

Kinetische Untersuchung der Reaktionen ausgesuchter Dialkoxymethane mit OH- Radikalen

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

vorgelegt von
Carlos Manuel Freitas Dinis
aus
Wuppertal

Juli 2001

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Juli 2001 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 und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

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

Herrn Privatdozent Dr. P. Wiesen gilt mein Dank für die vielfältige Hilfe und anregenden Diskussionen.

Herrn Dr. H. Geiger danke ich für seine ständige Diskussionsbereitschaft und kritischen Anmerkungen bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Abstract

The gas-phase reactions of OH ($X^2\Pi$) radicals with di-*i*-propoxymethane (DiPM), di-*n*-butoxymethane (DnBM), di-*sec*-butoxymethane (DsBM) and 1,3-dioxolane were studied in the temperature range 250-710 K. The experiments were carried out in argon at a total pressure of 400 Torr. Additional measurements at 50 and 100 Torr exhibited that all reactions are independent of total pressure in the range investigated. OH radicals were generated by excimer laser photolysis of H_2O_2 at 248 nm and detected by laser-induced fluorescence. For all reactions investigated, weak temperature dependencies were observed. The bimolecular rate coefficients are well described by

$$k_{OH+DiPM}(T) = (6.2 \pm 8.5) \cdot 10^{-14} \cdot (T/298 \text{ K})^{4.3 \pm 1.0} \cdot \exp[(1905 \pm 390) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{OH+DnBM}(T) = (3.9 \pm 2.8) \cdot 10^{-13} \cdot (T/298 \text{ K})^{2.6 \pm 0.5} \cdot \exp[(1379 \pm 104) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{OH+DsBM}(T) = (1.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-13} \cdot (T/298 \text{ K})^{3.6 \pm 0.4} \cdot \exp[(1650 \pm 141) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{OH+1,3\text{-dioxolane}}(T) = (1.4 \pm 1.2) \cdot 10^{-12} \cdot (T/298 \text{ K})^{1.6 \pm 0.7} \cdot \exp[(505 \pm 238) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

The parameters were obtained by non-linear least-squares fits of the Arrhenius function to the corresponding experimental data. The errors represent 1σ and reflect the statistical precision only.

All arrhenius plots exhibited concave upward curvatures. In order to describe the kinetics of the reactions studied, a structure activity relationship (SAR) technique established for other reactant classes was modified and applied to the reactions investigated. Compared to the former SAR method, which often does not yield satisfying results for oxygenated VOCs (volatile organic compounds), the present calculations lead to better agreement with the experimental data for dialkylacetals of the type R-O-CH₂-O-R including 1,3-dioxolane and 1,3,5-trioxane. The modified SAR technique also leads to a significantly better agreement of experimental and

theoretical branching ratios of the reactions of OH radicals with acetals of the general type R-O-CH₂-O-R.

1 Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Inhaltsverzeichnis	1
2 Einleitung und Zielsetzung dieser Arbeit.....	3
3 Atmosphärenchemie von Dialkoxymethanen.....	7
3.1 OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	8
3.2 Abbau der Dialkoxymethane in der Troposphäre	10
3.2.1 OH-Radikal-initierter Abbau von offenkettigen Dialkoxymethanen.....	11
3.2.2 OH-Radikal-initierter Abbau von 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan	17
4 Experimenteller Teil	21
4.1 Meßprinzip	21
4.2 Gaseinlaßsystem	22
4.3 Erzeugung von Acetal/ Ar-Gasmischungen.....	24
4.4 Photolysesystem	25
4.5 Anregungssystem	26
4.6 Reaktionszellen	27
4.7 Nachweis- und Datenverarbeitungssystem.....	30
5 Ergebnisse und Diskussion.....	31
5.1 Messungen am OH ($X^2\Pi$)-Radikal	31
5.2 Die Reaktion OH + DiPM	36
5.2.1 Ergebnisse	36
5.2.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten	39
5.3 Die Reaktion OH + DnBM	41
5.3.1 Experimentelle Ergebnisse	41
5.3.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten	43
5.4 Die Reaktion OH + DsBM	44
5.4.1 Experimentelle Ergebnisse	44
5.4.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten	46
5.5 Die Reaktion OH + 1,3-Dioxolan	47

5.5.1	Experimentelle Ergebnisse	47
5.5.2	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten	49
5.6	Vergleich der Ergebnisse mit Reaktionen anderer Acetale	51
5.7	SAR-Berechnungen	59
5.7.1	Die Methode von Kwok und Atkinson.....	59
5.7.2	Der eigene Ansatz: Die SAR**-Methode	63
5.7.3	Diskussion der eigenen SAR**-Methode.....	79
6	Bedeutung der Ergebnisse für die Atmosphäre	86
7	Zusammenfassung	88
8	Anhang	91
8.1	Reinheit und Herkunft der verwendeten Substanzen	91
8.1.1	Reaktanden und Trägergase	91
8.1.2	Laserbetriebsgase	91
8.1.3	Laserfarbstoffe und deren Lösemittel.....	91
8.2	Ergebnisse der kinetischen Einzelexperimente.....	92
8.2.1	Reaktion OH + DnBM	92
8.2.2	Reaktion OH + DiPM.....	94
8.2.3	Reaktion OH + DsBM.....	96
8.2.4	Reaktion OH + 1,3-Dioxolan	98
8.3	Verwendete Abkürzungen	100
9	Literaturverzeichnis.....	101

2 Einleitung und Zielsetzung dieser Arbeit

Das Interesse an der Atmosphärenchemie ist in den letzten Jahren gestiegen, nicht zuletzt durch die erhöhten Ozonwerte in der unteren Troposphäre im Sommer („Sommersmog“) oder durch die Ozonlochproblematik in der Stratosphäre über den Polen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen der Atmosphärenchemie stehen heute sowohl globale Veränderungen, wie z.B. die Erforschung globaler Temperaturveränderungen, als auch Feldmessungen auf regionaler Ebene, wie z.B. die Charakterisierung der Abgasfahne einer Großstadt [1]. Die Erkenntnisse, die man bei solchen Feldexperimenten gewinnt, sind insbesondere von Bedeutung, weil man mit geeigneten Rechenmodellen versucht, ein Frühwarnsystem für gesundheitsgefährdende Substanzen, die sich unter bestimmten Bedingungen bilden, zu entwickeln. Ein Beispiel hierfür ist die Sommersmog-Vorhersage. Beim Sommersmog erfolgt eine erhöhte Bildung von Photooxidantien, vornehmlich Ozon. Er entsteht, wenn bei Sonneneinstrahlung anthropogene Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, Emissionen von Stickoxiden und entsprechende meteorologische Bedingungen zusammentreffen.

