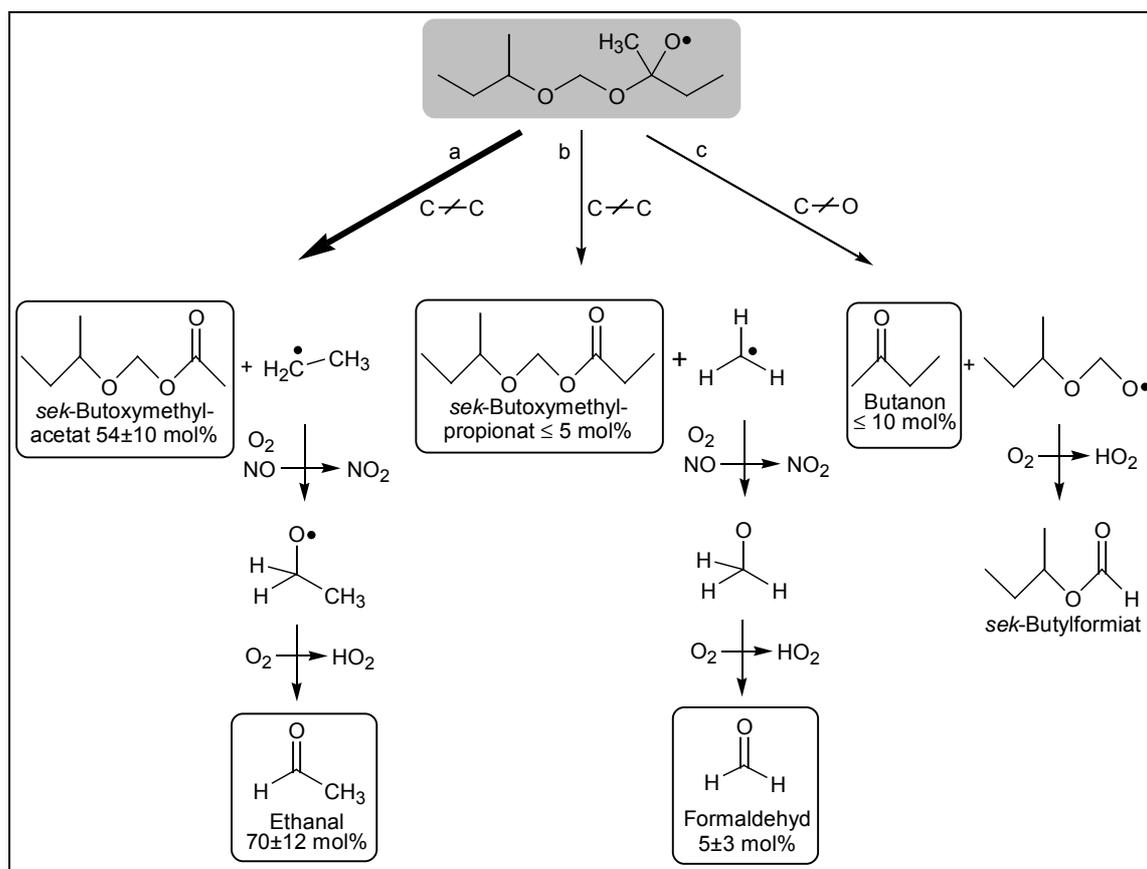


H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette

Die Abstraktion eines H-Atoms durch ein OH-Radikal am α -C-Atom führt entsprechend des zuvor erläuterten Mechanismus (Abbildung 3.2.1.c, S. 40) zu einem tertiären Alkoxyradikal $\text{sek-C}_4\text{H}_9\text{-OCH}_2\text{O-C}(\cdot)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$. Abbildung 3.2.5.c zeigt die drei verschiedenen Reaktionswege des beim Angriff am α -C-Atom gebildeten Alkoxyradikals. Im Falle des di-*sek*-Butoxymethans besitzt dieses Radikal kein H-Atom mehr am α -C-Atom (wie auch beim di-*iso*-Propoxymethan) und kann somit nicht zum Formiat reagieren. Als Abbauweg ist nur der Bruch einer C-O- oder einer C-C-Bindung, was der favorisierte

Reaktionsweg ist, möglich. Für dieses Radikal sind zwei verschiedene C-C-Bindungsbrüche denkbar. Zum einen der Bruch zwischen α -C-Atom und Ethylgruppe (Kanal a), der zur Bildung von *sek*-Butoxymethylacetat führt, während die abgespaltene Ethylgruppe weiter zu Ethanal reagiert. Zum anderen ist ein C-C-Bindungsbruch zwischen α -C-Atom und der Methylgruppe möglich, was zur Bildung von *sek*-Butoxymethylpropionat und Formaldehyd führt (Kanal b). Wie in Kap. 3.2.1 erläutert, reagieren Radikale der Form $R-OCH_2O\cdot$, wie sie in Kanal (c) durch C-O-Bindungsbruch unter Abspaltung von Butanal entstehen, im allgemeinen mit Sauerstoff unter Ausbildung eines Formiats.

Abbildung 3.2.5.c: Produktbildung bei einem Angriff am α -C-Atom der Seitenkette.

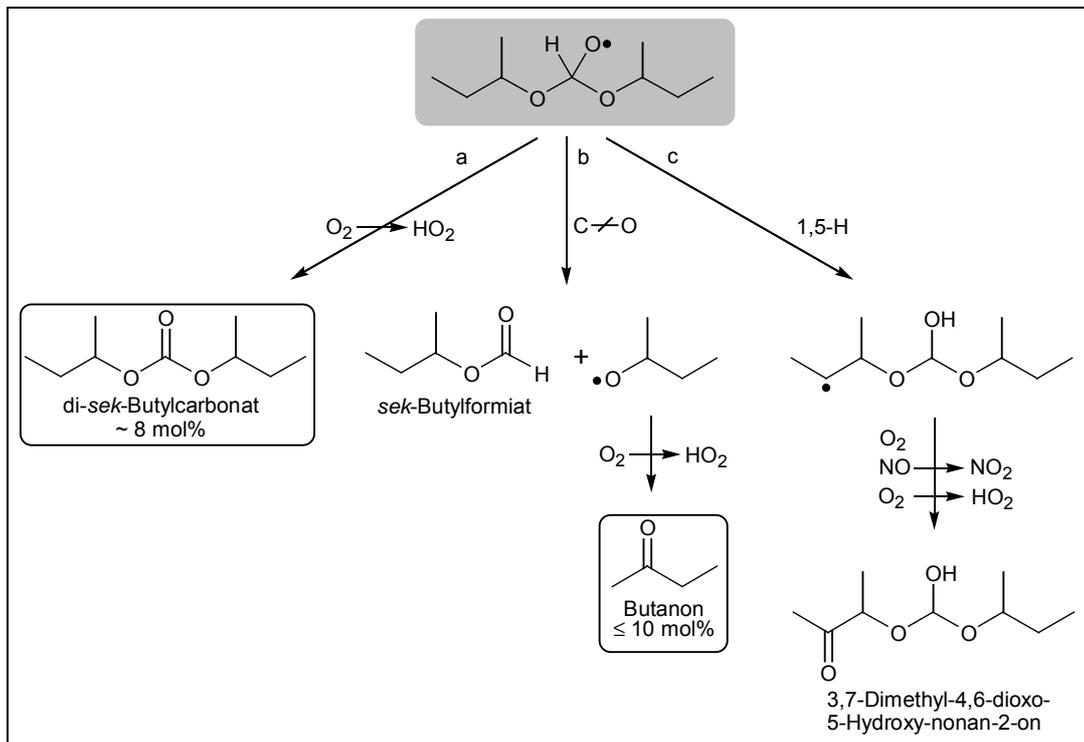


○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion; Ausbeuten sind Mittelwerte aus 1080 I-Reaktor- und EUPHORE-Experimenten.

Das Verhältnis der Produkte *sek*-Butoxymethylacetat zu -propionat zeigt eindeutig, daß der C-C-Bindungsbruch stark von den Liganden abhängt. Während beim di-*iso*-Propoxymethan (vgl. Abbildung 3.2.3.c) zwei gleiche Liganden, jeweils Methylgruppen, für die Abspaltung in Frage kommen, stehen hier eine Methyl- oder eine Ethylgruppe zur Verfügung. Legt man die gemessenen Ausbeuten von Acetat und Propionat zugrunde, so wird die Bindung zur Ethylgruppe mindestens 10mal häufiger gespalten als die zur Methylgruppe. Das heißt, die Spaltung erfolgt so, daß das stabilere Radikal entsteht.

kommt (Kanal b), kann nur grob abgeschätzt werden. Die Produktverteilung beim Diethoxymethan spricht dafür, daß diese Spaltung nicht stattfindet. Da die gefundenen Ausbeuten an Butanon im Bereich der Nachweisgrenze liegen und Butanon auch über andere Reaktionswege entstehen kann, ist der Anteil dieses Reaktionskanals sicherlich sehr klein.

Abbildung 3.2.5.e: Produktbildung beim Angriff an der OCH₂O-Gruppe.



○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion; Ausbeuten sind Mittelwerte aus 1080 I-Reaktor- und EUPHORE-Experimenten; die Produktbildung nach 1,5-H-Umlagerung (Kanal c) findet sich detailliert in Kap. 3.2.1.

Die Möglichkeit einer 1,5-H-Umlagerung entsprechend Kanal (c) ist für Radikale mit einer derart langen Seitenkette durchaus denkbar, da eine intramolekulare H-Abstraktion an einem sekundären C-Atom möglich ist. Diese Umlagerung führt zu Verbindungen des Typs ROC(OH)HOR, bei denen es fraglich ist, inwieweit sie in der Gasphase stabil sind. Eine entsprechende Verbindung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die nur relativ geringen Gesamt-Kohlenstoffausbeuten von etwa 66±14 (EUPHORE) und 70±15 %C (1080 I-Reaktor) zeigen, daß das Reaktionssystem noch nicht identifizierte Produkte enthält. Die um etwa 20 mol% höhere Butanon-Ausbeute, gemessen mit dem „Trace Gas Analyzer“ im Vergleich zum FTIR, deutet darauf hin, daß unbekannte, thermisch instabile Verbindungen vorhanden sind. Unter EUPHORE-Bedingungen wäre es denkbar, daß sich im Laufe der Reaktion Hydroperoxide bilden, was erklären würde, warum die Ausbeute in EUPHORE geringer ist als im 1080 I-Reaktor. Eine andere (oder zusätzliche) Möglichkeit ist, daß sich auf Grund der langen Seitenkette relativ viele

Isomerisierungsprodukte bilden, die die Ausbeute an bekannten Verbindungen in beiden Systemen verringern würden. Auch diese Isomerisierungsprodukte könnten thermisch instabil sein und unter GC-Bedingungen zu Butanon zerfallen.

Tabelle 3.2.5.b: Wahrscheinlichkeit der Hauptreaktionskanäle des Abbaus von di-*sek*-Butoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen.

Position des primären OH-Angriffs		davon Folgereaktion über	
α -C-Atom Seitenkette	≥ 60 %	$O_2 \rightarrow HO_2$	– *
		C-C-Bruch #	≥ 85 %
		Abspaltung Ethyl : Methyl	10:1
		C-O-Bruch	≤ 15 %
OCH ₂ O-Gruppe	8-20 %	$O_2 \rightarrow HO_2$	≥ 40 %
		C-O-Bruch	≤ 60 %

* Reaktionskanal nicht möglich, da tertiäres Radikal; # C-C-Bindungsbruch kann zu zwei verschiedenen Produkten führen.

Zusammengefaßt: Der OH-initiierte Angriff am di-*sek*-Butoxymethan erfolgt mit mindestens 60 % am α -C-Atom der Seitenkette (vgl. Tabelle 3.2.5.b). Das dabei entstehende Alkoxyradikal reagiert unter C-C-Bindungsbruch, wobei die Abspaltung einer Ethylgruppe deutlich über die Abspaltung einer Methylgruppe dominiert (etwa 10:1). Eine Ausbeute von maximal 8 mol% di-*sek*-Butylcarbonat entspricht etwa den Ausbeuten, die auch bei den anderen Acetalen gefunden wurden. Dies bedeutet, daß der Angriff in der Mitte des Moleküls zu weniger als 10 % erfolgt. Da Produkte vorhanden sind, die nicht genau einem Reaktionskanal zuzuordnen sind, könnte sich der Anteil allerdings theoretisch etwas erhöhen (<20 % EUPHORE, <12 % 1080 I-Reaktor). Der relativ geringe Gesamtkohlenstoffnachweis läßt sich vermutlich auf Isomerisierungsreaktionen zurückführen, die auf Grund der langen Seitenketten des Moleküls möglich sind.

3.2.6 Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di-*iso*-Butoxymethan-Abbaus

Als Hauptprodukte des di-*iso*-Butoxymethan-Abbaus wurden *iso*-Butoxymethylformiat (IBMF) und Aceton zu jeweils 60-65 mol% in beiden Reaktionssystemen gefunden.

Tabelle 3.2.6.a: Produkte des OH-initiierten Abbaus von di-*iso*-Butoxymethan in Anwesenheit von NO_x (EUPHORE-Reaktionskammer und 1080 I-Reaktor).

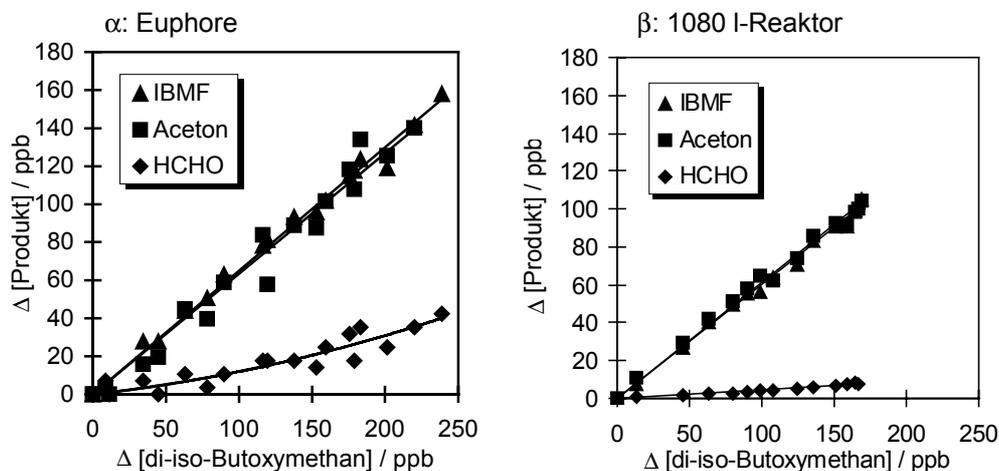
Produkte	Ausbeute [mol%]	
	EUPHORE-Kammer (HONO System)	1080 I-Reaktor (H ₂ O ₂ System)
<i>iso</i> -Butoxymethylformiat	60±7 ^{&}	65±7 ^{&}
Aceton	59±17 (52±6 HPLC) ^{&}	63±16 ^{&}
HCHO	5±1 [¥]	7 (gegen Ende steigend)
Methylenformiat	< 3	< 6
di- <i>iso</i> -Butylcarbonat	7±3 (TGA) [#]	3±3 [#]
Isobutyraldehyd	0 (FTIR); 25 (TGA)	nicht nachweisbar
Kohlenstoffausbeute	67±14 %C	69±14 %C

Umsatz: 50 % EUPHORE; 60-70 % 1080 I; [#] abgeschätzt aus DNBC-Werten; [&] korrigiert um OH-Verlust; [¥] korrigiert um Photolyseverlust (vgl. Kapitel 2.1.5).

Desweiteren wurden nur geringe Konzentrationen anderer Kohlenwasserstoffe wie Methylenformiat und di-*iso*-Butylcarbonat nachgewiesen. Die Ausbeute an Formaldehyd ist mit etwa 5±1 mol% im EUPHORE-System sehr niedrig, mit etwa 7 mol% etwas höher bei den Experimenten unter Laborbedingungen. Diese leicht erhöhte Ausbeute kann durch Sekundärreaktionen verursacht werden, was insbesondere dadurch gestützt wird, daß im Verlauf der Reaktion die Ausbeute nicht konstant bleibt, sondern bis auf etwa 15 mol% ansteigt. Die Kohlenstoffausbeute liegt für beide Systeme bei knapp 70 %C.

Abbildung 3.2.6.a zeigt den Verlauf der Ausbeuten von di-*iso*-Butoxymethan, Aceton und Formaldehyd.

Abbildung 3.2.6.a: Produktbildung beim OH-initiierten Abbau von di-*iso*-Butoxymethan in der EUPHORE-Kammer (α) und im 1080 I-Reaktor (β).



IBMF = *iso*-Butoxymethylformiat.

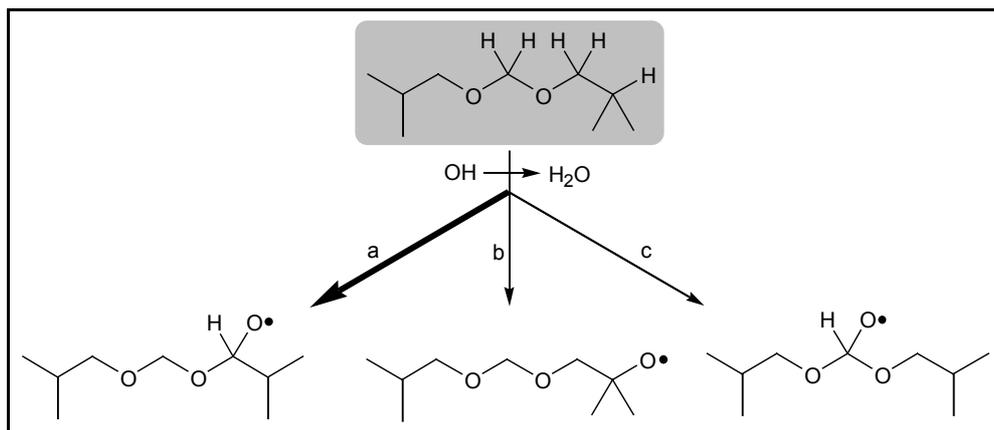
Beide GC-Systeme der EUPHORE-Kammer zeigen im Laufe der Reaktion die Bildung von *iso*-Butyraldehyd ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$) mit Ausbeuten von 25 mol% (TGA) bzw. 8 % (PID), was aber bei gleichzeitigen Messungen mit dem FTIR-Spektrometer nicht nachgewiesen werden konnte und auch unter Laborbedingungen im 1080 I-Reaktor nicht nachweisbar ist. Man kann annehmen, daß es sich dabei um eine labile Verbindung handelt, die unter GC-Bedingungen zu *iso*-Butyraldehyd zerfällt; denkbar sind z. B. Peroxynitrate oder Hydroperoxide.

Das als Produkt des α - CH_2 -Gruppen-Angriffs denkbare *iso*-Butoxymethyl-*iso*-butyrat konnte nicht nachgewiesen werden, da keine Referenzsubstanz zur Verfügung stand.