Durch die Entwicklung komplexer datenintensiver rechnergestützter Modelle versucht man inzwischen auch, globale Klimaveränderungen zu erfassen und Voraussagen für die Zukunft zu treffen. Die in der Atmosphärenchemie benutzten Rechenmodelle benötigen als Eingangsparameter (neben meteorologischen Daten) nicht nur die genauen Konzentrationen der einzelnen Substanzen in der Atmosphäre, sondern auch Informationen über deren Abbauege und die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Allerdings sind derzeit längst nicht alle Reaktionen bekannt und für viele bekannte Reaktionen sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten noch nicht experimentell bestimmt worden. In diesen Fällen werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur geschätzt, indem man vergleichbare Reaktionen zugrunde legt oder extra für solche Abschätzungen entwickelte Algorithmen anwendet („Structure Activity Relationship“ siehe Kapitel 5.7, o.ä.).

Ein großer Teil der Atmosphärenchemie beschäftigt sich mit den anthropogenen Emissionen, da diese vom Menschen relativ leicht beeinflusst werden können. Dabei handelt es sich z.B. um Lösemittel, die in großen Mengen direkt in die Atmosphäre gelangen können, oder um Kraftstoffkomponenten, die entweder direkt in die Atmosphäre gelangen oder deren Verbrennungsprodukte die Atmosphäre belasten.

In dieser Arbeit werden Dialkoxymethane (Formaldehydacetale) untersucht, die als Lösemittel und als Dieselsatz zunehmend Verwendung finden.

Die wichtigste Quelle für die Dialkoxymethane in der Atmosphäre ist die Nutzung dieser Substanzen als sogenannte alternative Lösemittel [2], da hier die Verbindungen zum Teil direkt, z.B. aus Farben und Lacken, in die Atmosphäre gelangen. In den letzten 10 Jahren lag der Anteil der Lösemittel-Emission in Deutschland bei ca. 50% aller NMVOC-Emissionen (leichtflüchtige organische Substanzen, außer Methan) [3]. Traditionelle Lösemittel sind teilweise besonders gesundheitsschädlich oder sogar krebserregend, wie z.B. Benzol und Benzolderivate [4]. Sie tragen zur Umweltbelastung durch Förderung der troposphärischen Ozonbildung bei [5] oder schädigen die Ozonschicht in der Stratosphäre, wie z.B. die früher auch als Lösemittel eingesetzten Fluorchlorkohlenwasserstoffe [6]. „Alternative Lösemittel“ ist ein Sammelbegriff für Ersatzstoffe, die die vorher erwähnten negativen Eigenschaften der traditionellen Lösemittel nicht besitzen und trotzdem als Lösemittel dienen können.

In den letzten Jahren wurden vermehrt Zusatzstoffe und Additive dem Otto-Kraftstoff zugegeben. Die Aufgaben dieser Zusatzstoffe im Kraftstoff können sehr vielfältig sein: Sie reduzieren den Aromatenanteil im Kraftstoff, erhöhen die Klopfestigkeit, reduzieren den Kraftstoffverbrauch, oder dienen der Schadstoffverringern im Abgas, um nur einige Aufgaben zu nennen [7 und dort zitierte Literatur]. Meistens handelt es sich bei den letztgenannten Substanzen um sauerstoffhaltige organische Verbindungen (oxygenated volatile organic compounds, kurz: OVOCs), wie z.B. Ether oder Alkohole [8]. Bei Ethern, wie z.B. Methyl-*tert*-butylether (MTBE) oder

Ethyl-*tert*-butylether (ETBE), konnte gezeigt werden, daß sie die Oktanzahl erhöhen und die Abgasemissionen z.B. von Kohlenwasserstoffen und CO deutlich reduzieren können [8], [9], [10].

Seit einigen Jahren sind auch Dieselizeusatzstoffe hinzugekommen, die der Schadstoffverringernng im Abgas dienen. Auch hierbei handelt es sich um sauerstoffhaltige organische Verbindungen, wie z.B. Methylal, ein Dialkoxymethan [11]. Bei der unvollständigen Verbrennung des Dieselmkraftstoffes entstehen u.a. CO und Rußpartikel. Bei der Verwendung von Methylal als Dieselizeusatzstoff wurde gezeigt, daß die Rußpartikelemission deutlich verringert wird [11]. Die Dieselizeusatzstoffe können bei der Verbrennung des Diesels die Emissionen einzelner Abgaskomponenten dadurch verringern, daß sie gebundenen Sauerstoff einbringen und den Verbrennungsvorgang effizienter machen. Sogenannte „fette Zonen“ in der Brennkammer, das sind Zonen mit einem hohen Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff-Verhältnis, werden dadurch vermindert.

Allgemein können Kraftstoffkomponenten direkt in die Atmosphäre gelangen, z.B. beim Betanken der Fahrzeuge, beim Transport und durch Leckagen. Bei Benzinmotoren können noch zusätzliche Emissionen durch unverbrannten Kraftstoff hinzukommen.

Auf der einen Seite sollen diese Dialkoxymethane also z.B. als alternative Lösemittel oder Dieselizeusatzstoffe die Umwelt entlasten, auf der anderen Seite wird ihre Verwendung durch die starke Verbreitung immer größeren Einfluß auf die chemischen Vorgänge in der Atmosphäre haben. Da man bislang wenig über das atmosphärische Verhalten dieser Substanzen weiß, sind intensive Forschungen auf diesem Gebiet notwendig.

Die in die Atmosphäre gelangten Schadstoffe werden dort chemisch abgebaut. Der Abbauvorgang der untersuchten Dialkoxymethane wird dabei hauptsächlich durch die Reaktion mit OH-Radikalen eingeleitet.

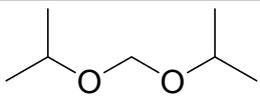
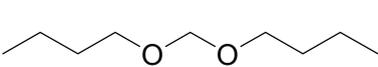
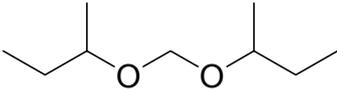
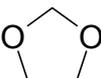
In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit vier Dialkoxymethanen in einem Temperaturbereich von 250-710 K und im Druckbereich von 50-400 Torr mittels der Absolutmethode ermittelt. Im einzelnen wurden Di-*iso*-propoxymethan (DiPM), Di-*n*-butoxymethan (DnBM), Di-*sec*-butoxymethan (DsBM) und 1,3-Dioxolan untersucht.

3 Atmosphärenchemie von Dialkoxymethanen

In der Tab. 1 sind die Strukturformeln und Synonyme der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen aufgeführt. In diesem Kapitel sollen allgemein die Hauptreaktionen der Dialkoxymethane in der Atmosphäre vorgestellt werden. OH-Radikale sind von großer Bedeutung für die Troposphäre, da die Gasphasenoxidation von Spurenstoffen größtenteils über Reaktionen mit OH-Radikalen, oder bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen über die Reaktion mit Ozon eingeleitet wird. Besonders das OH-Radikal spielt bei der Oxidation von anthropogenen Emissionen in die Atmosphäre eine überragende Rolle. Aus diesem Grund hat Crutzen das OH-Radikal als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet [12].

Im Kapitel 3.1 werden die bereits bekannten OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verschiedener Dialkoxymethane vorgestellt und im Kapitel 3.2 werden die atmosphärischen Abbauege der Dialkoxymethane, soweit bekannt, dargestellt.

Tab. 1: *Dialkoxymethane, deren Reaktionen mit OH-Radikalen in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.*

Name	Struktur	Synonyme
Di- <i>iso</i> -propoxymethan		DiPM, <i>iso</i> -Propylal
Di- <i>n</i> -butoxymethan		DnBM, <i>n</i> -Butylal
Di- <i>sec</i> -butoxymethan		DsBM, <i>sec</i> -Butylal
1,3-Dioxolan		-

3.1 OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Zu Beginn dieser Arbeit waren von der homologen Reihe der Dialkoxymethane nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Dimethoxymethan und Diethoxymethan mit OH-Radikalen bekannt. Die Reaktion von DMM mit OH-Radikalen ist 1997 von Wallington et al. [2] und auch temperaturabhängig 1997 von Porter et al. [13] untersucht worden. Dagaut et al. [14] untersuchte 1989 die Reaktion von Diethoxymethan mit OH-Radikalen bei 298 K. Diese Reaktion wurde 1997 nochmals von Porter et al. [13] im Temperaturbereich von 252-372 K mittels der Absolutmethode untersucht. Es gibt zusätzlich OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Substanzen, die zwar nicht zu der homologen Reihe der Dialkoxymethane gehören, aber mindestens eine O-CH₂O-Gruppe enthalten. Dies sind die zyklischen Verbindungen 1,3-Dioxan und 4-Methyl-1,3-dioxan, die 1990 von Dagaut et al. [15] untersucht worden sind. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von 1,3-Dioxan mit OH-Radikalen ist im Temperaturbereich von 240-400 K temperaturunabhängig. Die temperaturabhängige Reaktion von 1,3,5-Trioxan mit OH-Radikalen ist 1988 von Zabarnick et al. [16] untersucht worden. In der Tab. 2 sind OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die vor oder kurz nach Beginn dieser Arbeit veröffentlicht worden sind, übersichtlich aufgelistet. Später sind weitere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Dialkoxymethanen mit OH-Radikalen untersucht worden.

Tab. 2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Dialkoxymethanen und einigen zyklischen Substanzen, die bis 1997 veröffentlicht wurden.

Substanz	k_{298K} [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Methode	Totaldruck [Torr] (Badgas)	Literatur
Dimethoxymethan (DMM)	$5,3 \pm 0,5^a$	RM	700 (N ₂)	[2]
	$4,6 \pm 1,6^b$	PR-UV	760 (Ar)	[2]
	$4,9 \pm 0,8$	RM	760 (ger. Luft)	[13]
	$4,6 \pm 0,1^c$	PLP-LIF	100 (He)	[13]
Diethoxymethan (DEM)	$20,4 \pm 1,4$	RM	760 (Luft)	[13]
	$20,6 \pm 0,1^d$	PLP-LIF	100 (He)	[13]
	$16,8 \pm 1,6$	FP-RF	25-50 (Ar)	[14]
1,3-Dioxan	$9,2 \pm 0,4^e$	FP-RF	25-50 (Ar)	[15]
1,3,5-Trioxan	$6,3^f$	PLP-LIF	100 (Ar)	[16]
4-Methyl-1,3-dioxan	$11,3 \pm 0,6$	FP-RF	25-50 (Ar)	[15]

^a bei 295 K; ^b bei 346 K; ^c Temperaturabhängigkeit von 230-350K untersucht; ^d Temperaturabhängigkeit von 252-372K untersucht; ^e von 240-440K temperaturunabhängig; ^f Temperaturabhängigkeit von 292-597K untersucht, Wert bei 298K berechnet aus angegebener Temperaturabhängigkeit; RM=Relativmethode; PR-UV=gepulste Radiolyse/ UV-Absorption; PLP-LIF=gepulste Laser-Photolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz; FP-RF=Blitzphotolyse/ Resonanzfluoreszenz.

Dieses Kapitel beschreibt den aktuellen Forschungsstand. Daher sind in der Tab. 3 noch weitere Untersuchungen aufgeführt, die zeitlich parallel zu der Forschungstätigkeit zu dieser Arbeit durchgeführt worden sind.

Tab. 3: Ausgewählte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Verbindungen, die nach 1997 veröffentlicht wurden.