Mechanismus des di-iso-Butoxymethan-Abbaus

Beim di-*iso*-Butoxymethan kann es neben dem Angriff an der zentralen OCH_2O -Gruppe auch zur H-Abstraktion an der α - CH_2 - oder der β - CH -Gruppe der Seitenkette kommen (Abbildung 3.2.6.b). Eine Abschätzung der Verteilung ausschließlich für die Seitenkette aus der SAR-Berechnung von di-*iso*-Butylether ergibt, daß fast 80 % der OH-Radikale ein H-Atom am α -C-Atom und knapp 20 % am β -C-Atom abstrahieren. Die Reaktion an den Methylgruppen am Ende der Seitenkette kann vernachlässigt werden (vgl. Kap. 3.2.1).

Abbildung 3.2.6.b: Mögliche Positionen einer H-Abstraktion durch OH-Radikale am di-*iso*-Butoxymethan.



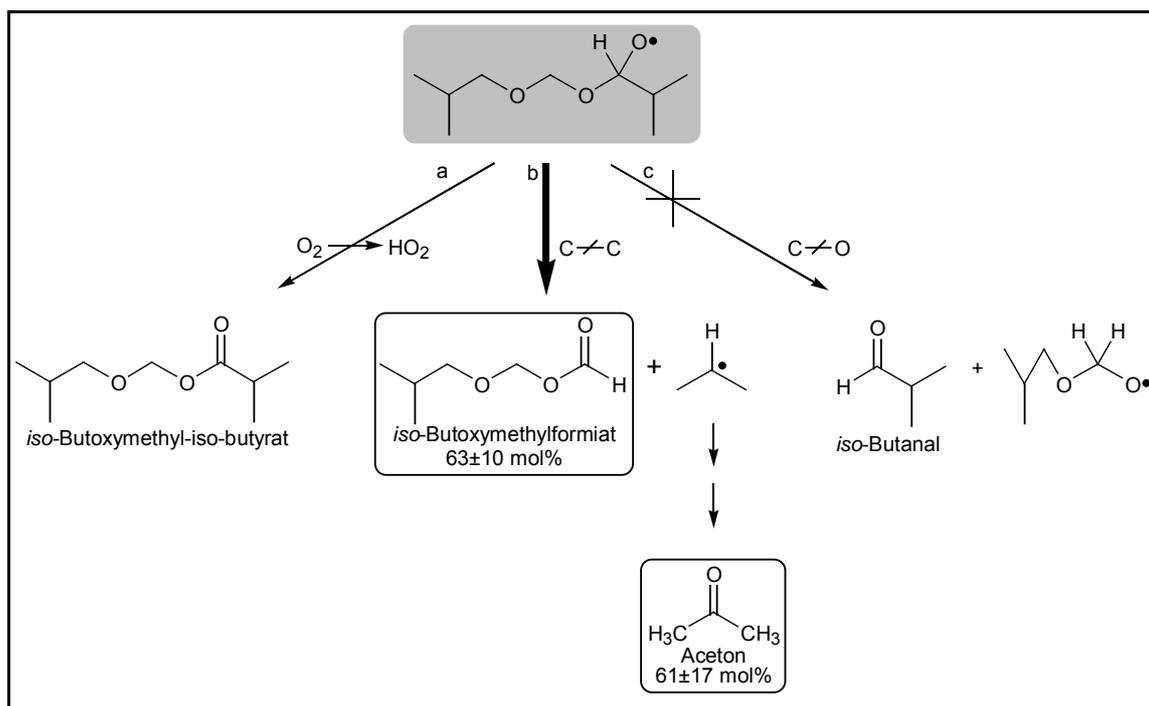
H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette

Obwohl die beiden Hauptprodukte des OH-initiierten Abbaus von di-*iso*-Butoxymethan als *iso*-Butoxymethylformiat und Aceton identifiziert wurden, kann der Abbaumechanismus allein auf Grund der Produktverteilung nicht eindeutig beschrieben werden. Diese beiden Produkte entsprechen den korrespondierenden Spaltprodukten eines C-C-Bindungsbruchs in der Seitenkette, und die annähernd gleiche Ausbeuten beider Komponenten von knapp über 60 mol% unterstützen diese Annahme. Allerdings können diese beiden Produkte sowohl bei einem Angriff am α -C-Atom (Abbildung 3.2.6.c) wie auch bei einem Angriff am β -C-Atom (Abbildung 3.2.6.d) in äquivalenten Mengen gebildet werden.

In Abbildung 3.2.6.c ist der Abbau des beim Angriff an α -Position entstehenden Alkoxyradikals (*iso*-C₄H₉OCH₂OC(O \cdot)HCH(CH₃)₂) dargestellt. Dieses Radikal zerfällt hauptsächlich unter C-C-Bindungsbruch (Kanal b) und bildet *iso*-Butoxymethylformiat und Aceton.

Bei einer Reaktion mit Sauerstoff kann das Radikal auch *iso*-Butoxymethyl-*iso*-butyrat bilden. Diese Verbindung konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 3.2.6.c: Produktbildung bei einem Angriff am α -C-Atom der Seitenkette beim di-*iso*-Butoxymethan.



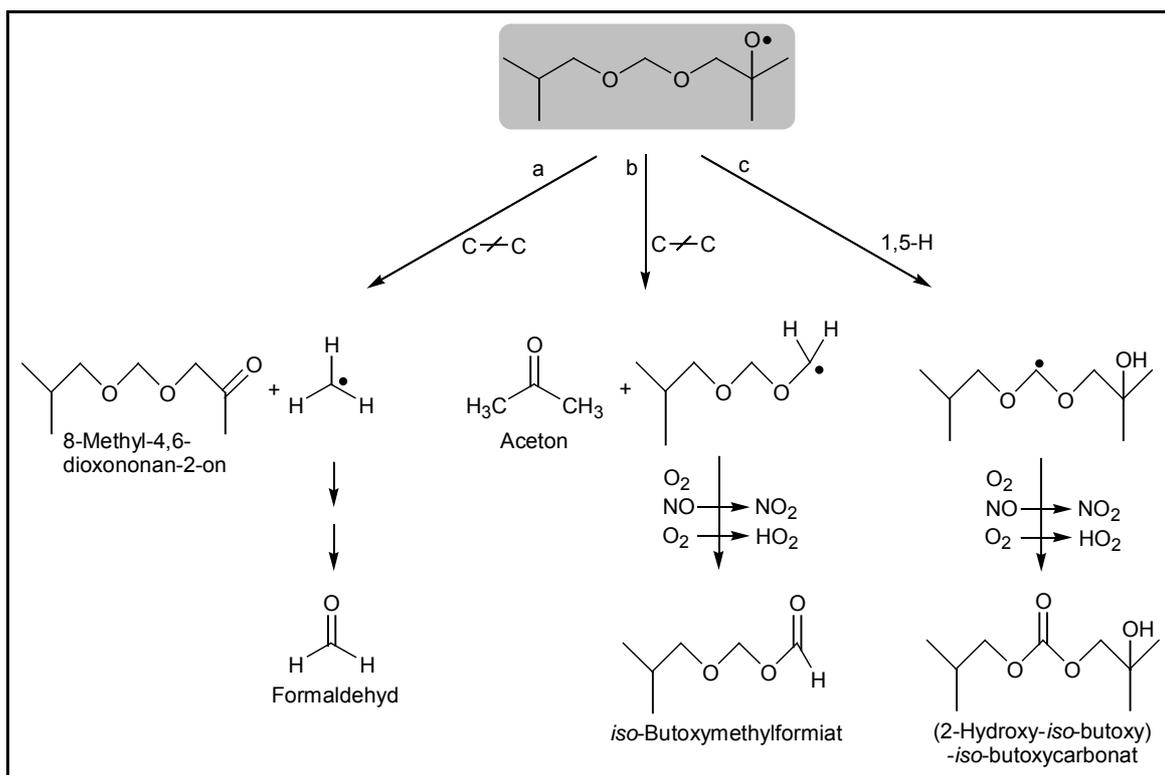
○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion, Ausbeuten sind Mittelwerte aus 1080 I-Reaktor- und EUPHORE-Experimenten.

Ein denkbarer C-O-Bindungsbruch (Kanal c) würde zu *iso*-Butanal und einem *iso*-Butoxymethoxyradikal führen. Da kein *iso*-Butanal nachgewiesen werden konnte, kann man diesen Reaktionsweg ausschließen.

H-Abstraktion am β -C-Atom der Seitenkette

Der Angriff am β -C-Atom des *iso*-Butoxymethans erzeugt ein Alkoxyradikal an einem Kohlenstoffatom mit drei Alkylgruppen (Kanal b in Abbildung 3.2.6.b). Da kein Wasserstoff an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist, dessen Abspaltung zu einer Carbonylfunktion führen würde, wie es bei di-*sek*-Butoxymethan möglich ist, kann das Alkoxyradikal nur unter C-C-Bindungsbruch oder durch Isomerisierung weiterreagieren. Für einen C-C-Bindungsbruch stehen dabei zwei verschiedene Möglichkeiten zur Wahl. Entweder kommt es zur Abspaltung einer der beiden Methylgruppen, was zur Bildung eines Keto-Acetals führt (Kanal a), oder es bricht die Bindung zwischen α - und β -C-Atom (Kanal b), wodurch neben Aceton ein neues Radikal (*iso*-C₄H₉-O-CH₂OCH₂·) entsteht, das zu *iso*-Butoxymethylformiat reagiert. Auf diese Weise erhalte man auch über einen Angriff am β -C-Atom äquivalente Ausbeuten von Aceton und *iso*-Butoxymethylformiat.

Abbildung 3.2.6.d: Produktbildung bei einem Angriff am β -C-Atom der Seitenkette beim di-*iso*-Butoxymethan.

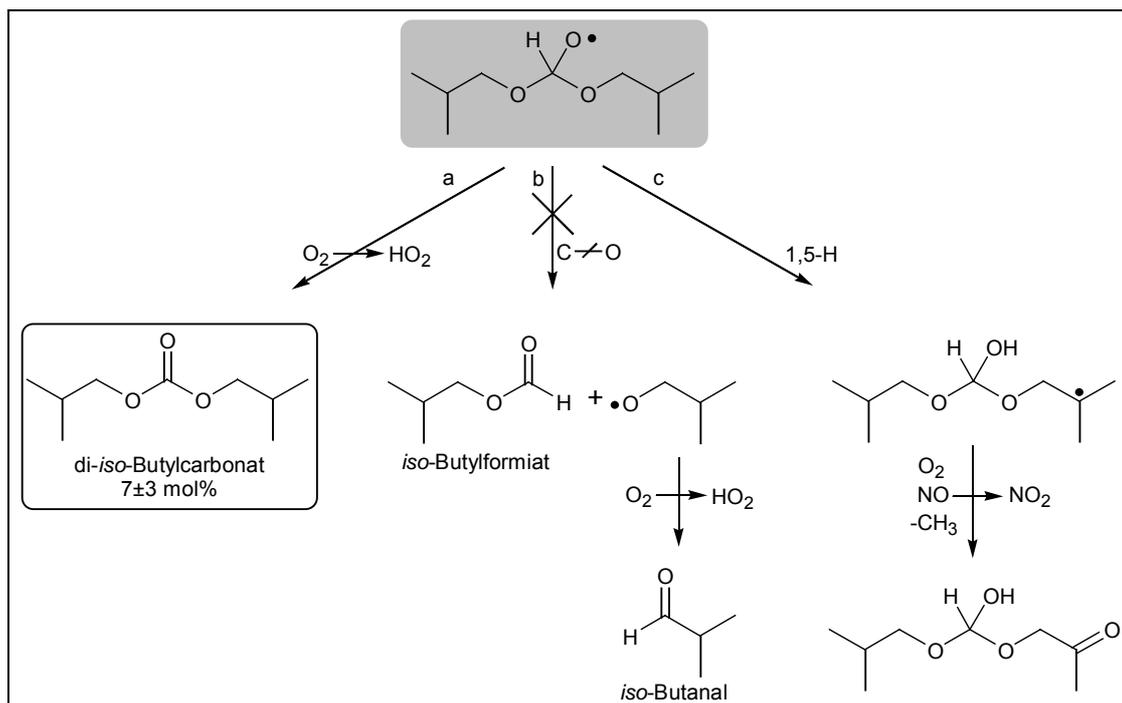


Als dritter Reaktionskanal kommt noch eine Umlagerungsreaktion in Frage. Da es sich um ein tertiäres Alkoxyradikal handelt, das durch die umgebenden Methylgruppen bzw. durch die Alkoxygruppe stabilisiert wird, ist eine Isomerisierungsreaktion nicht unwahrscheinlich. Durch eine 1,5-H-Umlagerung würde ein H-Atom der OCH_2O -Gruppe abstrahiert. Die nachfolgende Reaktion sollte ähnlich verlaufen wie die bei einem OH-Angriff in der Mitte. Als Produkt würde in Analogie zum Carbonat ein Hydroxy-Carbonat entstehen. Nachgewiesen werden konnte diese Verbindung allerdings nicht.

Angriff an der OCH_2O -Gruppe

Die H-Abstraktion an der Acetal-Methylengruppe führt zum Alkoxyradikal $iso\text{-}C_4H_9\text{-}OC(O\cdot)HO\text{-}iso\text{-}C_4H_9$. Die weitere Abbaureaktion dieses Radikals ist in Abbildung 3.2.6.e dargestellt. Der Nachweis von 7 ± 3 mol% (im EUPHORE-System) di-*iso*-Butylcarbonat zeigt, daß auch bei diesem Acetal ein geringer Anteil des Abbaus zum Carbonat führt (Kanal a). Einen Zerfall des Moleküls durch Spaltung einer C-O-Bindung (Kanal b) kann man ausschließen. Eines der dabei entstehenden Produkte wäre *iso*-Butyraldehyd, der nicht nachgewiesen werden konnte.

Abbildung 3.2.6.e: Abbau von di-*iso*-Butoxymethan bei einem Angriff an der OCH₂O-Gruppe.



○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion; Ausbeute aus 1080 I-Reaktor-Experiment.

Die langen Seitenketten geben, wie auch beim di-*sek*-Butoxymethan, die Möglichkeit von 1,5-H-Umlagerungsreaktionen (Kanal c). Unter Ausbildung eines 6-Ring-Übergangszustands kann ein H-Atom am tertiären Kohlenstoff der Seitenkette abstrahiert werden. In Analogie zu Abbildung 3.2.6.d können unterschiedliche Verbindungen entstehen. Denkbar sind diese Umlagerungsreaktionen, aber es ist unklar, inwiefern diese hoch oxidierten Verbindungen stabil sind.

Die relativ geringe Gesamt-Kohlenstoffausbeute im Vergleich zu di-*iso*-Propoxymethan beruht vermutlich auf der verzweigteren Struktur der Seitenketten, wodurch in stärkerem Maße H-Umlagerungsreaktionen ermöglicht werden. Die Produkte dieser Umlagerungsreaktionen konnten nicht nachgewiesen werden, da keine Referenzen für diese komplexen Verbindung vorhanden waren.

Tabelle 3.2.6.b: Wahrscheinlichkeit der Hauptreaktionskanäle des Abbaus von di-*iso*-Butoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen.

Position des primären OH-Angriffs		davon Folgereaktion über	
α -C-Atom Seitenkette	≥ 60 %	$O_2 \rightarrow HO_2$	≤ 40 %
		C-C-Bruch	≥ 60 %
		C-O-Bruch	0 %
OCH ₂ O-Gruppe	$\geq 7 \pm 3$ %	$O_2 \rightarrow HO_2$	≥ 20 %
	≤ 40 %	C-O-Bruch	0 %

Verteilung der Angriffe nur grob abschätzbar, da 30 % des Kohlenstoffs nicht identifiziert werden konnte.

Zusammengefasst: Der Abbau des di-*iso*-Butoxymethans verläuft zu mindestens 60 mol% über einen Angriff an der CH₂-Gruppe benachbart zum Acetalsauerstoff (vgl. Tabelle 3.2.6.b). Das dabei entstehende α -Alkoxyradikal zerfällt größtenteils unter C-C-Bindungsbruch zum Formiat. Ein C-O-Bindungsbruch findet nicht statt. Eventuell kommt es auch zu einer REaktion mit O₂, die zum *iso*-Butoxymethyl-*iso*-butyrat führen würde. Der Angriff an der OCH₂O-Gruppe erfolgt zu mindestens 7±3 % (Ausbeute Carbonat). Für das dabei entstehende Radikal *iso*-C₄H₉-OC(O·)HO-*iso*-C₄H₉ kann man einen C-O-Bindungsbruch ebenfalls ausschließen. Es reagiert mit Sauerstoff unter H-Eliminierung. Die langen Seitenketten dieses Acetals ermöglichen eine große Zahl unterschiedlicher 1,5-H-Umlagerungen, die zu stark oxidierten, möglicherweise instabilen Verbindungen führen können, die nicht genauer identifiziert werden konnten.

3.2.7 Mechanismus des OH-Radikal-initiierten di-*n*-Butoxymethan-Abbaus

Die Produktausbeuten des OH-initiierten Abbaus von di-*n*-Butoxymethan wurden ausschließlich in der EUPHORE-Kammer gemessen. Als Hauptprodukte wurden *n*-Butoxymethylformiat und Propanal mit Ausbeuten von 80 bzw. 44 mol% bestimmt. Neben diesen beiden Produkten mit hohem Anteil lassen sich noch Ethanal und Formaldehyd nachweisen. Von di-*n*-Butylcarbonat, *n*-Butoxymethyl-*n*-butyrat und *n*-Butylformiat lassen sich nur Obergrenzen abschätzen. In Tabelle 3.2.7.a sind die identifizierten Produkte aufgeführt.

Tabelle 3.2.7.a: Produkte des OH-initiierten Abbaus von di-*n*-Butoxymethan in Anwesenheit von NO_x (EUPHORE-Reaktionskammer).

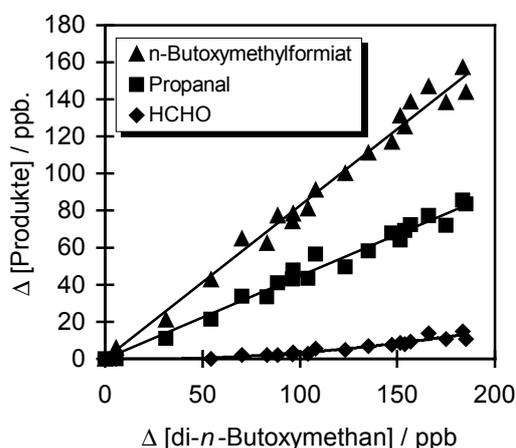
Produkte	Ausbeute [mol%]	
	EUPHORE-Kammer (HONO System)	Literatur [#] (H ₂ O ₂ System)
<i>n</i> -Butoxymethylformiat	80±8 ^{&}	88±18
Propanal	44±11 ^{&*}	69±14
Ethanal	9 (am Ende der Reaktion)	
HCHO	6±3 ^{&*}	25±5
di- <i>n</i> -Butylcarbonat	≤ 9 (~ 5 TGA)	≤ 10
<i>n</i> -Butoxymethyl- <i>n</i> -butyrat	≤ 7	≤ 3
<i>n</i> -Butylformiat	≤ 3	≤ 3
PAN-ähnliche Verbindungen	geringe Mengen	
Kohlenstoffausbeute	79±19 %C	

Umsatz: 50% EUPHORE; [&]korrigiert um OH-Abbau, ^{*}korrigiert um Photolyseverlust (vgl. Kapitel 2.1.5); [#]H₂O₂ als OH-Quelle [Maurer, 1999].