Substanz	k_{298K} [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Methode	Totaldruck [Torr] (Badgas)	Literatur
Dimethoxymethan	$4,9 \pm 0,2$	RM	760 (Luft)	[17]
Diethoxymethan	$18,4 \pm 1,8$	RM	760 (Luft)	[17]
Di- <i>n</i> -propoxymethan	$26,3 \pm 4,9$	RM	760 (Luft)	[17]
Di- <i>iso</i> -propoxymethan	$39,3 \pm 4,8$	RM	760 (Luft)	[17]
Di- <i>n</i> -butoxymethan	$34,7 \pm 4,2$	RM	760 (Luft)	[17]
Di- <i>iso</i> -butoxymethan	$36,8 \pm 5,7$	RM	760 (Luft)	[17]
Di- <i>sec</i> -butoxymethan	$46,8 \pm 0,5$	RM	760 (Luft)	[17]
1,3-Dioxolan	$8,8 \pm 0,9^a$	PR-LIF	760 (Ar)	[18]
	$10,4 \pm 1,6^b$	RM	760 (syn. Luft)	[18]
1,3,5-Trioxan	$6,0 \pm 1,0^a$	RM	760 (syn. Luft)	[19]

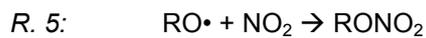
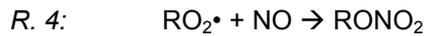
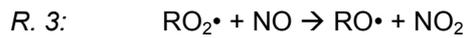
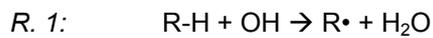
^a bei 295 K; ^b bei 300 K; RM=Relativmethode; PR-LIF=gepulste Radiolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz.

Gerade bei der Reihe der Dialkoxymethane sind nur vom DMM und DEM, nicht aber von den höheren homologen, die OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten temperaturabhängig gemessen worden. Ein Ziel dieser Arbeit war, diese Wissenslücke zu schließen. Im folgenden Kapitel wird der aktuelle Wissensstand über den Abbau der Dialkoxymethane in der Troposphäre beschrieben.

3.2 Abbau der Dialkoxymethane in der Troposphäre

Der Abbau der Dialkoxymethane in der NO_x -belasteten Troposphäre verläuft in den ersten Schritten analog dem Abbau von Kohlenwasserstoffen. In der Atmosphäre vorhandene OH-Radikale reagieren mit den Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Alkylradikalen (R. 1). Dabei wird ein H-Atom vom Kohlenwasserstoff im ersten Schritt unter Bildung von H_2O abstrahiert. Im zweiten Schritt reagiert das Alkylradikal mit O_2 zum Alkylperoxyradikal (R. 2). In einer NO_x -belasteten Atmosphäre kommt es durch

Oxidation von NO zur Bildung von Alkoxyradikalen (R. 3). Daneben können Alkylnitrate aus der Reaktion von Peroxyradikalen mit NO (R. 4) oder aus der Reaktion von Alkoxyradikalen mit NO₂ (R. 5) entstehen [20].



Die Alkoxyradikale können auf verschiedene Weisen weiterreagieren. Die Folgereaktionen sind sehr von der Struktur und der Kettenlänge der Alkylreste abhängig. Daher wird der genaue Verlauf des Abbaus der Dialkoxymethane in der Troposphäre im folgenden Kapitel 3.2.1 für offenkettige Dimethoxymethane und in Kapitel 3.2.2 für die zyklischen Verbindungen 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan vorgestellt.

3.2.1 OH-Radikal-initiiertes Abbau von offenkettigen Dialkoxymethanen

Der Abbau von Dimethoxymethan, des einfachsten Vertreters der homologen Reihe der Dialkoxymethane, durch OH-Radikale wird bevorzugt durch H-Abstraktion an den terminalen CH₃-Gruppen eingeleitet. Produktstudien [2], [21] und chemische Modellierungen [22] zeigen, daß der Angriff der OH-Radikale zu 68% an den CH₃-Gruppen stattfindet. Zu 32% erfolgt die H-Abstraktion an der CH₂-Gruppe. Die Abb. 1 zeigt den Oxidationsmechanismus des Dimethoxymethans in Gegenwart von NO.

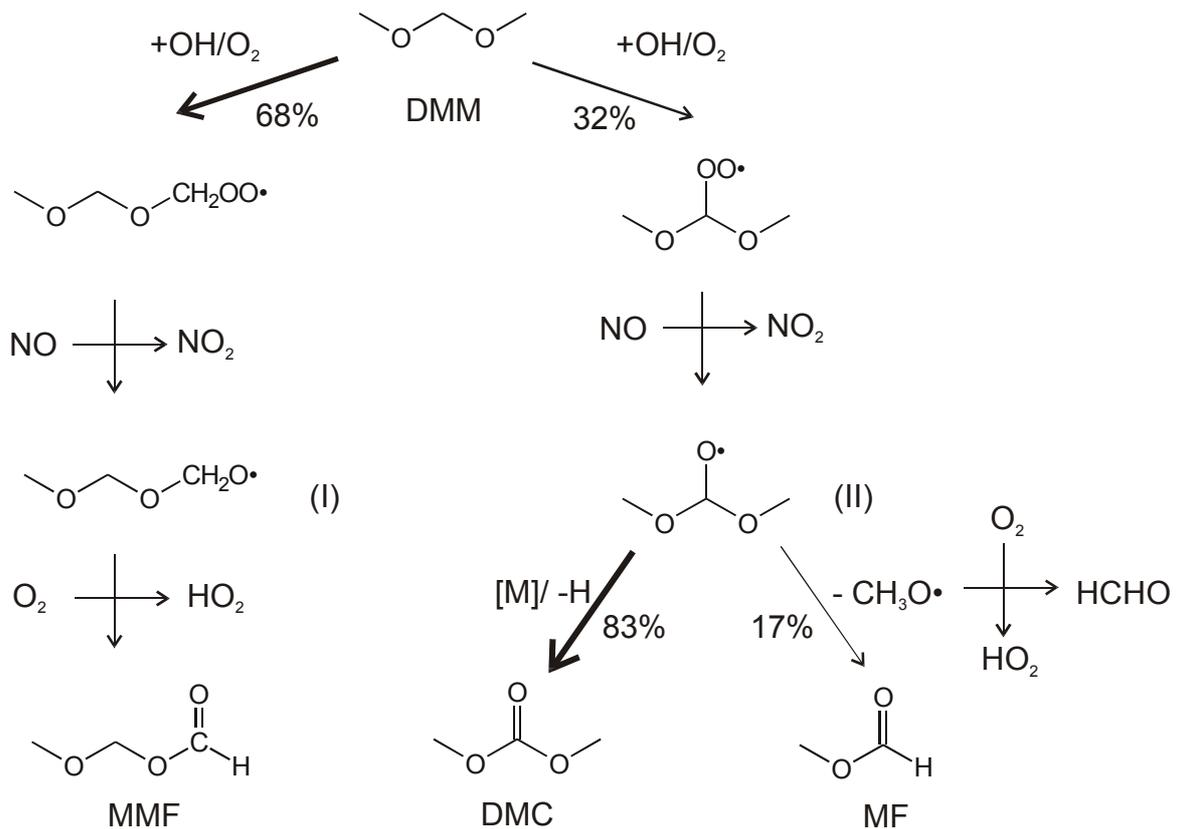


Abb. 1: Hauptabbauwege von DMM unter atmosphärischen Bedingungen in Anwesenheit von NO_x [22].