Die gemessenen Ausbeuten stimmen weitgehend mit den Literaturwerten überein. Bei der Ausbeute des Propanal gibt es einen relativ großen Unterschied zwischen dem in EUPHORE gemessenen Wert von 44±11 mol% zum Literaturwert von 69±14 mol%. Dabei ist die gemessene Ausbeute an Propanal trotz Korrektur von Photolyse- und OH-Verlusten relativ gering im Vergleich zur Ausbeute an *n*-Butoxymethylformiat. Einen großen Unterschied zeigen die Ausbeuten von Formaldehyd, die unter Laborbedingungen deutlich höher sind als in EUPHORE. Vermutlich kommt es im 1080 I-Reaktor stärker zu Sekundärreaktionen, aus denen das Formaldehyd entsteht.

Beide Hauptprodukte, *n*-Butoxymethylformiat und Propanal, zeigen einen linearen und unverzögerten Verlauf in ihrer Bildung. Die Bildung von Formaldehyd hingegen nimmt im Verlauf der Reaktion zu, was dafür spricht, daß er nicht als primäres Produkt gebildet wird, sondern in Sekundärreaktionen entsteht (Abbildung 3.2.7.a).

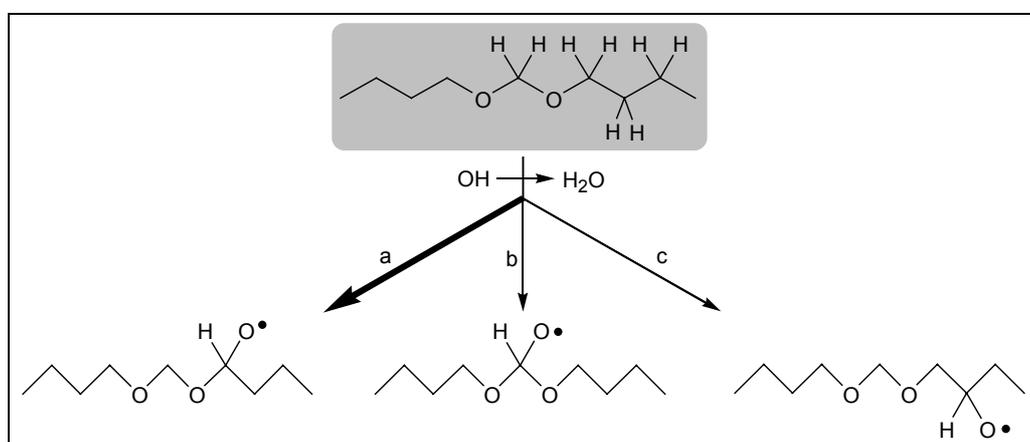
Abbildung 3.2.7.a: Produktbildung beim OH-initiierten Abbau von di-*n*-Butoxymethan in EUPHORE.



Mechanismus des di-n-Butoxymethan-Abbaus

Der Abbau des di-*n*-Butoxymethans durch OH-Radikale kann außer an der Methylengruppe zwischen den Sauerstoffatomen noch an drei weiteren verschiedenen Methylengruppen der Seitenkette stattfinden. Damit sind beim di-*n*-Butoxymethan verglichen mit den übrigen Acetalen die meisten unterschiedlichen Abbauewege möglich. SAR-Berechnungen (vgl. Kap. 3.2.1) zur Verteilung der OH-Angriffe auf die einzelnen Kohlenstoffe der Seitenkette ergeben, daß fast 80 % des Seitenkettenangriffs über die H-Abstraktion am α -C-Atom stattfinden. Der Rest verteilt sich auf β - (~11 %) und γ -C-Atom (~9 %). Eine H-Abstraktion an der Methylgruppe am Ende der Kette läßt sich nach Aussage dieser Berechnung vernachlässigen (< 2 %).

Abbildung 3.2.7.b: Mögliche Positionen einer H-Abstraktion durch OH-Radikale am di-*n*-Butoxymethan.



Der Angriff eines OH-Radikals am γ -C-Atom würde in Analogie zu Reaktionskanal (c) zu einem γ -Alkoxy-Radikal führen.

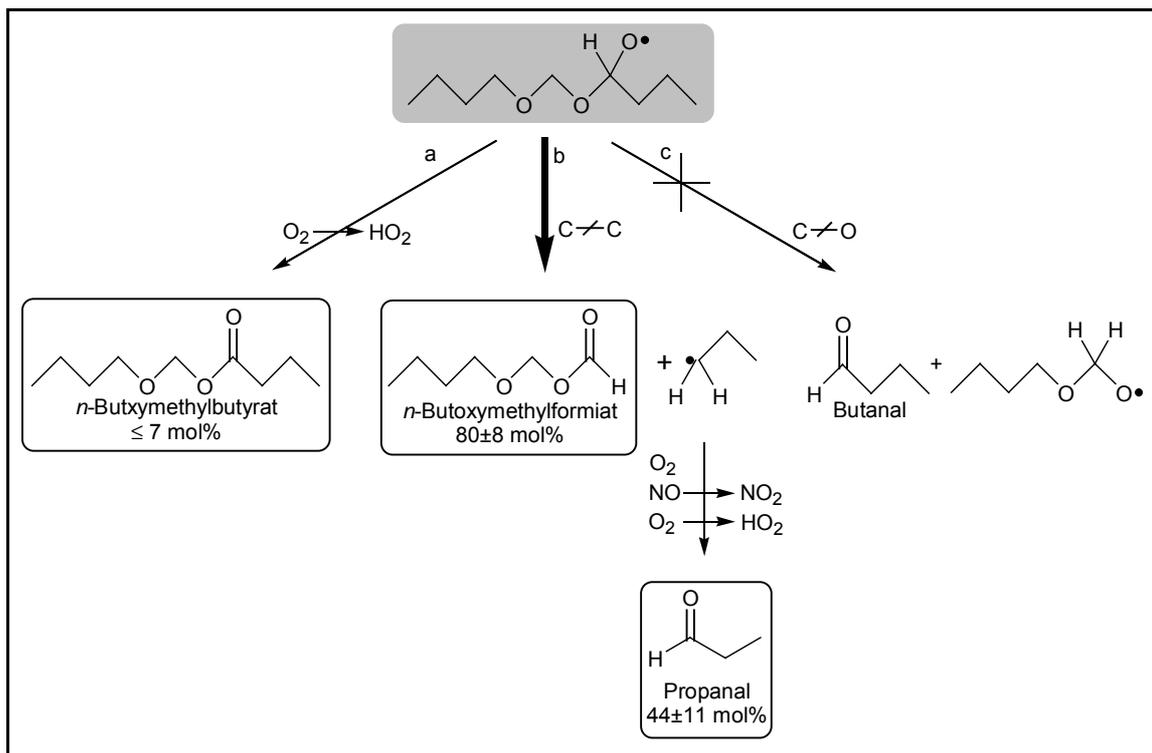
H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette

Bei einer Abstraktion eines H-Atoms in α -Position der Seitenkette kommt es in geringem Maße zur Bildung von *n*-Butoxymethyl-*n*-butyrat (max. 7 mol%), das durch die Abstraktion eines H-Atoms in der Reaktion mit O₂ entsteht (Kanal a).

Der Bruch der C-C-Bindung zwischen α - und β -Atom entsprechend Kanal (b) führt zu *n*-Butoxymethylformiat und Propanal. Die Ausbeute von 80±8 mol% des *n*-Butoxymethylformiats zeigt, daß diese Reaktion den Hauptreaktionsweg darstellt.

Eine Reaktion des Alkoxyradikals unter Bindungsbruch zwischen α -C- und O-Atom kann ausgeschlossen werden, da Butanal, das dabei abgespalten würde, nicht entsteht.

Abbildung 3.2.7.c: Abbau von di-*n*-Butoxymethan bei einem Angriff am α -C-Atom der Seitenkette.

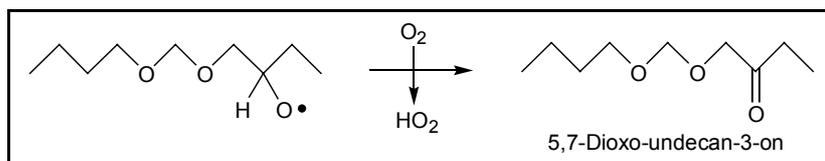


○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion.

H-Abstraktion am β -C-Atom der Seitenkette

Ein ebenfalls möglicher Angriff an der Seitenkette ist die Abstraktion eines H-Atoms vom β -C-Atom. Das auf diese Weise gebildete Alkoxyradikal kann, wie in Abbildung 3.2.7.d dargestellt, mit Sauerstoff reagieren und ein Alkoxyketon bilden.

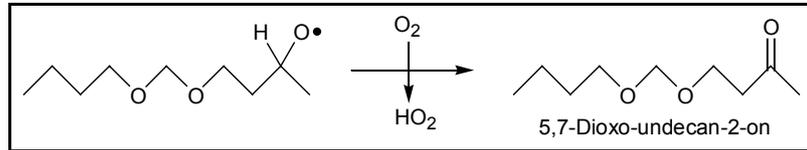
Abbildung 3.2.7.d: Abbau von di-*n*-Butoxymethan bei einem Angriff am β -C-Atom der Seitenkette.



H-Abstraktion am γ -C-Atom der Seitenkette

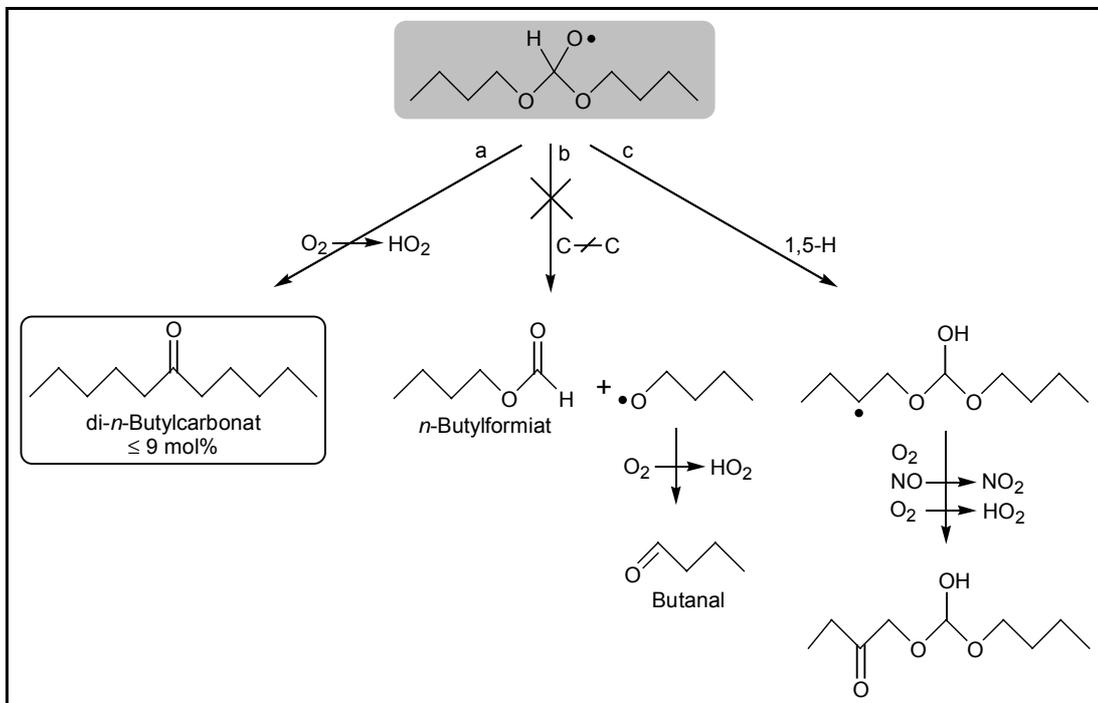
Die H-Abstraktion am γ -C-Atom (Abbildung 3.2.7.d) ist sehr unwahrscheinlich. Ihr Mechanismus würde dem der Reaktion am β -C-Atom entsprechen.

Abbildung 3.2.7.e: Abbau von di-*n*-Butoxymethan bei einem Angriff am γ -C-Atom der Seitenkette.

*Angriff an der OCH₂O-Gruppe*

Bei einem Angriff des OH-Radikals an der OCH₂O-Gruppe kommt es zu den in Abbildung 3.2.7.f dargestellten Reaktionen. Die Eliminierung eines H-Atoms durch die Reaktion mit Sauerstoff führt zu di-*n*-Butylcarbonat, von dem eine Obergrenze von 10 mol% nachgewiesen werden konnte.

Abbildung 3.2.7.f: Abbau von di-*n*-Butoxymethan bei einem OH-Angriff an der OCH₂O-Gruppe.



○ = nachgewiesene Produkte und ihre Mol-Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion.

Eine mögliche Spaltung des Alkoxyradikals $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}(\text{O}\cdot)\text{HO-}n\text{-C}_4\text{H}_9$ (Kanal b) kann ausgeschlossen werden, da sie neben *n*-Butylformiat zu Butanal führen würde, was als

Produkt ausgeschlossen werden konnte. Die Bildung eines Isomerisierungsprodukts über eine 1,5-H-Umlagerung ist möglich, aber entsprechende Produkte konnten nicht nachgewiesen werden, da derartige Referenzen nicht zur Verfügung standen.

Die hohe Ausbeute an *n*-Butoxymethylformiat von 80 ± 8 mol% zeigt, daß der Hauptangriff am α -C-Atom der Seitenkette erfolgt. Ungewöhnlich niedrig ist die Ausbeute an Propanal, das als korrespondierendes Spaltprodukt entsteht und dessen Ausbeute daher in der Größenordnung von der des Formiats vorliegen sollte. Man kann davon ausgehen, daß Propanal in diesem System sowohl durch OH-Radikale als auch durch Photolyse kontinuierlich abgebaut wird, was auch der Nachweis von geringen Mengen Formaldehyd, Ethanal und Nitraten zeigt. Da allerdings zur Bestimmung der Ausbeute die Propanalkonzentration korrigiert wurde, sollte dies entsprechend berücksichtigt sein. Im Vergleich zum *n*-Butoxymethylformiat muß die Propanalkonzentration in größerem Maße korrigiert werden, weil der Aldehyd viel stärker Sekundärreaktionen unterliegt als das langsam reagierende Formiat. Da keine Abbauprodukte des Propanal in ausreichender Menge nachgewiesen werden konnten, um die Differenz zum Formiat zu erklären, muß man möglicherweise davon ausgehen, daß die durchgeführte Korrektur der Ausbeute so stark fehlerbehaftet ist, daß sich eine derartige Abweichung ergibt.

Addiert man zu einer Ausbeute von 80 ± 8 mol% *n*-Butoxymethylformiat noch die Ausbeute von bis zu 7 mol% *n*-Butoxymethyl-*n*-butyrat, so ergibt dies, daß etwa 87 % (möglicherweise bis zu 95 %) des OH-Abbaus von di-*n*-Butoxymethan über das α -C-Atom ablaufen müssen.

Die Ausbeute des di-*n*-Butylcarbonats kann als Maß für den Angriff in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen gesehen werden. So erhält man als Obergrenze aus FTIR-Daten maximal 9 % (TGA-Daten 5 %). Nicht abschätzen läßt sich der Anteil möglicher Isomerisierungsreaktionen, die nicht zum Carbonat führen.

Tabelle 3.2.7.b: Wahrscheinlichkeit der Hauptreaktionskanäle des Abbaus von di-*n*-Butoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen.

Position des primären OH-Angriffs		davon Folgereaktion über	
α -C-Atom Seitenkette	~ 87 %	H-Abstraktion durch O ₂	≤ 10 %
		C-C-Bruch	~ 90 %
		C-O-Bruch	0 %
OCH ₂ O-Gruppe	9-13 %	H-Abstraktion durch O ₂	≥ 70 %
		C-O-Bruch	≤ 30 %

Zusammengefasst: Der OH-initiierte Abbau von di-*n*-Butoxymethan verläuft über eine H-Abstraktion, die zu etwa 87 % am α -C-Atom der Seitenkette stattfindet. Das dabei entstehende α -Alkoxyradikal $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-OCH}_2\text{O-C(O}\cdot\text{)H-}n\text{-C}_3\text{H}_7$ reagiert größtenteils (~90 %) unter C-C-Bindungsbruch zum Alkoxymethylformiat. Lediglich maximal 10 % des Radikals reagieren mit O_2 unter H-Eliminierung. Zu mindestens 5-10 % lässt sich ein Angriff an der Methylengruppe zwischen den Sauerstoffatomen anhand des gebildeten Carbonats nachweisen. Für mögliche Isomerisierungsreaktionen konnten keine Hinweise gefunden werden, sie sind aber auf Grund der langen Seitenketten des Moleküls durchaus denkbar.