Das Alkoxyradikal (I) reagiert mit O₂ unter Bildung eines HO₂-Radikals zum Methoxymethylformiat (MMF). Das Alkoxyradikal (II) kann unter H-Abspaltung zum Dimethylcarbonat (DMC) reagieren. In einer Nebenreaktion kommt es durch Abspaltung eines CH₃O-Radikals zur Bildung von Methylformiat (MF) [22].

In der Tab. 4 sind die Hauptprodukte aus der Reaktion von OH-Radikalen mit Dimethoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen aufgelistet, die Sauer [23] nachgewiesen hat.

Tab. 4: Hauptprodukte aus der Reaktion von OH-Radikalen mit Dimethoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen [23].

nachgewiesene Substanz	Ausbeute in mol%
Methoxymethylformiat	70,7 ± 7,2
Dimethylcarbonat	26,1 ± 1,9
Methylformiat	4,0 ± 1,9
Formaldehyd	4,3 ± 1,8
Kohlenstoffausbeute insgesamt	101 ± 8

Beim Abbau längerkettiger Dialkoxymethane beobachtet man eine H-Abstraktion an der zentralen O-CH₂-O- und an der α-CH₂-Gruppe. Der Abbau über weitere CH₂-Gruppen ist mit Ausnahme von Diethoxymethan praktisch bedeutungslos.

Als Produkte der OH-initiierten atmosphärischen Oxidation von Diethoxymethan findet man: Ethoxymethylformiat, Ethoxymethylacetat, Diethylcarbonat, Formaldehyd und Acetaldehyd [24], [25]. Ethoxymethylformiat, Ethoxymethylacetat und Formaldehyd sind die Primärprodukte aus der Reaktion von OH-Radikalen mit der α-CH₂-Gruppe. Das Diethylcarbonat ist das Primärprodukt aus der Reaktion von OH-Radikalen mit der mittleren O-CH₂-O-Gruppe. Ungeklärt ist die Bildung des Acetaldehyds [24]. Die Kohlenstoffausbeute liegt allerdings bei 80%, so daß vermutlich die restlichen 20% von einem OH-Radikalangriff an den terminalen CH₃-Gruppen herrühren. Ungewöhnlich ist bei der Reaktion von OH-Radikalen mit Diethoxymethan die große Anzahl an verschiedenen Reaktionsprodukten und die teilweise ungeklärte Bildung von Substanzen, wie z.B. Acetaldehyd.

In der Abb. 2 sind die Hauptabbauwege der homologen Reihe der Dialkoxymethane ab Dipropoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen mit NO_x dargestellt.

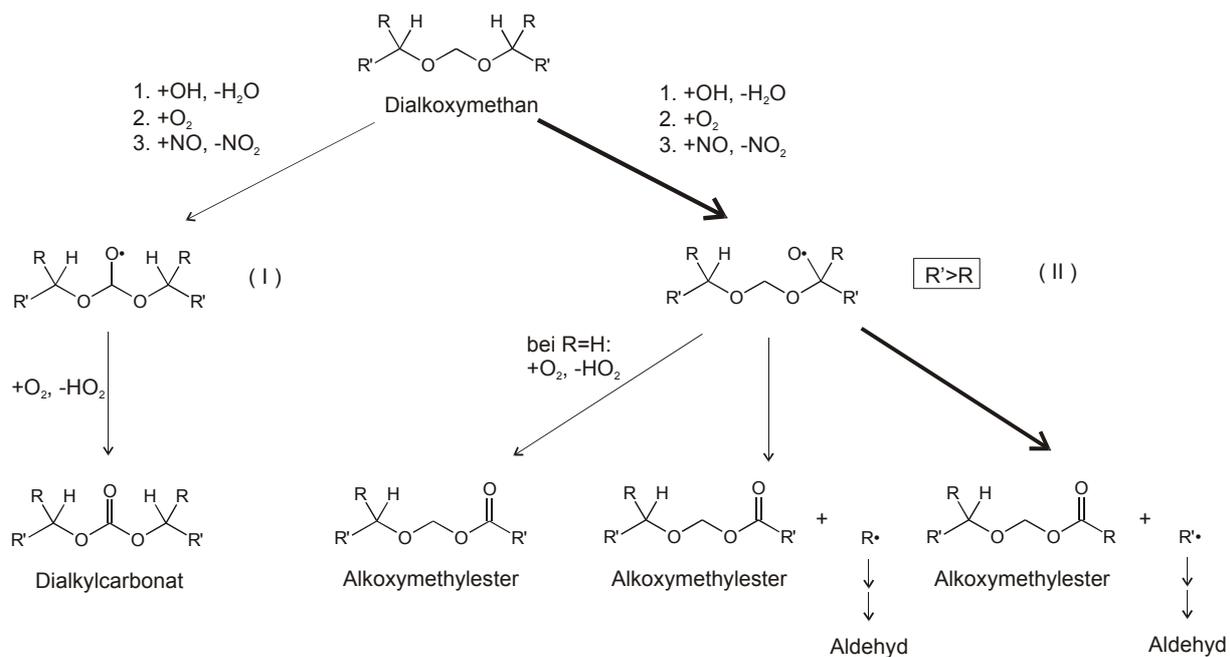


Abb. 2: Hauptabbauwege von der homologen Reihe der Dialkoxymethane ab Dipropoxymethan unter atmosphärischen Bedingungen in Anwesenheit von NO_x.

Maurer [25], Sauer [23] und Thüner [24] stellten fest, daß bei den von Ihnen untersuchten Reaktionen der offenkettigen Dialkoxymethane mit OH-Radikalen der Angriff an die Seitenkette immer dominierend war. Folgende Dialkoxymethane wurden dabei untersucht: Dimethoxymethan [23]; Diethoxymethan [25], [24]; Di-*iso*-propoxymethan [24]; Di-*n*-propoxymethan [24]; Di-*sek*-butoxymethan [24]; Di-*iso*-butoxymethan [24] und Di-*n*-butoxymethan [25], [24]. Der Anteil des OH-Angriffs an der zentralen O-CH₂-O-Gruppe lag bei nur 32% (beim Dimethoxymethan) oder sogar darunter. Dies wird in der Abb. 2 durch die Dicke der Reaktionspfeile angedeutet.