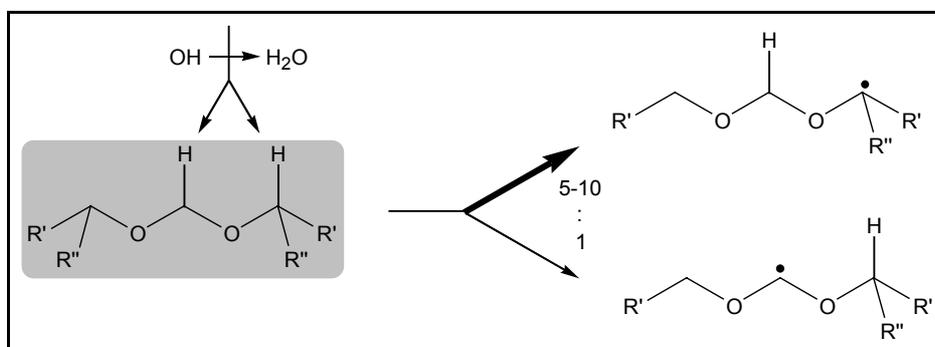
3.2.8 Zusammenfassung der Abbaumechanismen der OH-Radikal-initiierten Oxidation von Acetalen

Die für eine Reihe von sechs symmetrischen Formaldehydacetalen $R-OCH_2O-R$ ($R = CH_2CH_3$ (Diethoxymethan), $(CH_2)_2CH_3$ (di-*n*-Propoxymethan), $CH(CH_3)_2$ (di-*iso*-Propoxymethan), $(CH_2)_3CH_3$ (di-*n*-Butoxymethan), $CH_2CH(CH_3)_2$ (di-*iso*-Propoxymethan), $CH(CH_3)CH_2CH_3$ (di-*sek*-Butoxymethan)) durchgeführten Produktuntersuchungen zeigen, daß die Abbaumechanismen für unterschiedliche Reste R von $R = C_2$ bis $R = C_4$ weitgehend gleich sind. Die Acetale ähneln in ihren Abbaureaktionen eher Ethern als Aliphaten, verhalten sich aber nicht identisch. So kommt es bei Radikalen des Typs $ROC(O\cdot)HR'$ hauptsächlich zur Spaltung der Bindung zwischen C und R' , was dem Verhalten von Ethern entspricht, und allenfalls in geringem Maße zur H-Eliminierung durch die Reaktion mit O_2 , wie es für Alkoxyradikale aus Alkanen üblich ist. Andererseits zeigt sich, daß die Reaktion der CH_2 -Gruppe zwischen den Sauerstoffatomen unerwartet langsam ist. Bekannt ist, daß CH_2 -Gruppen benachbart zu Ether-Sauerstoffatomen besonders aktiviert werden gegenüber einer H-Abstraktion durch OH-Radikale [Kwok u. Atkinson, 1995]. Dies zeigt sich bei den Acetalen deutlich an der Reaktivität der α -C-Atomen der Seitenkette. Die OCH_2O -Gruppe, obwohl scheinbar von zwei Seiten durch „Ether“-Funktionalitäten aktiviert, zeigt diesen Effekt allerdings nicht.

Zu bedenken ist allerdings, daß sich Acetale ($ROCH_2OR'$) auch in Lösung anders verhalten als Ether und auch als Polyether, bei denen die Sauerstoffatome durch mehr als ein Kohlenstoffatom getrennt sind.

Aus dem Vergleich der Produktausbeuten der verschiedenen Acetale lassen sich allgemeine Aussagen über die Abbaumechanismen der Acetale folgern. So zeigt sich bei allen untersuchten Acetalen, daß die Abbaureaktion größtenteils über die H-Abstraktion am α -C-Atom der Seitenkette und in geringerem Maße über einen Angriff an der OCH_2O -Gruppe stattfindet.

Abbildung 3.2.8.a: Verteilung des OH-Angriffs am Acetalmolekül.



$R' = \text{Alkyl}; R'' = \text{H oder Alkyl}.$

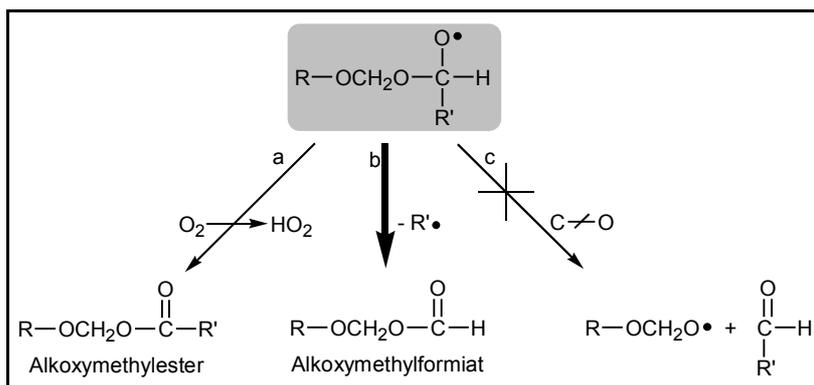
Die Produktverteilung zeigt, daß bis zu 85 % des OH-Angriffs am α -C-Atom der Seitenkette stattfinden (Tabelle 3.2.8.a). Für einige Acetale (di-*iso*- und di-*sek*-Butoxymethan) ergab sich eine Untergrenze von 60-65 %. Allerdings ist bei diesen Verbindungen auch die Gesamt-Kohlenstoffausbeute der identifizierten Produkte relativ gering. Da es keine Hinweise gibt, daß es stattdessen verstärkt zu einer Abstraktion an anderen Kohlenstoffatomen kommt, kann man annehmen, daß auch bei diesen Acetalen der Angriff größtenteils am α -C-Atom stattfindet, daß aber die langen Seitenketten Isomerisierung zu nicht identifizierten Produkten ermöglichen.

Tabelle 3.2.8.a: Verteilung der OH-Angriffe auf Seitenkette und zentrale OCH₂O-Gruppe für verschiedene Acetale

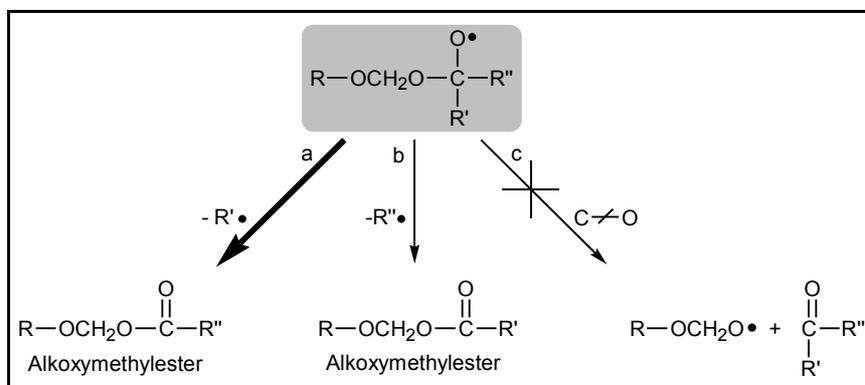
Acetal R-OCH ₂ O-R	OH-Angriff am α -C-Atom (davon C-C-Bindungsbruch)	OH-Angriff an der -OCH ₂ O-Gruppe (davon Rkt. mit O ₂ zum Carbonat)
R = CH ₂ CH ₃ (Diethoxymethan)	76±10 % (~ 80 %)	8±4 % (~ 100 %)
R = CH(CH ₃) ₂ (di- <i>iso</i> -Propoxymethan)	84±10 % (≥ 90 %)	16±8 % (~ 80 %)
R = (CH ₂) ₂ CH ₃ di- <i>n</i> -Propoxymethan	80-85 % (~ 90 %)	8-12 % (≥ 50 %)
R = CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ (di- <i>sek</i> -Butoxymethan)	≥ 60 % (≥ 85 %) #	8-20 % (≥ 40 %)
R = CH ₂ CH(CH ₃) ₂ di- <i>iso</i> -Propoxymethan	≥ 60 % (~ 60 %)	7-40 % (≥ 20 %)
R = (CH ₂) ₃ CH ₃ di- <i>n</i> -Butoxymethan	~ 87 % (~ 90 %)	9-13 % (≥ 70 %)

Der Bindungsbruch beim di-*sek*-Butoxymethan erfolgt fast ausschließlich (etwa 10:1) unter Abspaltung des größeren, der beiden Alkylreste.

Die möglichen Reaktionskanäle bei einem Angriff am α -C-Atom eines Acetals R-OCH₂O-R sind in Abbildung 3.2.8.b für ein sekundäres und in Abbildung 3.2.8.c für ein tertiäres Kohlenstoffatom dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß es zur Bildung eines Formiats kommt (Kanal b), sobald das α -C-Atom der Seitenkette ein sekundäres C-Atom ist, also das Alkoxyradikal am α -C-Atom noch einen Wasserstoffliganden besitzt.

Abbildung 3.2.8.b: Reaktion eines sekundären α -C-Atoms eines Acetals.

Für Acetale, die tertiäre α -C-Atome besitzen (di-*iso*-Propoxymethan, di-*sek*-Butoxymethan), ist keine Bildung eines Formiats möglich. Wie in Abbildung 3.2.8.c gezeigt, ist die Reaktion des entsprechenden α -Alkoxyradikal unter C-C- oder C-O-Bindungsbruch denkbar, wobei keinerlei Hinweise auf einen C-O-Bindungsbruch (Kanal c) gefunden werden konnten. Sind die Alkylreste R' und R'' unterschiedlich, so ist die Bildung zweier verschiedener Alkoxymethylester möglich (Kanal a bzw. b). Es hat sich gezeigt, daß die Reaktion fast selektiv ($\sim 90\%$ bei di-*sek*-Butoxymethan) zum kürzerkettigen Ester führt und der längere der beiden Alkylreste $\text{R}'\cdot$, also das stabilere Radikal, abgespalten wird.

Abbildung 3.2.8.c: Reaktion eines tertiären α -C-Atoms eines Acetals.

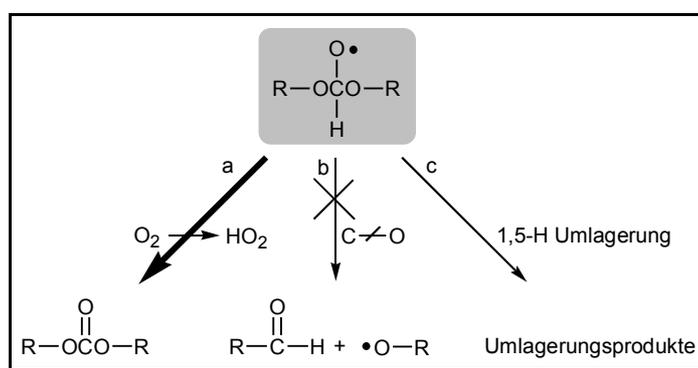
R' und R'' Alkylreste, wobei $\text{R}' > \text{R}''$.

Die Bildung des Alkoxymethylesters, der entsteht, wenn das H-Atom bzw. der kleinere Alkylrest abgespalten wird, findet nur geringfügig statt. Die Ausbeuten der entsprechenden Verbindungen liegen unterhalb von 10 mol%. Somit erzeugt der Abbau des Acetals neben einem Molekül eines Alkoxymethylesters ein Molekül eines Aldehyds oder Ketons, was aus dem abgespaltenen Rest $\text{R}'\cdot$ entsteht.

Der Bruch der C-O-Bindung (Kanal c) kann ausgeschlossen werden, da die Bildung der entsprechenden Produkte für vier der sechs Acetale ausgeschlossen werden kann und bei den übrigen die Ausbeute im Bereich der Nachweisgrenze liegt.

Der Angriff an der zentralen OCH₂O-Gruppe des Moleküls (vgl. Abbildung 3.2.8.a) findet in geringerem Maße statt. Es gibt keine Hinweise, daß das im Zuge dieser Reaktion entstehende Alkoxyradikal R-OC(O·)HO-R eine andere Reaktion als die zum Carbonat durchläuft (Abbildung 3.2.8.d, Kanal a), welches in Ausbeuten von 5-10 mol% bei den unterschiedlichen Acetalen gefunden wurde. Lediglich di-*iso*-Propoxymethan zeigt eine etwas höhere Ausbeute von 16±8 mol%, die allerdings innerhalb ihrer großen Fehlergrenzen trotzdem mit den Werten der anderen Acetale übereinstimmen kann. Eine C-O-Bindungsspaltung (Kanal b) findet auch für dieses Alkoxyradikal nicht statt, da die Bildung der daraus entstehenden Produkte ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 3.2.8.d: Reaktion der OCH₂O-Gruppe eines Acetals.



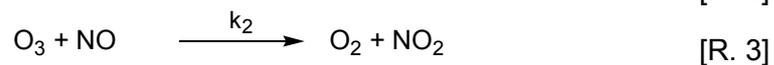
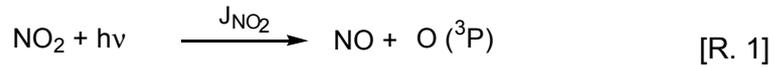
Das R-OC(O·)HO-R-Radikal (Abbildung 3.2.8.d) kann theoretisch bei ausreichend langen Seitenketten über Isomerisierungsreaktionen reagieren. Konkrete Produkte dieser Isomerisierung konnten nicht nachgewiesen werden. Beim Übergang von Diethoxymethan zu di-*n*-Propoxymethan, bewirkt die verlängerte Seitenkette, daß eine mögliche Isomerisierungsreaktion des R-OC(O·)HO-R-Radikals erleichtert würde, da sie nun an einer CH₂- statt an einer CH₃-Gruppe stattfinden kann. Entsprechend müßte sich die Ausbeute an Carbonat zu Gunsten des Isomerisierungsprodukts verringern. Da die Carbonat-Ausbeuten für Diethoxymethan und di-*n*-Propoxymethan aber annähernd gleich sind, kann eine solche Reaktion nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Literaturdaten ist nur sehr begrenzt möglich. Aus der Reihe der in dieser Arbeit untersuchten Acetale wurden lediglich Diethoxymethan und di-*n*-Butoxymethan bereits untersucht [Maurer, 1999]. Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit in EUPHORE gemessenen Werte mit denen von Maurer am 1080 l-Reaktor erzielten zeigt eine gute Übereinstimmung sowohl bei Diethoxymethan wie auch bei di-*n*-Butoxymethan.

3.3 Ozonbildung von Acetalen bei Bestrahlung in Gegenwart von NO_x

3.3.1 Allgemeine Mechanismen der Ozonbildung

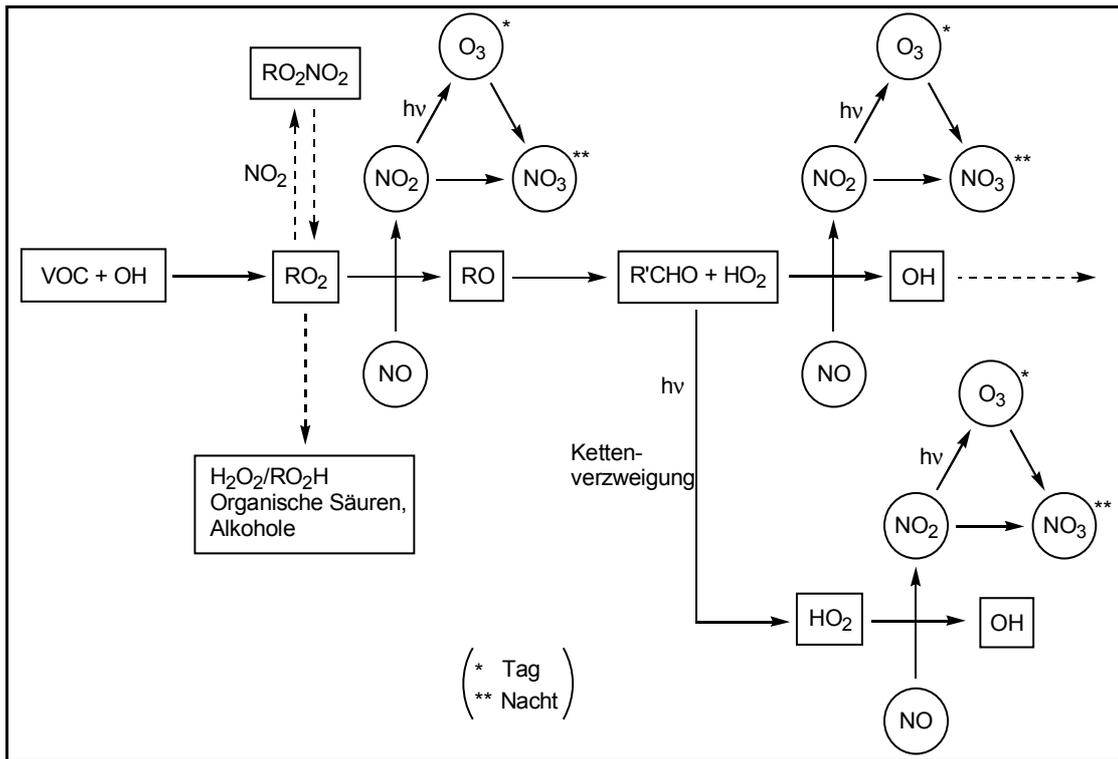
Die Ozonkonzentration in der unbelasteten Atmosphäre ergibt sich aus einem Reaktionskreislauf, dem sogenannten photostationären oder Leighton-Gleichgewicht, das durch die Konzentrationen von NO und NO₂, sowie die NO₂-Photolysefrequenz bestimmt wird:



Die Lage des photostationären Gleichgewichts wird beschrieben durch den Ausdruck:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k_2 [\text{O}_3]}{J_{\text{NO}_2}}$$

Die Reaktionen R. 1 - R. 3 führen allerdings nicht zu einer Netto-Produktion von Ozon. Dies ist erst dann möglich, wenn zusätzlich zu Reaktion R. 3 weiteres NO zu NO₂ konvertiert wird, ohne daß dabei Ozon verbraucht wird. Die Oxidation von Kohlenmonoxid, Methan und in belasteten Gebieten auch von anderen VOCs durch OH-Radikale führt bei ausreichend hohen NO-Konzentrationen zu einer zusätzlichen Bildung von NO₂ durch Peroxyradikale (RO₂) oder HO₂-Radikale. Abbildung 3.3.1.a zeigt den schematischen Reaktionsverlauf beim OH-Radikal-initiierten Abbau eines VOCs und die Reaktionsschritte, die eine zusätzliche Oxidation von NO zu NO₂ bewirken, ohne dabei Ozon zu verbrauchen.

Abbildung 3.3.1.a: VOC-Abbaumechanismus in Gegenwart von NO_x.

Die OH-initiierte Oxidation eines VOCs führt in Anwesenheit von Sauerstoff zu einem Peroxyradikal RO₂, dessen Reaktion zu einem Alkoxyradikal RO über die gleichzeitige Oxidation eines NO-Moleküls zu NO₂ stattfindet. Die weitere Reaktion des Alkoxyradikals RO führt neben der Bildung eines Aldehyds oder Ketons zu einem HO₂-Radikal. Durch die Reaktion des HO₂-Radikals mit NO wird ein weiteres Molekül NO₂ erzeugt, und das anfangs verbrauchte OH-Radikal wird recycelt und steht dem System wieder zur Verfügung.

Entstehen im Zuge dieser Reaktionsfolge photolyseempfindliche Produkte, z. B. Aldehyde, so führt deren Photolyse zu einer Verzweigung der Reaktionskette, da neue, zusätzliche Radikale gebildet werden. So verläuft die Photolyse von Formaldehyd zu etwa 40 % über einen Radikalkanal, der HO₂- bzw. OH-Radikale erzeugt.

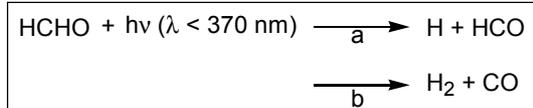
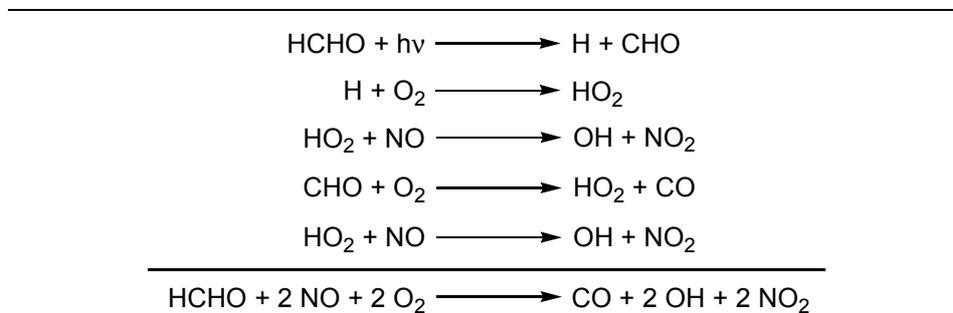
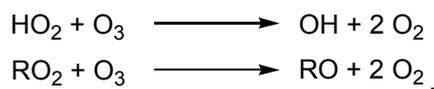


Abbildung 3.3.1.b zeigt die Reaktionsfolge über den Radikalkanal der Formaldehyd-photolyse.

Abbildung 3.3.1.b: NO₂- und HO_x-Bilanz des Radikalkanals der Formaldehyd-photolyse

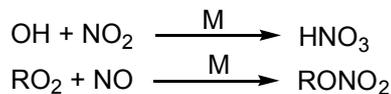


Reagieren die RO₂- bzw. HO₂-Radikale über folgende Reaktionen

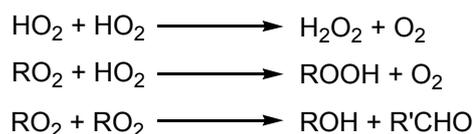


so wird dabei kein NO zu NO₂ konvertiert.

Die Oxidationsvorgänge werden verlangsamt, wenn Kettenabbruchreaktionen auftreten, die Radikale entfernen, was sowohl in Anwesenheit von NO_x



wie auch in Abwesenheit von NO_x stattfinden kann



Der Abbau des kleinsten Kohlenwasserstoffs Methan zu CO₂ beispielsweise liefert unter NO-reichen Bedingungen (oberhalb von etwa 1·10⁻¹¹ Moleküle cm⁻³) einen Nettogewinn von 0,5 bis 1 HO_x-Radikal (OH· und HO₂·) und 3 bis 4 Ozonmolekülen.

3.3.2 Simultanmessung mit Diethoxymethan und di-*n*-Butoxymethan

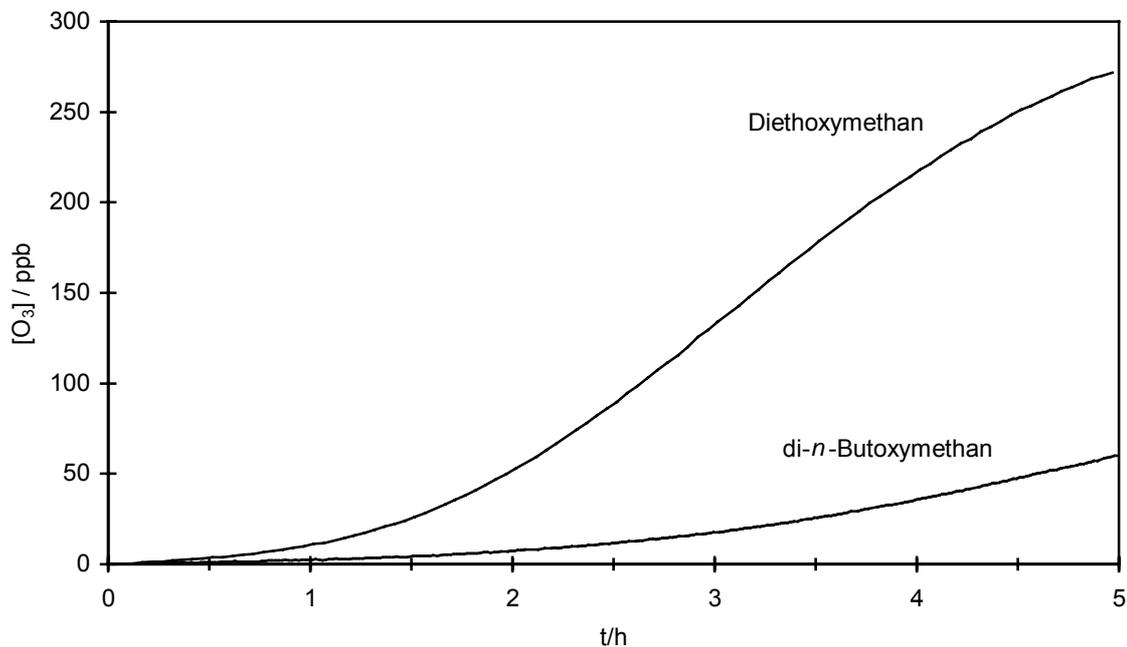
Im Rahmen dieser Arbeit ist die Ozonbildung beim Abbau verschiedener Acetale in Gegenwart von NO_x unter Sonneneinstrahlung untersucht worden. Die Experimente an allen Acetalen fanden unter annähernd identischen Bedingungen statt. Die Strahlungsintensitäten wurden anhand der NO₂-Photolysefrequenz J_(NO₂) bestimmt und lagen bei (9,0±0,9)·10⁻³ s⁻¹ gemittelt über die Dauer der Experimente. Die Ausgangs-

konzentration an NO war 50 ppb, die der Acetale etwa 720 ppb, bei Diethoxymethan etwa 900 ppb.

Die Möglichkeiten der Ozonbildung von Diethoxymethan und di-*n*-Butoxymethan wurden anhand eines simultanen Smog-Experiments mit beiden Reaktionskammern des EUPHORE untersucht. Dadurch war es möglich, jeweils eine Mischung Diethoxymethan bzw. di-*n*-Butoxymethan mit NO_x unter gleichen Strahlungsbedingungen zeitgleich dem Sonnenlicht auszusetzen.

Der Vergleich der derart durchgeführten Experimente zeigt ein deutlich unterschiedliches Ozonbildungsverhalten der beiden Acetale (Abbildung 3.3.2.a).

Abbildung 3.3.2.a: Ozonbildung von Diethoxymethan und di-*n*-Butoxymethan.

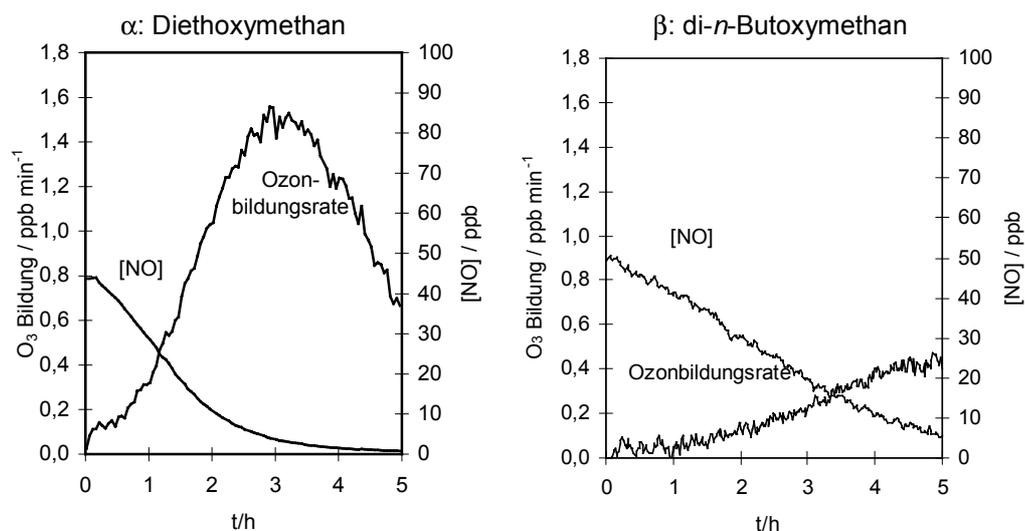


[NO]₀ = 50 ppb; $J_{(\text{NO}_2)} = (9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; parallel in Kammer A und B durchgeführte Experimente.

Während die Reaktion von Diethoxymethan bei der Reaktionszeit von 5 Stunden über 250 ppb O₃ produziert, liefert di-*n*-Butoxymethan lediglich knapp über 50 ppb O₃. Außerdem zeigt sich beim Diethoxymethan während dieses Zeitraums ein stärkerer Verlust der Ausgangsverbindung als beim di-*n*-Butoxymethan.

Deutlich zeigt sich das unterschiedliche Verhalten auch anhand der Ozonbildungsrate, also der Ozonbildung pro Zeiteinheit (Abbildung 3.3.2.b). Beim di-*n*-Butoxymethan-Abbau nimmt die Ozonbildungsrate nur sehr langsam zu und erreicht maximal etwa 0,4 ppb O₃ min⁻¹. Im Gegensatz dazu ist die Ozonbildung im Diethoxymethan-System deutlich höher und erreicht mit 1,6 ppb min⁻¹ einen viermal höheren Maximalwerte.

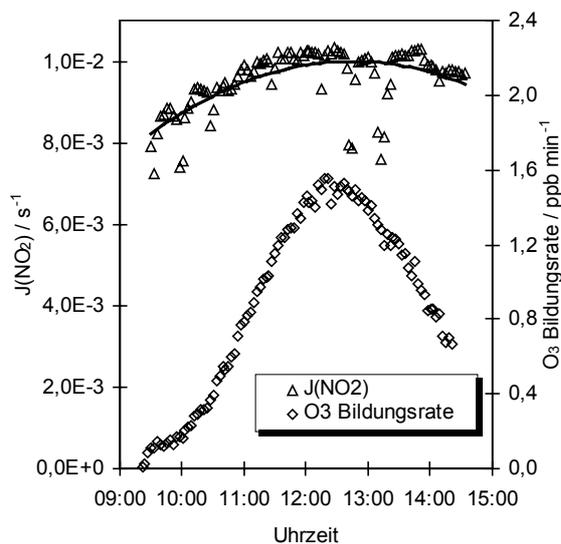
Abbildung 3.3.2.b: Ozonbildungsrate und NO-Konzentrationsverlauf von Diethoxymethan (α) und di-*n*-Butoxymethan (β) im Vergleich.



Für die O₃-Bildung gilt jeweils die linke, für die NO-Konzentration die rechte Skala; [NO]₀ ≈ 50 ppb.

Das Diethoxymethan-System durchläuft im Gegensatz zum di-*n*-Butoxymethan ein Maximum der Ozonbildungsrate. Dieses Maximum zeigt eine Korrelation mit der Strahlungsintensität, bei der die maximale Ozonbildung annähernd mit dem Zeitpunkt der höchsten Strahlungsstärke zusammenfällt (Abbildung 3.3.2.c).

Abbildung 3.3.2.c: Ozonbildungsrate von Diethoxymethan im Vergleich zur Strahlungsintensität.

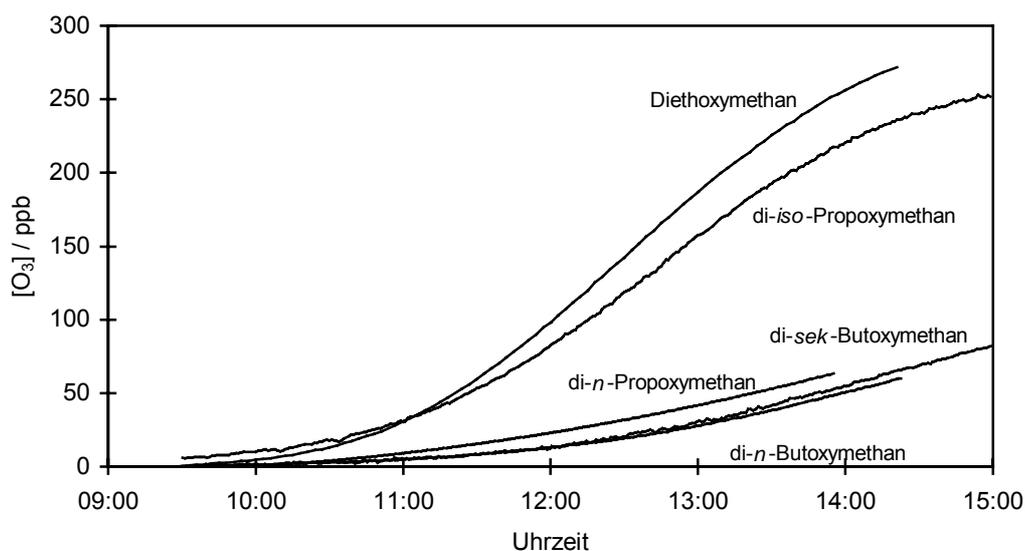


3.3.3 Vergleich der Ozonbildung weiterer Acetale

Um den Unterschied zwischen den beiden strukturell analogen Acetalen R-OCH₂O-R näher zu untersuchen, wurden Experimente an weiteren Acetalen dieser Struktur durchgeführt.

Zusätzliche Experimente an di-*n*-Propoxy-, di-*iso*-Propoxy und di-*sek*-Butoxymethan zeigen, daß die Ozonbildung der fünf Acetale teilweise sehr unterschiedlich ist. Aus Abbildung 3.3.3.a wird deutlich sichtbar, daß sich das Verhalten der Acetale hinsichtlich der Ozonbildung in zwei Gruppen einteilen läßt. Eine hohe Ozonbildung zeigen nur die beiden Acetale Diethoxymethan (R = CH₂CH₃) und di-*iso*-Propoxymethan (R = CH(CH₃)₂), wohingegen di-*n*-Propoxymethan (DNPM), di-*sek*-Butoxymethan (DSBM) und di-*n*-Butoxymethan (DNBM) nur eine sehr geringe Ozonbildung bewirken. Da die Bestrahlung der leeren EUPHORE-Kammer bereits Ozonkonzentrationen von 10 bis 20 ppb erzeugen kann, wird deutlich, daß DNPM, DSBM und DNBM kaum eine Erhöhung der Untergrundozonbildung bewirken.

Abbildung 3.3.3.a: Ozonbildung von fünf verschiedenen Acetalen R-OCH₂O-R.



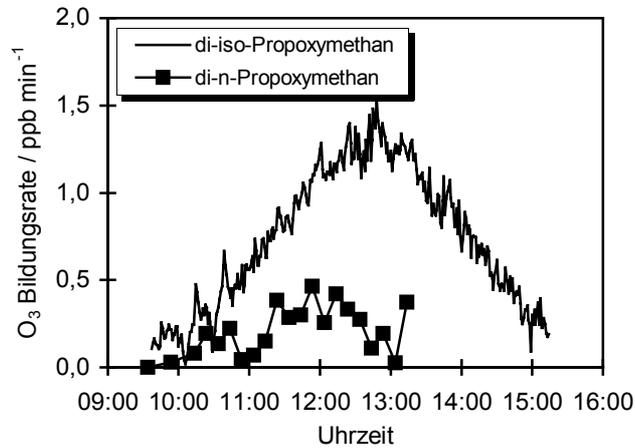
Reaktionsbedingungen: $J_{(\text{NO}_2)} = (9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $[\text{NO}]_0 = 50 \text{ ppb}$.

Selbst die sehr ähnlichen Verbindungen di-*n*-Propoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan, die sich bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen der Seitenkette lediglich darin unterscheiden, daß es sich einmal um eine lineare und einmal um eine verzweigte Propylgruppe handelt, zeigen ein deutlich unterschiedliches Ozonbildungsverhalten.

Abbildung 3.3.3.b zeigt die Ozonbildungsraten für di-*n*-Propoxymethan und für di-*iso*-Propoxymethan im Vergleich. Die O₃-Bildungsgeschwindigkeit beim Abbau des linearen Acetals bleibt deutlich hinter der des verzweigten zurück. Außerdem zeigt di-*iso*-Propoxymethan ebenso wie Diethoxymethan (vgl. Abbildung 3.3.2.b) einen Tagesgang

bei der O₃-Bildungsrate mit einem Maximum etwa zur Zeit des Sonnenhöchststandes, was bei di-*n*-Propoxymethan nicht zu beobachten ist.

Abbildung 3.3.3.b: Ozonbildungsrate von di-*n*-Propoxy- und di-*iso*-Propoxymethan im Vergleich.



Das di-*n*-Propoxymethan-Experimente mußte auf Grund meteorologischer Gegebenheiten vorzeitig abgebrochen werden.

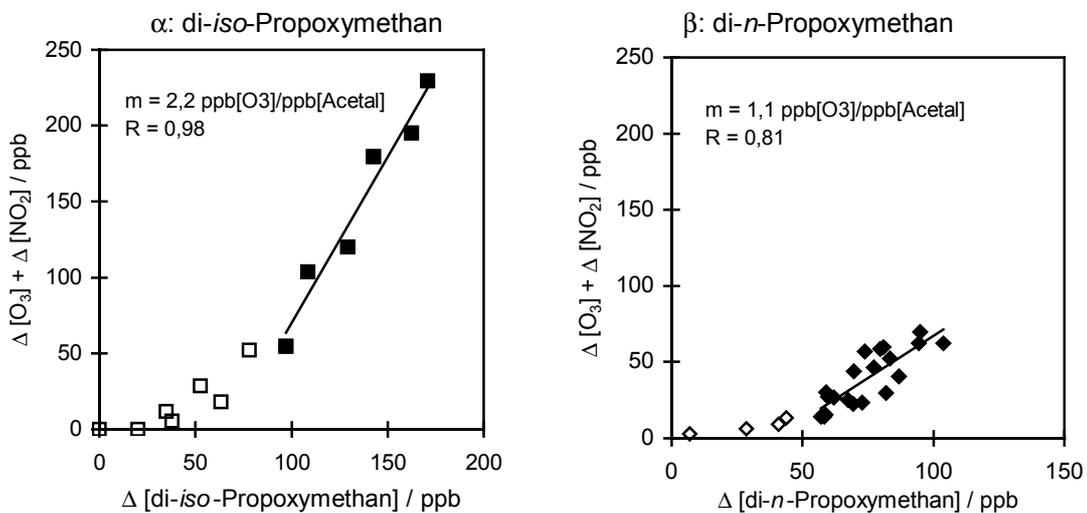
Beide Reaktionssysteme, sowohl di-*n*-Propoxymethan als auch di-*iso*-Propoxymethan, enthielten eine Ausgangskonzentration von 50 ppb NO. Die mittlere OH-Radikalkonzentration während der Reaktion, abgeschätzt aus dem Kohlenwasserstoffabfall, liegt beim di-*n*-Propoxymethan-System bei $2 \cdot 10^5$ Moleküle cm⁻³ und bei di-*iso*-Propoxymethan mit etwa $4 \cdot 10^5$ Moleküle cm⁻³ doppelt so hoch.

3.3.4 Diskussion der Ozonbildungstendenzen

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß sich die einzelnen Acetale hinsichtlich ihres Ozonbildungsverhalten unterscheiden. Es hat sich herausgestellt, daß Diethoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan deutlich mehr Ozon im gleichen Reaktionszeitraum bilden als die übrigen untersuchten Verbindungen. Außerdem weisen die Reaktionssysteme dieser beiden Acetale höhere OH-Radikalkonzentrationen auf.