Das gebildete Alkoxyradikal (I), Abb. 2, wird ausschließlich zum Dialkylcarbonat umgewandelt. Einen theoretisch möglichen Zerfall des Alkoxyradikals (I) unter C-O-Bindungsbruch in das Alkylformiat und das entsprechende Alkoxyradikal wurde nie beobachtet. Auch die Produkte einer theoretisch möglichen 1,5-H-Umlagerung konnten nicht identifiziert werden.

Eine H-Abstraktion an der α -Position der Seitenkette führt zur Bildung des Alkoxyradikals (II). Hier muß man unterscheiden, ob es sich bei der α -Position um ein sekundäres oder tertiäres C-Atom handelt. Beim OH-Angriff an das sekundäre C-Atom ($R=H$) wird unter der Bildung von HO_2 der entsprechende Alkoxy-methylester gebildet. Beim tertiären C-Atom können sich unter C-C-Bindungsbruch zwei verschiedene Alkoxy-methylester mit den entsprechenden Alkylradikalen bilden. Hierbei wird immer das größere Radikal bevorzugt abgespalten [24]. Das abgespaltene Radikal reagiert weiter zum entsprechenden Aldehyd. Wie bereits beim Alkoxyradikal (I) findet beim Alkoxyradikal (II) ebenfalls kein C-O-Bindungsbruch statt, da die Bildung der entsprechenden Alkylformiate und Aldehyde oder Ketone gar nicht oder in nur kleinen Ausbeuten beobachtet werden [24].

In der Abb. 2 ist die mögliche Peroxynitratbildung aus den Peroxyradikalen vernachlässigt worden, da diese nur mit geringer Ausbeute gebildet werden. Viele Peroxynitrate, wie z.B. Methoxymethylperoxynitrat, sind thermisch sehr instabil [26]. Bei Alkoxyformylperoxynitrat, wie z.B. *tert*-Butoxyformylperoxynitrat, konnte allerdings gezeigt werden, daß diese ähnlich hohe Lebensdauern wie z.B. Peroxyacetylnitrat (PAN) besitzen [26] (siehe Tab. 5). PAN und auch das homologe Peroxypropionylnitrat (PPN) dienen als NO_x -Zwischenspeicher, und können deshalb die Atmosphärenchemie fernab der Emissionsquellen beeinflussen [27].

Tab. 5: Lebensdauern von Peroxynitrat durch thermischen Zerfall (bei: 298 K, 1 bar N_2).

Peroxynitrat	t [min]	Literatur
$CH_3OCH_2O_2NO_2$ (Methoxymethylperoxynitrat)	0,006	[26]
$t-C_4H_9OC(O)O_2NO_2$ (<i>tert</i> -Butoxyformylperoxynitrat)	15	[26]
$CH_3OC(O)O_2NO_2$ (Methoxyformylperoxynitrat)	20	[26]
$CH_3C(O)O_2NO_2$ (Peroxyacetylnitrat)	42	[28]

Die Hauptprodukte der atmosphärischen Oxidation von Dialkoxymethanen sind Dialkylcarbonate, Alkoxymethylester und Aldehyde. Die Dialkylcarbonate und Alkoxymethylester reagieren in der Regel um eine Größenordnung langsamer als die entsprechenden Dialkoxymethane (siehe Tab. 2, Tab. 3 und Tab. 6). Die atmosphärischen Lebensdauern der Carbonate und der Alkoxymethylester sind dementsprechend um eine Größenordnung größer als die der Dialkoxymethane. Die Lebensdauern von einigen Carbonaten und Formiaten sind so hoch, daß diese nicht nur lokal, sondern auch fernab der Emissionsquellen die Atmosphärenchemie beeinflussen können. In der Regel sind die Dialkylcarbonate und die Alkoxymethylester wasserlöslich, so daß diese Abbauprodukte auch durch nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgewaschen werden.

Tab. 6: OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und atmosphärische Lebensdauer t von Dialkylcarbonaten und Alkoxymethylester (bzw. Alkoxymethylformiate) bei einer OH-Radikalkonzentration von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [29].

Substanz	$k_{bi} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	$t [\text{d}]$	Literatur
Dimethylcarbonat	$(3,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-13}$	30,5	[23]
	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$	36,2	[30]
Diethylcarbonat	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$	6,4	[25]
Di- <i>n</i> -butylcarbonat	$(7,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-12}$	1,6	[25]
Methoxymethylformiat	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	8,9	[23]
Ethoxymethylformiat	$(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	3,1	[25]
<i>n</i> -Butoxymethylformiat	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$	1,4	[25]

Beim Zerfall des Alkoxyradikals (II), Abb. 2, entstehen Aldehyde. Formaldehyd, das beim Abbau von DMM oder DiPM gebildet wird, wird am Tag leicht photolysiert und bildet zusätzlich HO_x-Radikale. Von den längerkettigen Aldehyden wie z.B. Ethanal oder Propanal ist bekannt, daß ihr Abbau in stickoxidhaltiger Luft zu Peroxyacetylnitrat (PAN) und Peroxypropionynitrat (PPN) führt. Wie bereits erwähnt können diese Substanzen die Atmosphärenchemie fernab der Emissionsquellen beeinflussen.

3.2.2 OH-Radikal-initiiertes Abbau von 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan

Der OH-Radikal-initiierte Abbau von zyklischen Verbindungen mit mindestens einer O-CH₂-O-Gruppe ist bisher nur von Sauer et al. [18] für die Reaktion mit 1,3-Dioxolan und von Platz et al. [19] für die Reaktion mit 1,3,5-Trioxan unter atmosphärischen Bedingungen untersucht worden.