Durch die höhere OH-Radikalkonzentration können im gleichen Zeitraum mehr Acetalmoleküle oxidiert werden, bei deren Abbau NO zu NO₂ konvertiert wird (Abbildung 3.3.1.a). Betrachtet man die Ozonbildung normiert auf die umgesetzte Menge des Acetals anstatt bezogen auf die Reaktionszeit, so bekommt man eine Aussage über die Ozonbildung pro abgebautem Acetalmolekül. Vergleicht man auf diese Weise z. B. di-*iso*- und di-*n*-Propoxymethan, zeigt sich, wie in Abbildung 3.3.4.a dargestellt, daß das di-*iso*-Propoxymethan-System eine doppelt so hohe Ozon-Ausbeute aufweist⁽⁶⁾. Es ist anzunehmen, daß die in beiden Systemen zu beobachtende, zuerst langsame und dann schnellere Ozonbildung pro abgebautem Acetalmolekül durch im Laufe der Reaktion einsetzende Ozonbildung aus Sekundärreaktionen der Abbauprodukte verursacht wird

Abbildung 3.3.4.a: Ozonbildung bezogen auf die umgesetzte Acetalmenge für di-*iso*-Propoxymethan (α) und di-*n*-Propoxymethan (β).



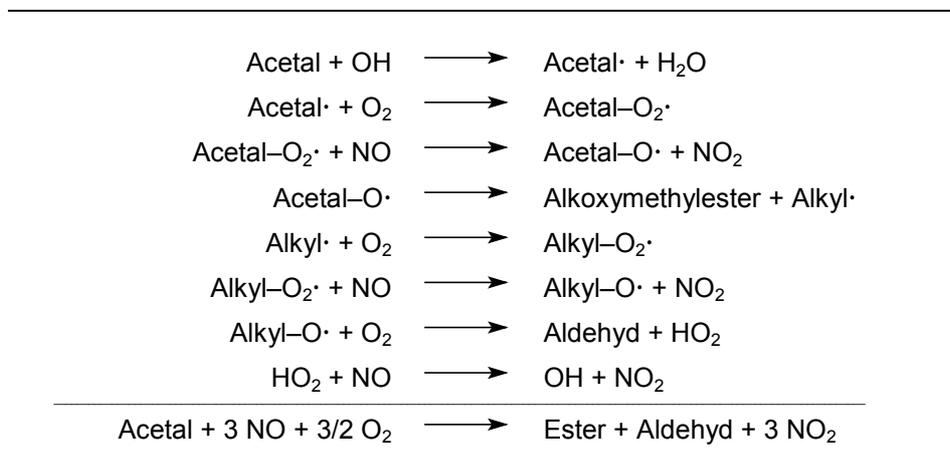
Reaktionsbedingungen: $[\text{Acetal}]_0 = 720 \text{ ppb}$; $[\text{NO}]_0 = 50 \text{ ppb}$; $J_{(\text{NO}_2)} = (8,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; offene Symbole wurden nicht in Berechnung einbezogen; starke Streuung der Meßwerte bei di-*n*-Propoxymethan durch geringen Umsatz.

Um die unterschiedliche Ozonbildung erklären zu können, muß man daher den Reaktionsmechanismus der Acetale betrachten. Für die EUPHORE-Kammer nimmt man

⁽⁶⁾ Da zu Beginn der Reaktion ein Überschuß NO vorhanden ist, liegt anfangs nur eine sehr geringe O₃-Konzentration vor. Daher wird die Summe von gebildetem O₃ und NO₂ anstatt der reinen O₃-Bildung betrachtet.

an, daß die Photolyse von kleinen Mengen vorhandener HONO eine geringe OH-Ausgangskonzentration erzeugt. Diese OH-Radikale initiieren den VOC-Abbauprozess. Betrachten man diesen Prozeß speziell für die Oxidation eines Acetals, so erhält man folgende Reaktionsfolge:

Abbildung 3.3.4.b: NO₂- und HO_x-Bilanz der primären Schritte des Acetalabbaus



Die Produktuntersuchungen haben gezeigt, daß die Alkoxyradikale Acetal-O hauptsächlich zerfallen und dabei einen Alkoxy-methylester bilden und ein Alkylradikal abspalten, das weiter zu einem Aldehyd oder Keton reagiert. Der komplette Abbau eines Acetals zu einem Ester-molekül und einem Aldehyd oder Keton konvertiert dabei drei Moleküle NO zu NO₂, und das anfangs verbrauchte OH-Radikal wird wieder recycelt, so daß die HO_x-Bilanz bei ±0 liegt. Kommt es zur Bildung eines Aldehyds, so führt dessen Photolyse zu einer Kettenverzweigung der in Abbildung 3.3.1.a aufgezeigten Reaktionsfolge. Betrachtet man dies im Hinblick auf die Ozonbildung, so stellt man fest, daß die beiden Acetale mit hoher Ozonbildung (Diethoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan) diejenigen sind, deren Hauptabbauprodukt Formaldehyd ist. Die Photolyserate von Formaldehyd ist etwa 5 bzw. 20mal höher als die der anderen entstehenden Aldehyde Propanal und Ethanal [Wirtz *et al.*, 1999] und greift somit viel stärker in den Photooxidantienhaushalt des Reaktionssystems ein als die anderen gebildeten Aldehyde oder gar Ketone.

Das den anderen Acetalen gegenüber unterschiedliche Verhalten von Diethoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan ist somit nicht auf unterschiedliche Abbaumechanismen zurückzuführen, sondern läßt sich durch die Bildung von HCHO als Reaktionsprodukt erklären, dessen schnelle Photolyse zusätzliche HO_x-Radikale erzeugt. Dies bewirkt zum einen eine zusätzliche Oxidation von NO zu NO₂, führt aber außerdem zu einer Erhöhung der OH-Radikalkonzentration und somit zu einem stärkeren Abbau der Ausgangs-Verbindung.

Daß di-*iso*-Propoxymethan eine größere Ozonbildung pro abgebautem Molekül zeigt als di-*n*-Propoxymethan, läßt sich auch auf den Einfluß der Sekundärprodukte zurückführen, da das beim di-*iso*-Propoxymethan-Abbau entstehende Formaldehyd unter den verwendeten Reaktionsbedingungen schneller abgebaut wird als das beim di-*n*-Propoxymethan-Abbau entstehende Ethanal und dadurch in stärkerem Maße NO zu NO₂ konvertiert wird.

Dies bedeutet, daß die Stärke der Ozonbildung unter den untersuchten Bedingungen primär nicht nur von den Acetalen selbst, sondern vielmehr von den gebildeten Produkten abhängt, was insbesondere beim Auftreten von Formaldehyd als Abbauprodukt wichtig ist.

4 Atmosphärische Relevanz der erzielten Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen liefern Informationen, mit denen sich das Verhalten von Acetalen unter atmosphärischen Bedingungen beschreiben läßt.

So hat sich herausgestellt, daß die untersuchten Acetale hohe OH-Geschwindigkeitskonstanten besitzen. Die daraus resultierenden atmosphärischen Lebensdauern liegen im Bereich von nur 1 bis 2 h, was bedeutet, daß diese Kohlenwasserstoffe nicht weit von ihrem Emissionsort wegtransportiert werden können.

Der Abbau der Acetale führt größtenteils unter Spaltung des Moleküls zu zwei Hauptprodukten: einem Alkoxyethylester $R-OCH_2O-C(O)R'$ und einem Aldehyd oder Keton. Während die Alkoxyethylester nur langsam mit OH-Radikalen reagieren, sind die Aldehyde deutlich reaktiver. Es sind nur begrenzte Informationen über den Abbau von Alkoxyethylestern bekannt. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, daß sie durch OH-Radikale langsam zu Methylendiestern $R'C(O)-OCH_2O-C(O)R'$ abgebaut werden, wobei ebenfalls zusätzlich ein Aldehyd gebildet wird. Dies wird gestützt durch die von *Sauer* [1999] durchgeführte Untersuchung zur Oxidation von Methoxyethylformiat ($CH_3-OCH_2O-C(O)H$) mit Cl-Atomen, die ausschließlich zur Bildung von Methylendiformiat ($HC(O)-OCH_2O-C(O)H$) führt.

Der Einfluß der Acetale auf die Atmosphäre ist also stark durch die gebildeten Produkte bestimmt. Der Abbau von Diethoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan führt zur Bildung von Formaldehyd, dessen schnelle Photolyse HO_x -Radikale erzeugt. Der Abbau der längerkettigen Acetale führt zu einer Bildung von Ethanal oder Propanal, von denen bekannt ist, daß ihr Abbau in stickoxidhaltiger Luft zu Peroxyacetylnitrat (PAN) bzw. Peroxypropionylnitrat (PPN) führen kann, also Verbindungen, die in der Lage sind, Stickoxide über weite Strecken zu transportieren.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Abbau von Acetalen durch OH-Radikale in der Gasphase im Hinblick auf Kinetik, Reaktionsmechanismen und Ozonbildung untersucht. Diese Informationen sollen helfen, das Verhalten von Acetalen in der Atmosphäre besser beurteilen zu können.

Die OH-Geschwindigkeitskonstanten der Acetale wurden mit zwei verschiedenen OH-Quellen (HONO, Smog) relativ zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen gemessen. Dabei wurden folgende Werte bestimmt (in $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$): di-*n*-Propoxymethan $2,62 \pm 0,42$; di-*iso*-Propoxymethan $3,87 \pm 0,40$; di-*n*-Butoxymethan $3,47 \pm 0,18$; di-*iso*-Butoxymethan $3,70 \pm 0,72$; di-*sek*-Butoxymethan $4,95 \pm 0,51$. Es hat sich gezeigt, daß die Konstanten mit steigender Länge und Verzweigung der Seitenkette ansteigen. Die im Vergleich zu analogen Alkoholen und Ethern hohen Geschwindigkeitskonstanten können nicht allein auf elektronischen Effekten beruhen, sondern bedürfen eines zusätzlichen beschleunigenden Faktors. Möglicherweise handelt es sich dabei um einen koordinativen Effekt, der das angreifende OH-Radikal in der Nähe des Moleküls hält und somit die Reaktionswahrscheinlichkeit erhöht.

Die Untersuchungen zum oxidativen Abbau von Acetalen durch OH-Radikale zeigen analoges Verhalten für die verschiedenen Homologen. Aus dem Vergleich der Ergebnisse für die sechs untersuchten Verbindungen $\text{R-OCH}_2\text{O-R}$ ($\text{R} = \text{C}_2 - \text{C}_4$) läßt sich folgendes verallgemeinern:

- Der Hauptabbauweg der OH-initiierten Oxidation erfolgt über das α -C-Atom der Seitenkette.
- Das dabei entstehende Radikal des Typs $\text{R-OCH}_2\text{O-C(O}\cdot\text{)HR}'$ zerfällt hauptsächlich unter Bindungsbruch zwischen α - und β -C-Atom zu einem Alkoxyethylformiat $\text{R-OCH}_2\text{O-C(O)H}$ und einem Alkylradikal $\text{R}'\cdot$, das über Folgereaktionen zu einem Aldehyd oder Keton oxidiert wird. Die Reaktion mit Sauerstoff zu $\text{R-OCH}_2\text{O-C(O)R}'$, wie sie für analoge Ketone $\text{R-C(O}\cdot\text{)HR}'$ üblich ist, spielt nur eine sehr untergeordnete Rolle.
- Handelt es sich um ein tertiäres Radikal $\text{R-OCH}_2\text{O-C(O}\cdot\text{)R}'\text{R}''$, führt der Bindungsbruch zwischen α - und β -C-Atom (da kein H-Atom mehr am Radikal vorhanden ist) nicht zum Formiat, sondern zu einem entsprechenden anderen Alkoxyethylester $\text{R-OCH}_2\text{O-C(O)R}'$. Dabei erfolgt die Bindungsspaltung selektiv in der Weise, daß der größere Rest R'' , also das stabilere Radikal, abgespalten wird.
- Bei allen untersuchten Acetalen entsteht in geringen Mengen Carbonat R-OC(O)O-R als Produkt der Oxidation der OCH_2O -Gruppe.

- Man kann vermuten, daß es bei Acetalen mit ausreichend langen Seitenketten in geringem Maße sowohl zum OH-Angriff am β -C-Atom der Seitenkette wie auch zu intramolekularen 1,5-H-Umlagerungen kommen kann. Der Zerfall der Radikale über einen C-O-Bindungsbruch findet nicht statt.

Die erhaltenen Daten ermöglichen, Voraussagen über die Abbaureaktionen von anderen, bislang nicht untersuchten Acetalen, wie z. B. di-*n*-Pentoxymethan oder di-*tert*-Butoxymethan, zu treffen. So sollte das langkettige di-*n*-Pentoxymethan⁽⁷⁾ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) etwas schneller, aber analog zu di-*n*-Butoxymethan reagieren und zu *n*-Pentoxymethylformiat und *n*-Butanal abgebaut werden. Für den Abbau von di-*tert*-Butoxymethan⁽⁸⁾ ($(\text{CH}_3)_3\text{C-OCH}_2\text{O-C}(\text{CH}_3)_3$) kann man annehmen, daß er bedingt durch die wenig reaktiven Seitenketten verhältnismäßig langsam erfolgt und einen etwas erhöhten Anteil an Carbonat erzeugt (wie Dimethoxymethan). Der Abbau von di-*tert*-Butoxymethan wird, wie der von Diethoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan, zur Bildung von Formaldehyd als Primärprodukt führen. Bei anderen Acetalen als diesen dreien kann man die Bildung von Formaldehyd als primäres Produkt ausschließen; dort kommt es zur Bildung höherer Aldehyde bzw. Ketone.

Die Untersuchungen zur Ozonbildung zeigen, daß ausschließlich Diethoxymethan und di-*iso*-Propoxymethan verstärkt zur Bildung von Photooxidantien beitragen. Alle anderen untersuchten Acetale zeigen im untersuchten Reaktionssystem eine deutlich geringere Ozonbildung. Der Unterschied beruht vermutlich auf den Sekundärreaktionen der als Produkte gebildeten Aldehyde oder Ketone. Die schnelle Photolyse von Formaldehyd, Produkt des Diethoxymethan- und di-*iso*-Propoxymethan-Abbaus, bewirkt eine zusätzliche Oxidation von NO zu NO₂ und produziert außerdem HO_x-Radikale im Reaktionssystem.

⁽⁷⁾ Bereits von Lambiotte & Cie S.A. zu Testzwecken hergestellt.

⁽⁸⁾ MTBE wird teilweise aus *tert*-Butanol und Methanol hergestellt. Bei einem Rückgang der MTBE-Verwendung ließe sich aus dem *tert*-Butanol di-*tert*-Butoxymethan als Ersatz herstellen.

6 Anhang

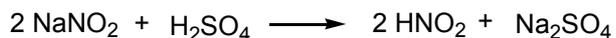
6.1 Synthesen

6.1.1 Synthese von salpetriger Säure HONO

Zur Darstellung von salpetriger Säure werden in einem 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Gasein- und Gasauslaß etwa 30 ml einer 30 % Schwefelsäure vorgelegt. Während ein kontinuierlicher Luftstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet wird, werden unter Rühren etwa 15 ml einer 1 % wäßrigen Lösung von NaNO_2 bei 20 °C zugetropft. Die entstehende salpetrige Säure sowie die als Nebenprodukte entstehenden NO und NO_2 , werden mit dem Luftstrom aus dem Reaktionsgefäß heraustransportiert [Wirtz, 1999].

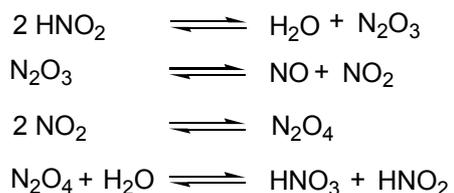
Die Darstellung von HONO erfolgt entsprechend Gleichung 6.1.1.a aus dem Natriumsalz der Säure und Schwefelsäure.

Gleichung 6.1.1.a: Synthese zur Darstellung von salpetriger Säure.



Die so entstehende salpetrige Säure kann bei Erwärmung oder beim Konzentrieren unter Disproportionierung zerfallen und dabei NO und NO_2 bilden:

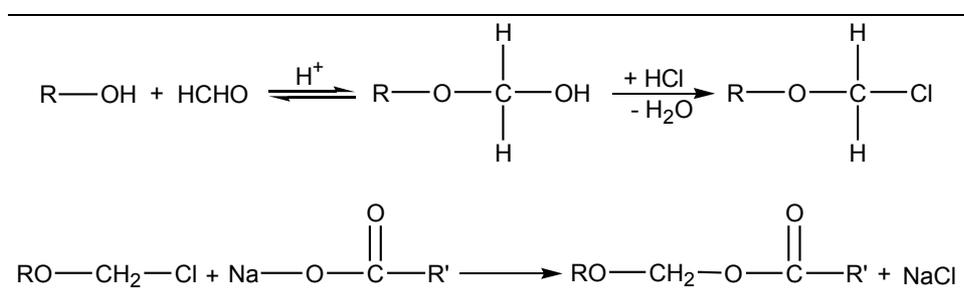
Gleichung 6.1.1.b: Disproportionierung von salpetriger Säure.



6.1.2 Allgemeine Synthese der Carbonsäure-(alkoxymethyl)-ester R-OCH₂O-C(O)R'

Die Synthese von Carbonsäure-(alkoxymethyl)-estern erfolgt in zwei Schritten gemäß Gleichung 6.1.2.a (Synthese in Anlehnung an [Pihlaja u. Lampi, 1986; Weeks u. Field, 1970]). Im ersten Schritt werden gleiche Anteile des Alkohols ROH und Formaldehyd mit HCl-Gas zur Reaktion gebracht. Die säurekatalysierte Alkohololyse des Aldehyds führt dabei zum Halbacetal als Zwischenstufe, das mit HCl halogeniert wird. Das dabei entstehende Alkoxymethylchlorid wird mit Überschuß des Carbonsäure-Natriumsalzes zum entsprechenden Carbonsäure-(alkoxymethyl)-ester umgesetzt.

Gleichung 6.1.2.a: Allgemeine Synthese zur Darstellung von Carbonsäure-(alkoxymethyl)-ester.



Schritt 1: Alkoxymethylchlorid (ROCH₂Cl)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Gaseinlaß und Gasauslaß werden 1,0 mol des Alkohols ROH und 1,0 mol *para*-Formaldehyd gerührt. Unter Eiskühlung wird durch die trübe Mischung ein leichter Strom von HCl-Gas geleitet, wobei die Temperatur unter 10 °C gehalten wird. Nicht abreagiertes HCl-Gas wird in einer dem Reaktionsgefäß folgenden Waschflasche mit NaOH-Lösung neutralisiert.