Der OH-Radikal-initiierte Abbau von 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan unterscheidet sich bis zur Bildung der entsprechenden Alkoxyradikale nicht von denen der offenkettigen Dialkoxymethane. Beim 1,3,5-Trioxan gibt es nur eine mögliche H-Abstraktion. Beim 1,3-Dioxolan stehen zwei verschiedene Positionen für den OH-Angriff zur Verfügung. Die Abb. 3 stellt den Abbau von 1,3-Dioxolan in NO_x-haltiger Luft dar. Die Bildung beider Alkoxyradikale (I) und (II) erfolgt mit fast gleicher Wahrscheinlichkeit [18]. Das Alkoxyradikal (I) reagiert mit O₂ zum Ethylencarbonat. Das Alkoxyradikal (II) zerfällt unter C-C-Bindungsbruch zu einem offenkettigen Radikal, das anschließend mit O₂ zum Peroxyradikal (IV) reagiert. Unter NO zu NO₂-Konvertierung kann das Peroxyradikal zum Alkoxyradikal reagieren, das wiederum mit O₂ unter Bildung eines HO₂-Radikals zum Methylenglykoldiformiat weiterreagiert.

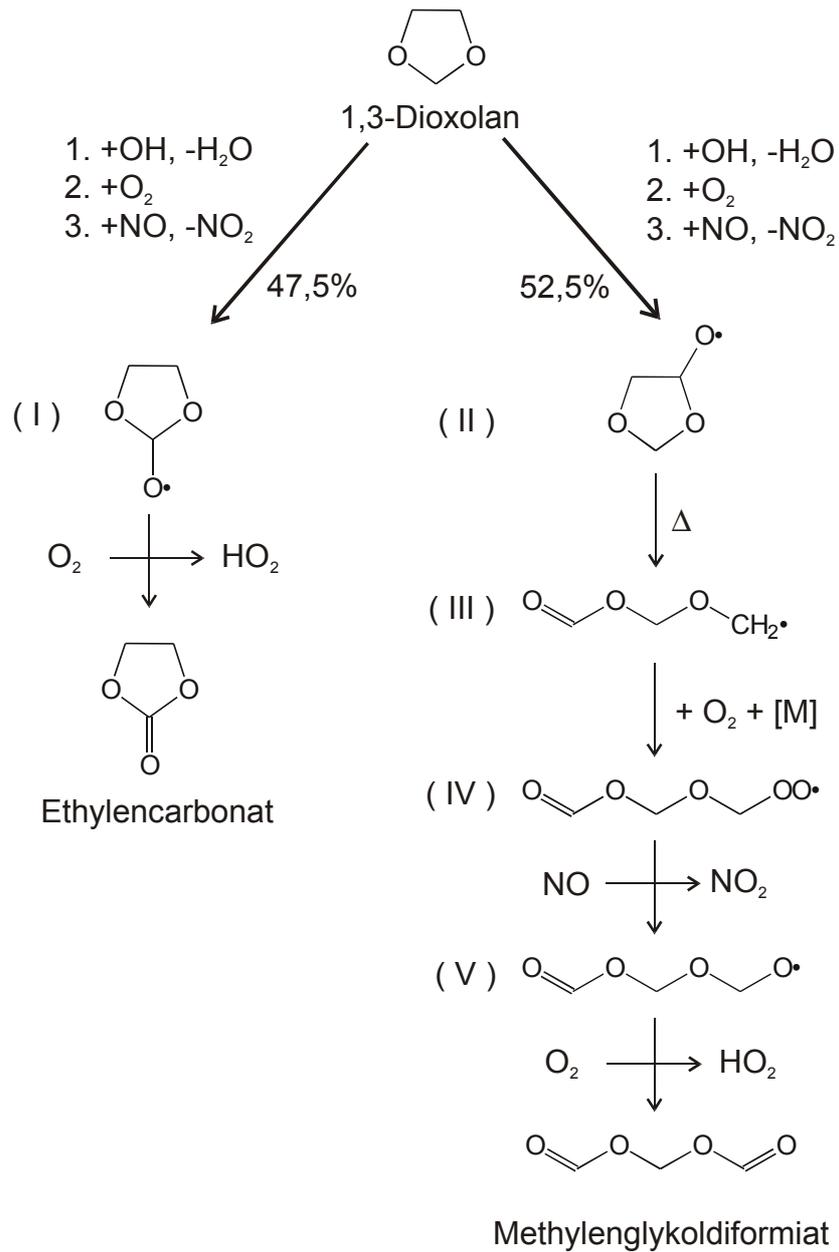


Abb. 3: Hauptabbauwege von 1,3-Dioxolan unter atmosphärischen Bedingungen in Anwesenheit von NO_x [18].

Beim OH-Radikal-initiierten Abbau von 1,3,5-Trioxan entsteht ebenfalls Methylenglykoldiformiat. Die Abb. 4 zeigt den Abbau von 1,3,5-Trioxan. Nach der Alkoxyradikalbildung (I) entsteht ein offenkettiges Radikal (II). Das Radikal (II) reagiert mit O₂ zum Methylenglykoldiformiat weiter.

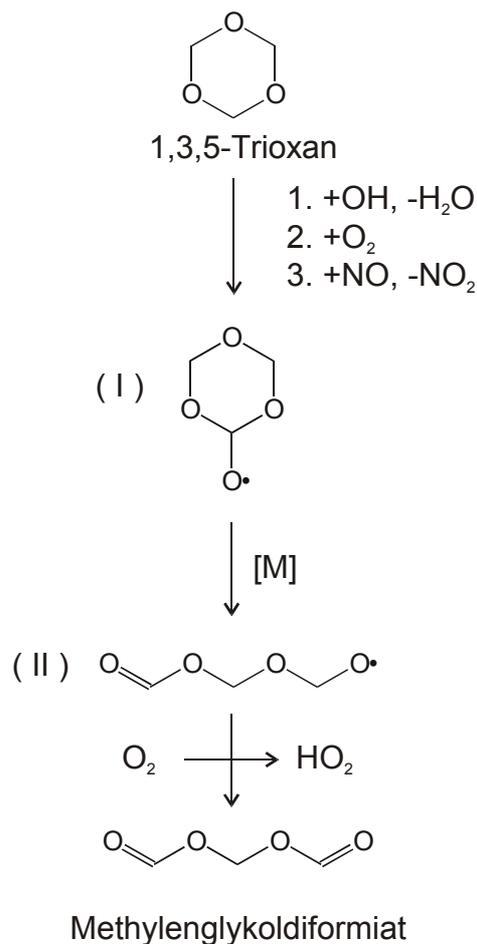


Abb. 4: Hauptabbauwege von 1,3,5-Trioxan unter atmosphärischen Bedingungen in Anwesenheit von NO_x [19].