Mit fortschreitender Reaktion wird die Mischung klarer. Das Ende der Reaktion ist (nach etwa 1 h) erreicht, wenn zwei klare Phasen vorliegen und es zu keiner Wärmeentwicklung mehr kommt. Das Zweiphasengemisch wird in Diethylether aufgenommen, dann werden die beiden Phasen getrennt (Achtung: Wäßrige Phase enthält große Mengen an HCl, und auch in Ethern und Alkoholen ist HCl gut löslich [Holleman u. Wiberg, 1985]). Die organische Phase wird über CaCl₂ getrocknet (Achtung: Auch die organische Lösung enthält gelöstes HCl-Gas!) und am Rotationsverdampfer vom Ether befreit. Das so erhaltenen Alkoxymethylchlorid wird ohne weitere Reinigung in Schritt 2 eingesetzt.

Schritt 2: Carbonsäure-(alkoxymethyl)-ester (ROCH₂OC(O)R')

0,33 mol Alkoxymethylchlorid werden in einem 250 ml Rundkolben mit 1,3 mol (etwa vierfacher Überschuß) gut⁽⁹⁾ gemörsertem Carbonsäure-Natriumsalz R'C(O)ONa versetzt. Die relativ trockene Mischung wird zum Durchmischen geschüttelt (rühren nicht möglich) und 24 h bei Raumtemperatur zum Reagieren stehengelassen.

Die organische Phase wird mit Diethylether aufgenommen, über CaCl₂ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Ether befreit.

Die auf diese Weise dargestellten Alkoxymethylsäureester sind in Tabelle 6.1.2.a aufgeführt.

Tabelle 6.1.2.a: Edukte und Produkte der Carbonsäure-(alkoxymethyl)-ester-Synthese.

Alkohol	Carbonsäure-Na-Salz	Syntheseprodukt
<i>n</i> -Propanol CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Natriumformiat HC(O)ONa	<i>n</i> -Propoxymethylformiat CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OC(O)H
<i>n</i> -Propanol CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Natriumpropionat CH ₃ CH ₂ C(O)ONa	<i>n</i> -Propoxymethylpropionat CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OC(O)CH ₂ CH ₃
<i>iso</i> -Propanol (CH ₃) ₂ CHOH	Natriumacetat CH ₃ C(O)ONa	<i>iso</i> -Propoxymethylacetat (CH ₃) ₂ CHOCH ₂ OC(O)CH ₃
<i>iso</i> -Butanol (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	Natriumformiat HC(O)ONa	<i>iso</i> -Butoxymethylformiat (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OCH ₂ OC(O)H
<i>sek</i> -Butanol CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHOH	Natriumacetat CH ₃ C(O)ONa	<i>sek</i> -Butoxymethylacetat CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHOCH ₂ OC(O)CH ₃
<i>sek</i> -Butanol CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHOH	Natriumpropionat CH ₃ CH ₂ C(O)ONa	<i>sek</i> -Butoxymethylpropionat CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHOCH ₂ OC(O)CH ₂ CH ₃

6.1.3 Charakterisierung der Syntheseprodukte

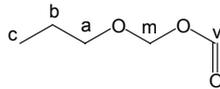
Von den synthetisierten Verbindungen wurden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (400 MHz) sowie Gasphasen-FTIR-Spektren zur Charakterisierung aufgenommen.



¹H-NMR: δ_c = 0,945 ppm (triplett), δ_b = 1,643 ppm (multiplett); δ_a = 3,641 ppm (triplett); δ_m = 5,506 ppm (singulett)

¹³C-NMR: δ_c = 10,312 ppm; δ_b = 22,180 ppm; δ_a = 72,167 ppm; δ_m = 83,229 ppm

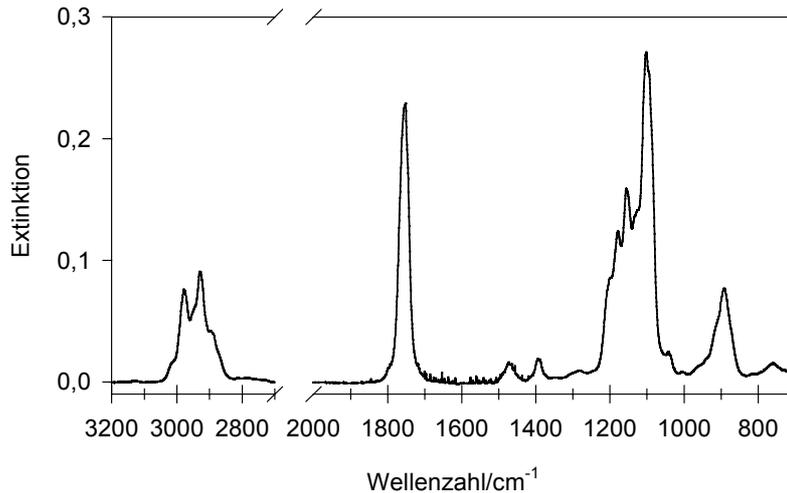
⁽⁹⁾ Insbesondere bei Natriumformiat ist das Mörsern extrem wichtig; hilfreich ist auch, das Formiat vor der Verwendung einige Zeit im Trockenschrank aufzubewahren

*n*-Propoxymethylformiat

¹H-NMR: $\delta_c = 0,924$ ppm (triplett), $\delta_b = 1,617$ ppm (multiplett); $\delta_a = 3,603$ ppm (triplett); $\delta_m = 5,357$ ppm (singulett); $\delta_v = 8,114$ (singulett)

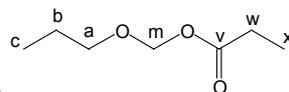
¹³C-NMR: $\delta_c = 10,276$ ppm; $\delta_b = 22,686$ ppm; $\delta_a = 72,343$ ppm; $\delta_m = 89,194$ ppm; $\delta_v = 160,579$ ppm

FTIR-Absorptionsquerschnitte: Gasphase; $l = 484,7$ m; $c = 4,9 \cdot 10^{12} - 2,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} ; Auflösung: 1 cm^{-1}



ϵ_{10}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$1,76 \pm 0,27$	2978,5
$1,39 \pm 0,26$	2929,4
$5,29 \pm 0,35$	1751,7
$6,09 \pm 0,37$	1102,2

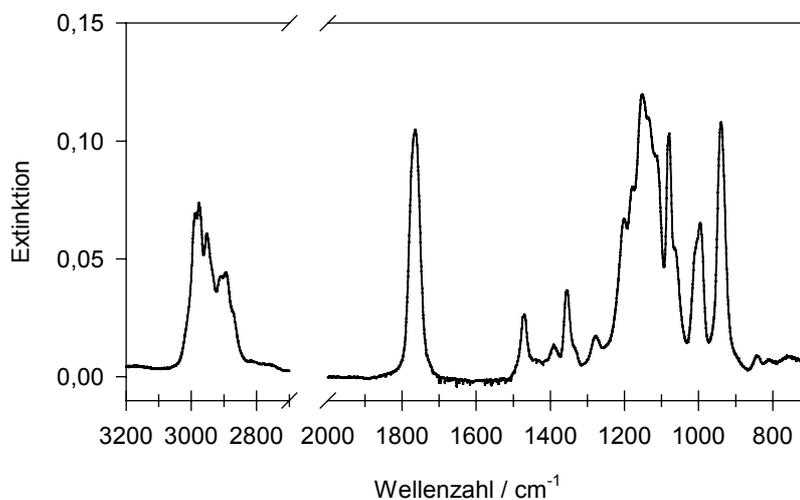
(ϵ in $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$)

*n*-Propoxymethylpropionat

¹H-NMR: $\delta_c = 0,897$ ppm (triplett), $\delta_x = 1,130$ ppm (triplett); $\delta_b = 1,593$ ppm (multiplett); $\delta_w = 2,336$ ppm (quartett); $\delta_a = 3,552$ ppm (triplett); $\delta_m = 5,254$ ppm (singulett)

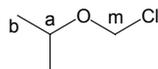
¹³C-NMR: $\delta_c = 8,818$ ppm; $\delta_x = 10,262$ ppm; $\delta_b = 22,750$ ppm; $\delta_w = 27,564$ ppm; $\delta_a = 72,052$ ppm; $\delta_m = 89,191$ ppm; $\delta_v = 173,897$ ppm

FTIR-Absorptionsquerschnitte: Gasphase; $l = 484,7$ m; $c = 2,4 \cdot 10^{12} - 1,2 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} ; Auflösung: 1 cm^{-1}



ϵ_{10}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$1,71 \pm 0,25$	2952,8
$1,24 \pm 0,19$	2894,0
$3,10 \pm 0,42$	1763,8
$3,53 \pm 0,47$	1152,7
$3,04 \pm 0,41$	1079,6
$3,18 \pm 0,43$	939,6

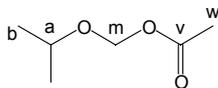
(ϵ in $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$)



iso-Propoxymethylchlorid

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_b = 1,237$ ppm (duplett), $\delta_a = 4,055$ ppm (heptett); $\delta_m = 5,543$ ppm (singulett)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta_b = 21,646$ ppm; $\delta_a = 71,810$ ppm; $\delta_m = 81,013$ ppm

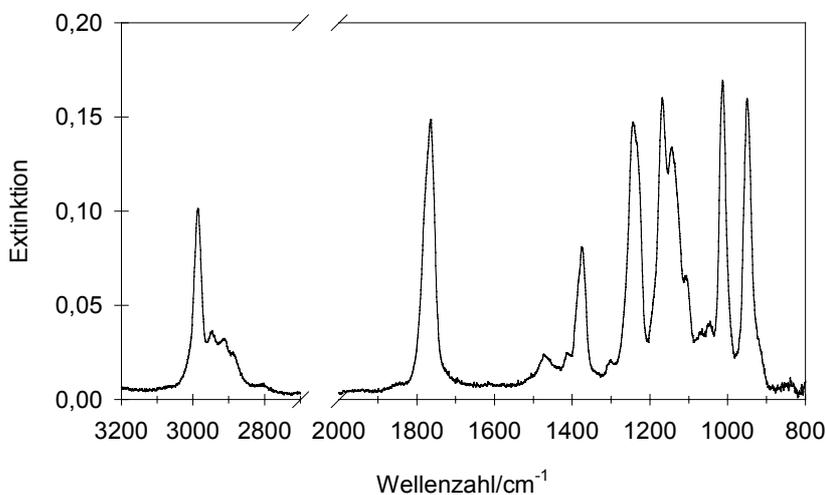


iso-Propoxymethylacetat

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_b = 1,160$ ppm (duplett), $\delta_w = 2,032$ ppm (singulett); $\delta_a = 3,844$ ppm (heptett); $\delta_m = 5,251$ ppm (singulett)

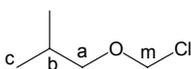
$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta_b = 20,963$ ppm; $\delta_w = 22,300$ ppm; $\delta_a = 72,108$ ppm; $\delta_m = 87,581$ ppm; $\delta_v = 170,451$ ppm

FTIR-Absorptionsquerschnitte: Gasphase; $l = 484,7$ m; $c = 2,8 \cdot 10^{12} - 1,4 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} ; Auflösung: 1 cm^{-1}



ϵ_{10}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$2,65 \pm 0,21$	2985,7
$3,83 \pm 0,25$	1746,1
$1,98 \pm 0,19$	1375,0
$3,75 \pm 0,25$	1243,1
$4,07 \pm 0,26$	1168,8
$4,31 \pm 0,26$	1012,5
$4,04 \pm 0,26$	949,9

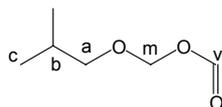
(ϵ in $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$)



iso-Butoxymethylchlorid

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_c = 0,924$ ppm (duplett); $\delta_b = 1,888$ ppm (multiplett); $\delta_a = 3,445$ ppm (duplett); $\delta_m = 5,497$ ppm (singulett)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta_c = 19,035$ ppm; $\delta_b = 27,933$ ppm; $\delta_a = 77,130$ ppm; $\delta_m = 83,417$ ppm (CH_2)

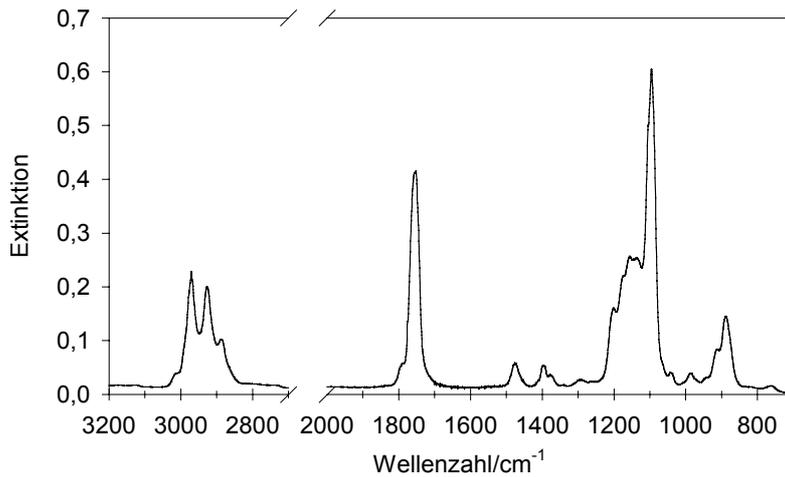


iso-Butoxymethylformiat

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_c = 0,870$ ppm (duplett), $\delta_b = 1,832$ ppm (multiplett); $\delta_a = 3,374$ ppm (duplett); $\delta_m = 5,313$ ppm (singulett); $\delta_v = 8,074$ (singulett)

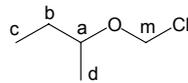
$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta_c = 18,913$ ppm; $\delta_b = 28,257$ ppm; $\delta_a = 77,238$ ppm; $\delta_m = 89,241$ ppm; $\delta_v = 160,491$ ppm

FTIR-Absorptionsquerschnitte: Gasphase; $l = 484,7$ m; $c = 2,7 \cdot 10^{12} - 1,4 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} ; Auflösung: 1 cm^{-1}



ϵ_{10}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$2,73 \pm 0,37$	2970,8
$1,95 \pm 0,34$	2927,2
$5,13 \pm 0,47$	1753,1
$7,57 \pm 0,57$	1095,6

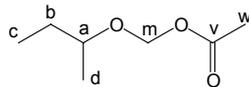
(ϵ in $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$)



sek-Butoxymethylchlorid

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_c = 0,907$ ppm (triplett), $\delta_d = 1,186$ ppm (duplett), $\delta_b = 1,491$ ppm (multiplett), $\delta_a = 3,794$ ppm (multiplett); $\delta_m = 5,534$ ppm (singulett)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta_c = 9,346$ ppm; $\delta_d = 18,776$ ppm; $\delta_b = 28,811$ ppm; $\delta_a = 76,943$ ppm; $\delta_m = 81,422$ ppm

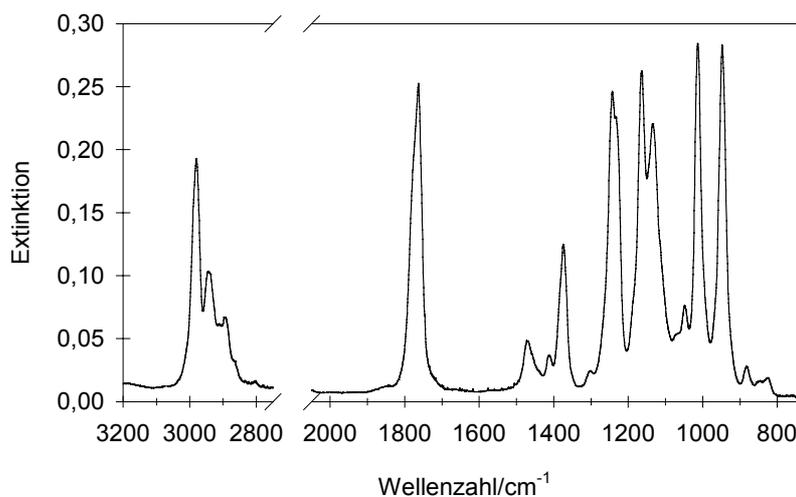


sek-Butoxymethylacetat

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_c = 0,825$ ppm (triplett), $\delta_d = 1,096$ ppm (duplett), $\delta_b = 1,48$ ppm (multiplett), $\delta_w = 1,992$ ppm (singulett); $\delta_a = 3,564$ ppm (multiplett); $\delta_m = 5,215$ ppm (singulett)

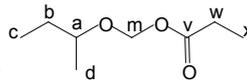
$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta_c = 9,464$ ppm; $\delta_d = 19,739$ ppm; $\delta_w = 20,906$ ppm; $\delta_b = 29,377$ ppm; $\delta_a = 77,406$ ppm; $\delta_m = 87,826$ ppm; $\delta_v = 170,407$ ppm

FTIR-Absorptionsquerschnitte: Gasphase; $l = 484,7$ m; $c = 2,8 \cdot 10^{12} - 1,4 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} ; Auflösung: 1 cm^{-1}



ϵ_{10}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$2,45 \pm 0,19$	2979,9
$3,31 \pm 0,16$	1762,9
$1,60 \pm 0,17$	1374,4
$3,08 \pm 0,21$	1242,8
$3,31 \pm 0,22$	1163,7
$2,76 \pm 0,20$	1134,5
$3,63 \pm 0,22$	1013,3
$3,61 \pm 0,22$	947,9

(ϵ in $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$)

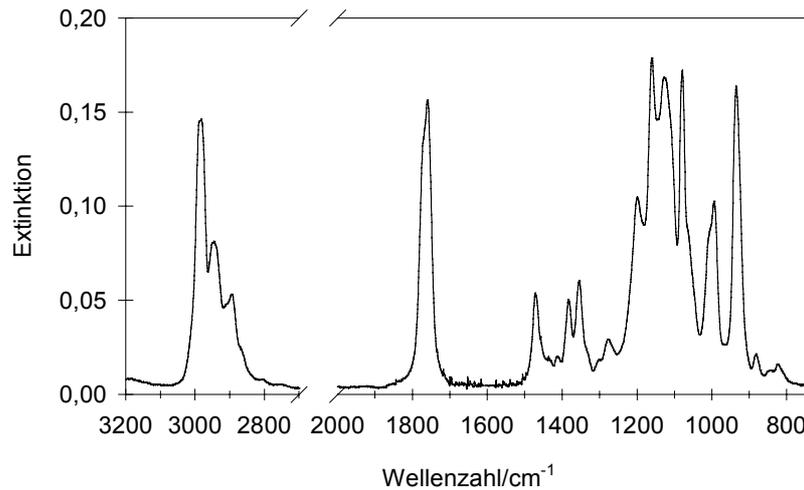


sek-Butoxymethylpropionat

¹H-NMR: $\delta_c = 0,857$ ppm (triplett), δ_d und $\delta_x = 1,2$ ppm, $\delta_b = 1,46$ ppm (multiplett), $\delta_w = 2,312$ ppm (quartett); $\delta_a = 3,598$ ppm (multiplett); $\delta_m = 5,271$ ppm (singulett)

¹³C-NMR: $\delta_c = 8,739$ ppm; $\delta_x = 9,522$ ppm; $\delta_d = 19,812$ ppm; $\delta_w = 27,650$ ppm; $\delta_b = 29,410$ ppm; $\delta_a = 77,454$ ppm; $\delta_m = 87,806$ ppm; $\delta_v = 173,900$ ppm

FTIR-Absorptionsquerschnitte: Gasphase; $l = 484,7$ m; Auflösung: 1 cm^{-1}



6.2 Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Herkunft	Reinheit
Ameisensäure-Natriumsalz	Fluka	> 99,5 %
<i>iso</i> -Butanol	Aldrich	99 %
<i>sek</i> -Butanol	Aldrich	99 %
di- <i>iso</i> -Butoxymethan	Lambiotte	> 99 %
di- <i>n</i> -Butoxymethan	Lambiotte	> 99 %
di- <i>sek</i> -Butoxymethan	Lambiotte	> 98 % ⁽¹⁰⁾
<i>sek</i> -Butoxymethylacetat	synthetisiert	
<i>n</i> -Butoxymethylbutyrat	synthetisiert ⁽¹¹⁾	
<i>n</i> -Butoxymethylformiat	synthetisiert ⁽¹¹⁾	
<i>sek</i> -Butoxymethylpropionat	synthetisiert	
di- <i>n</i> -Butylcarbonat	Lancaster	> 98 %
<i>n</i> -Butylformiat	Aldrich	97 %
Diethoxymethan	Aldrich	99 %
Essigsäure-Natriumsalz	Aldrich	> 99 %
Ethanal	Fluka	99,5 %
Propanal	Aldrich	97 %
<i>iso</i> -Propanol	Merck	≥ 99,7 %
Propionsäure	Ega-Chemie	99 %
Propionsäure-Natriumsalz	Aldrich	> 99 %
di- <i>iso</i> -Propoxymethan	Lambiotte	
di- <i>n</i> -Propoxymethan	Lambiotte	> 97 %
<i>iso</i> -Propoxymethylacetat	synthetisiert	> 97 %
<i>n</i> -Propoxymethylformiat	synthetisiert	
<i>n</i> -Propoxymethylpropionat	synthetisiert	
di- <i>n</i> -Propylcarbonat	Aldrich	99 %
Salpetrige Säure	synthetisiert	Beimischungen von NO und NO ₂
Stickstoffmonoxid	Messer Griesheim	99,8 %
Synthetische Luft (20,5 % O ₂ in N ₂)	Messer Griesheim	99,995 %
Spülluft (EUPHORE)	Aufbereitete Außenluft	NMHC < 1 ppb; NO _x < 50 ppt; Wasser Taupunkt < -40°C
Wasserstoffperoxid	Peroxid Chemie	85 %

⁽¹⁰⁾ als Gemisch von Diastereomeren⁽¹¹⁾ synthetisiert von T. Maurer

7 Literaturverzeichnis

Aschmann, S. M. and Atkinson, R. (1999)

Products of the gas-phase reactions of the OH radical with n-Butyl methyl ether and 2-isopropoxyethanol: Reactions of ROC(O)• Radicals
Int. J. Chem. Kinet. 31, 501-513.

Atkinson, R. (1986)

Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250-1000 K
Int. J. Chem. Kinet. 18, 555-568.

Atkinson, R. (1987)

A structure activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds
Int. J. Chem. Kinet. 19, 799-828.

Atkinson, R. (1994)

Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds
J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No 2.

Atkinson, R. and Aschmann, S. M. (1988)

Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and NO₃ radicals, N₂O₅ and O₃ at 296±2 K
Int. J. Chem. Kinet. 20, 513-539.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., Carter, W. P., Winer, A. M., Pitts, J. N., Jr. (1982)

Alkyl nitrate formation from the NO_x-air photooxidation of C₂ - C₈ n-alkanes
J. Phys. Chem. 86, 4563-4569.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J. (1997)

Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry
Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry
J. Phys. Chem. Ref. Data 26, 521-1011.

Barnes, I., Becker, K. H., Ruppert, L. (1993)

FTIR product study of the self-reaction of β-hydroxyethyl peroxy radicals
Chem. Phys. Lett. 203, 295-301.

Barnes, I. and Wenger, J. (Ed.) (1998)

EUPHORE report 1997
Institute of Physical Chemistry, Bergische Universität-GH Wuppertal, Wuppertal.

Becker, K. H. (Ed.) (1996)

The European photoreactor EUPHORE
Final report of the EU-project contract EV5V-CT92-0059, Institute of Physical Chemistry, Bergische Universität-GH Wuppertal, Wuppertal.

Becker, K. H., Dinis, C., Geiger, H., Wiesen, P. (1999a)

Kinetics of the reaction of OH with di-n-butoxymethane (DBM) in the range 298-710 K.
Chem. Phys. Lett. 300, 460-464.

Becker, K. H., Dinis Freitas, C. M., Geiger, H., Wiesen, P. (1999b)

The reactions of OH radicals with di-i-propoxymethane and di-sec-butoxymethane: Kinetic measurements and structure activity relationship.
Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 4721-4726.

Bennett, P. J. and Kerr, J. A. (1989)

Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with aliphatic ethers studied under simulated atmospheric conditions

J. Atmos. Chem. 8, 87-94.

Bilde, M., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Wallington, T. J., Hurley, M. D., Kaiser, E. W. (1999)

FT-IR product studies of the Cl-initiated oxidation of CH₃Cl in the presence of NO

J. Phys. Chem. A 103, 3963-3968.

Brockmann, K. J., Kriesche, V., Etkorn, T., Volkamer, R., Wirtz, K. (1996)

The European photoreactor EUPHORE: A technical description

in: Borrell, P. M., Borrell, P., Cvitäs, T., Kelly, K., Seiler, W., Proceedings of EUROTRAC Symposium '96; Computational Mechanics Publications, Southampton.

Ceam (1999)

Centro de Estudios Ambientales del Mediterraneo, Valencia/Spain

Für weitere Informationen: Internet-Seite des CEAM-Instituts: <http://www.gva.es/ceam>.

Chew, A. A. and Atkinson, R. (1996)

OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O₃ with alkenes and monoterpenes

J. Geophys. Res. 101, 28649-28653.

Concawe (1995)

Motor vehicle emission regulations and fuel specifications in Europe and the United States

Concawe Report No. 5, Brussels, Belgium.

Cooney, C. M. (1997)

California struggles with presence of MTBE in public drinking water wells

Environ. Sci. Technol. 31, 269 A.

Cooney, C. M. (1999)

EPA puts MTBE water degradation before air quality benefits

Environ. Sci. Technol. 33, 401-402 A.

DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J. (1997)

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12

JPL Publication 97-4.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M. (1996)

Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions

Atmos. Environ. 30, 181-199.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Pilling, M. J. (1998)

Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism

Atmos. Environ. 32, 2429-2441.

Dodge, L. and Naegeli, D. (1994)

Combustion characterization of methylal in reciprocating engines

Report NREL/TP-425-6345, National Renewable Energy Laboratory/U. S. Department of Energy
National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA 22161.

Erdöl Erdgas Kohle (1999)

Erdöl Erdgas Kohle 115, 6, 292.

Geiger, H. and Becker, K. H. (1999)

Degradation mechanisms of the dimethoxymethan and dimethoxyethan in the presence of NO_x

Atmos. Environ. 33, 2883-2891.

- Gorse, R. A., Benson, J. D., Burns, V. R., Hochhauser, A. M., Koehl, W. J., Painter, L. J., Reuter, R. M., Rippon, B. H. (1991)
Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines
SAE Technical Paper Series 912324, SAE International, Warrendale, U.S.A.
- Grosjean, E., Grosjean, D., Gunawardena, R., Rasmussen, R. A. (1998)
Ambient concentrations of ethanol and methyl tert-butyl ether in Porto Alegre, Brazil, march 1996-april 1997
Environ. Sci. Technol. 32, 736-742.
- Hartley, W. R., Englande, A. J., Harrington, D. J. (1999)
Health risk assessment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether (MTBE)
Wat. Sci. Tech. 39, 305-310.
- Hochhauser, A. M., Benson, J. D., Burns, V., Gorse, R. A., Koehl, W. J., Painter, L. J., Rippon, B. H., Reuter, R. M., Rutherford, J. A. (1991)
The effect of aromatics, MTBE, olefins and T₉₀ on mass exhaust emissions from current and older vehicles-The Auto/Oil air quality improvement research program
SAE Technical Paper Series 912322, SAE International, Warrendale, U.S.A.
- Hoekman, S. K. (1992)
Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasolines
Environ. Sci. Technol. 26, 1026-1216.
- Holleman, A. F. und Wiberg, E. (1985)
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, 410-411
Walter de Gruyter, Berlin.
- Japar, S. M., Wallington, T. M., Richert, J. F. O., Ball, J. C. (1990)
The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: t-Butyl alcohol, dimethyl ether, and methyl t-butyl ether
Int. J. Chem. Kinet. 22, 1257-1269.
- Japar, S. M., Wallington, T. J., Rudy, S. J., Chang, T. Y. (1991)
Ozone-forming potential of a series of oxygenated organic compounds
Environ. Sci. Technol. 25, 415-420.
- Klotz, B. (1999)
Persönliche Mitteilungen
- Klotz, B., Sørensen, S., Barnes, I., Becker, K.H., Etzkorn, T., Volkamer, R., Platt, U., Wirtz, K., Martín-Reviejo, M. (1998)
Atmospheric oxidation of toluene in a large-volume outdoor photoreactor: In situ determination of ring-retaining product yields
J. Phys. Chem. A 102, 10289-10299.
- Knepper, J. C., Koehl, W. J., Benson, J. D., Burns, V. R., Gorse, R. A., Hochhauser, A. M., Leppard, W. R., Rapp, L. A., Reuter, R. M. (1993)
Fuel effects in Auto/Oil high emitting vehicles
SAE Technical Paper Series 930137, SAE International, Warrendale, U.S.A.
- Kramp, F. and Paulson, S. E. (1998)
On the uncertainties in the rate coefficients for OH reactions with hydrocarbons, and the rate coefficients of the 1,3,5-trimethylbenzene and m-xylene reactions with OH radicals in the gas phase
J. Phys. Chem. A 102, 2685-2690.
- Kwok, E. S. C. and Atkinson, R. (1995)
Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update
Atmos. Environ. 29, 1685-1695.

Lambiotte (1999)

The use of Lambiotte acetals in diesel fuels
Report Lambiotte & Cie S.A., Brüssel, Belgien.

Le Calvé, S., Hitier, D., Le Bras, G., Mellouki, A. (1998)

Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones
J. Phys. Chem. A 102, 4579-4584.

Le Calvé, S., Le Bras, G., Mellouki, A. (1997a)

Kinetic studies of OH reactions with a series of methyl esters
J. Phys. Chem. A 101, 9137-9141.

Le Calvé, S., Le Bras, G., Mellouki, A. (1997b)

Kinetic studies of OH reactions with iso-propyl, iso-butyl, sec-butyl, and tert-butyl acetate
Int. J. Chem. Kinet. 29, 683-688.

Le Calvé, S., Le Bras, G., Mellouki, A. (1997c)

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.

Little, A. D. (1994)

Auswirkung einer veränderten Benzinzusammensetzung in Europa
Forschungsbericht 104 08 507 im Auftrag des Umweltbundesamtes.

Maurer, T. (1999)

Troposphärische Oxidation ausgewählter Ethylenglykoldiether und Formaldehydacetale
Dissertation Bergische Universität-GH Wuppertal, Wuppertal.

Mellouki, A., Téton, S., Le Bras, G. (1995)

Kinetics of OH radical reactions with a series of ethers
Int. J. Chem. Kinet. 27, 791-805.

Morse, P. M. (1999)

Producers brace for MTBE phaseout
Chem. Eng. News 77, 26-27.

Nelson, L., Rattigan, O., Neavyn, R., Sidebottom, H., Treacy, J., Nielsen, O. J. (1990)

Absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K
Int. J. Chem. Kinet. 22, 1111-1126.

Newman, A. (1995)

MTBE detected in survey of urban groundwater
Environ. Sci. Technol. 29, 305 A.

Nielsen, O. J., Jørgensen, O., Donlon, M., Sidebottom, H. W., O'Farrell, D. J., Treacy, J. (1990)

Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with nitroethene, 3-nitropropene and 1-nitrocyclohexene at 298 K and 1 atm
Chem. Phys. Lett. 168, 319-329.

Niki, H., Maker, P. D., Savage, C. M., Breitenbach, L. P. (1981)

An FTIR study of mechanisms for the HO radical initiated oxidation of C₂H₄ in the presence of NO: Detection of glycolaldehyde
Chem. Phys. Lett. 80, 499-503.

Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., Griffin, R. J., Forstner, H. J. L., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (1997)

Aromatics, reformulated gasoline and atmospheric organic aerosol formation
Environ. Sci. Technol. 31, 1890-1897.

- Pihlaja, K. and Lampi, A. (1986)
¹³C NMR chemical shifts - a conformational probe for 1-alkoxyalkyl esters
Acta Chem. Scand. B 40, 196-199.
- Pilling, M. J., Heard, A. E., Saunders, S. M., Smuthwaite, P. I. (1997)
Mechanism and kinetics of the reaction of OH with volatile organic compounds
in G. Le Bras (Ed.) *Chemical processes in atmospheric oxidation*, 186-196
Springer-Verlag, Berlin.
- Porter, E., Wenger, J., Treacy, J., Sidebottom, H., Mellouki, A., Téton, S., Le Bras, G. (1997)
Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with diethers and hydroxyethers
J. Phys. Chem. A 101, 5770-5775.
- Reuter, R. M., Benson, J. D., Burns, V. R., Gorse, R. A., Hochhauser, A. M., Koehl, W. J., Painter, L. J., Rippon, B. H., Rutherford, J. A. (1992)
Effects of oxygenated fuels and RVP on automotive emissions - Auto/Oil air quality improvement program
SAE Technical Paper Series 920326, SAE International, Warrendale, U.S.A.
- Sauer, C. G. (1999)
Atmosphärischer Abbau von C₃-Formaldehydacetalen
Dissertation Bergische Universität-GH Wuppertal, Wuppertal.
- Schwartz, D. A. (1999)
MTBE health assessment may loosen California's drinking water standard
Environ. Sci. Technol. 33, 60-61 A.
- Scollard, D. J., Treacy, J. J., Sidebottom, H. W., Balestra-Garcia, C., Laverdet, G., Le Bras, G., MacLeod, H., Téton, S. (1993)
Rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with halogenated aldehydes
J. Phys. Chem. 97, 4683-4688.
- Sehested, J., Møgelberg, T., Wallington, T. J., Kaiser, E. W., Nielson, O. J. (1996)
Dimethyl ether oxidation: Kinetics and mechanism of the CH₃OCH₂ + O₂ reaction at 296 K and 0.38-940 torr total pressure
J. Phys. Chem. 100, 17218-17255.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1999)
Atmospheric chemistry and physics - From air pollution to climate change
John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Stemmler, K., Mengon, W., Kerr, J. A. (1997)
Hydroxyl-radical-initiated oxidation of isobutyl isopropyl ether under laboratory conditions related to the troposphere
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2865-2875.
- Stump, F. D., Knapp, K. T., Ray, W. D., Burton, C., Snow, R. (1990)
The seasonal impact of blending oxygenated organics with gasoline on motor vehicle tailpipe and evaporative emissions - Part II
SAE Technical Paper Series 902129, SAE International, Warrendale, U.S.A.
- Stump, F. D., Knapp, K. T., Ray, W. D., Siudak, P. D., Snow, R. F. (1994)
Influence of oxygenated fuels on the emissions from three pre-1985 light-duty passenger vehicles
J. Air & Waste Manage. Assoc. 44, 781-786.
- Téton, S., Mellouki, A., Le Bras, G., Sidebottom, H. (1996)
Rate constants for reactions of OH radicals with a series of asymmetrical ethers and tert-butyl alcohol
Int. J. Chem. Kinet. 28, 291-297.

- Thüner, L. P., Barnes, I., Maurer, T., Sauer, C. G., Becker, K. H. (1999)
Kinetic study of the reaction of OH with a series of acetals at 298±4 K
Int. J. Chem. Kinet. 31, 797-803.
- Tuazon, E. C., Mac Leod, H., Atkinson, R., Carter, W. P. L. (1986)
α-Dicarbonyl yields from the NO_x-air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air
Environ. Sci. Technol. 20, 4, 383-387.
- Tuazon, E. C., Carter, W. P. L., Aschmann, S. M., Atkinson, R. (1991)
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.
- Tuazon, E. C., Aschmann, S. M., Atkinson, R., Carter, W. P. L. (1998)
The reactions of selected acetates with the OH radical in the presence of NO: Novel rearrangement of alkoxy radicals of structure RC(O)OCH(O·)R'
J. Phys. Chem. A 102, 2316-2321.
- Umweltbundesamt (Hrsg.) (1997)
Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland
Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Vainiotalo, S., Peltonen, Y., Pfäffli, P. (1998)
MTBE concentrations in ambient air in the vicinity of service stations
Atmos. Environ. 32, 3503-3509.
- Wallington, T. J., Dagaut, P., Liu, R., Kurylo, M. J. (1988)
Rate constants for the gas phase reactions of OH with C₅ through C₇ aliphatic alcohols and ethers: predicted and experimental values
Int. J. Chem. Kinet. 20, 541-547.
- Wallington, T. J., Hurley, M. D., Ball, J. C., Straccia, A. M., Platz, J., Christensen, L. K., Sehested, J., Nielsen, O. J. (1997)
Atmospheric chemistry of dimethoxymethane (CH₃OCH₂OCH₃): Kinetics and Mechanism on its reaction with OH radicals and fate of the alkoxy radicals CH₃OCHO(·)OCH₃ and CH₃OCH₂OCH₂O(·)
J. Phys. Chem. A 101, 5302-5308.
- Weeks, D. P. and Field, F. H. (1970)
Chemical ionization mass spectroscopy. XI Reactions of methoxymethyl formate and methoxymethyl acetate with methane and isobutane
J. Am. Chem. Soc. 92, 1600-1605.
- Wenger, J. (1999)
Persönliche Mitteilungen.
- Wenger, J., Porter, E., Collins, E., Treacy, J., Sidebottom, H. (1999)
Mechanisms for the chlorine atom initiated oxidation of dimethoxymethane and 1,2-dimethoxyethane in the presence of NO_x
Chemos. 38, 1197-1204.
- Wiesen, P. (1999)
Persönliche Mitteilungen.
- Wirtz, K. (1999)
Persönliche Mitteilungen.

Wirtz, K., Martín Reviejo, M., Pons Nicolau, M., Vera, T. (1999)

Contribution of Ceam

in: Moortgat, G. K. *Evaluation of radical sources in atmospheric chemistry through chamber and laboratory studies*

First annual report on the EU project RADICAL, ENV4-CT97-0419.

Woolfenden, E. (1997)

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.

Wyatt, S. E., Baxley, J. S., Wells, J. S. (1999)

The hydroxyl radical reaction rate constant and products of methyl isobutyrate

Int. J. Chem. Kinet. 31, 551-557.