Die Hauptprodukte der atmosphärischen Oxidation von 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan sind also Methylglykoldiformiat und beim 1,3-Dioxolan noch zusätzlich Ethylencarbonat.

Die Reaktion der gebildeten Abbauprodukte von 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan mit OH-Radikalen erfolgt sehr langsam. Für die Reaktion von Ethylencarbonat mit OH-Radikalen gibt es für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante lediglich eine Obergrenze von $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [23]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit Methylglykoldiformiat ist zwar nicht bekannt, wird aber wesentlich langsamer als die Cl-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sein, die

$(5,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ beträgt [23]. Daher ist vermutlich die nasse Deposition die Hauptsenke von Ethylencarbonat und Methylenglykoldiformiat in der Atmosphäre. Platz et al. [19] haben allerdings gezeigt, daß Methylenglykoldiformiat schnell photolysiert wird. Vésine und Mellouki [31] beobachteten, daß Monoformiate (Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylformiat) bei der Bestrahlung mit Wellenlängen größer 260 nm stabil sind. Offenbar reagieren die Diformiate unter Bestrahlung mit Wellenlängen größer 260 nm anders als die Monoformiate. Um dieses unterschiedliche Verhalten zu erklären, sind nach Meinung von Platz et al. [19] weitere Untersuchungen notwendig.

4 Experimenteller Teil

4.1 Meßprinzip

In der vorliegenden Arbeit werden kinetische Messungen an OH-Radikalen durchgeführt.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden nach der Absolutmethode mittels Excimerlaserphotolyse (ELP) und laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) bei verschiedenen Temperaturen und Drücken bestimmt. Die Absolutmethode wird übersichtlich in dem Buch von Finnlaysen-Pitts and Pitts [27] und in der dort zitierten Literatur dargestellt.

Die Apparatur besteht aus einem Gaseinlaß-, einem Photolyse-, einem Anregungs- und einem Datenverarbeitungssystem sowie der Reaktionszelle und ist in der Abb. 5 schematisch dargestellt.

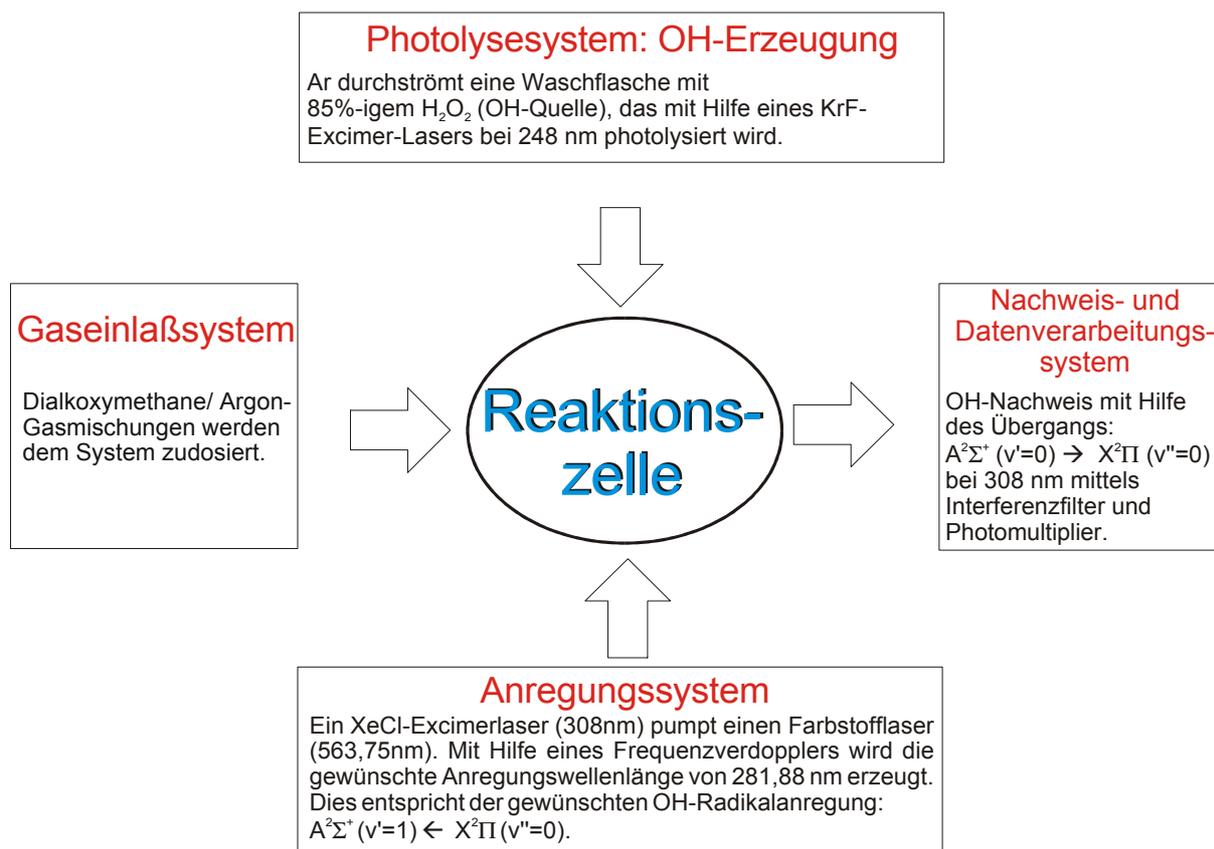


Abb. 5: Schematischer Aufbau der Apparatur.

Die einzelnen Komponenten der Apparatur werden im folgenden ausführlich beschrieben.

4.2 Gaseinlaßsystem

Das Gaseinlaßsystem dient zur Mischung und Dosierung der Gase und ist in der Abb. 6 schematisch dargestellt. Eine Gaszufuhr besteht aus einer Ar/ H_2O_2 -Gasmischung, die durch das Durchleiten von Argon aus einer Ar-Gasflasche (1) durch eine 85%ige H_2O_2 -Waschflasche (4) erzeugt wird. Eine zweite Gaszufuhr besteht aus einer in einer Stahlflasche bereits erzeugten Ar/Reaktand-Gasmischung (3). Eine weitere Gaszufuhr ist das Trägergas Argon (2) selbst, um den gewünschten Enddruck einzustellen. Eine homogene Durchmischung wird dadurch gewährleistet, daß die Gasmischungen erst durch ein ca. 70 cm langes Strömungsrohr (7) in die Zelle eingeleitet werden.

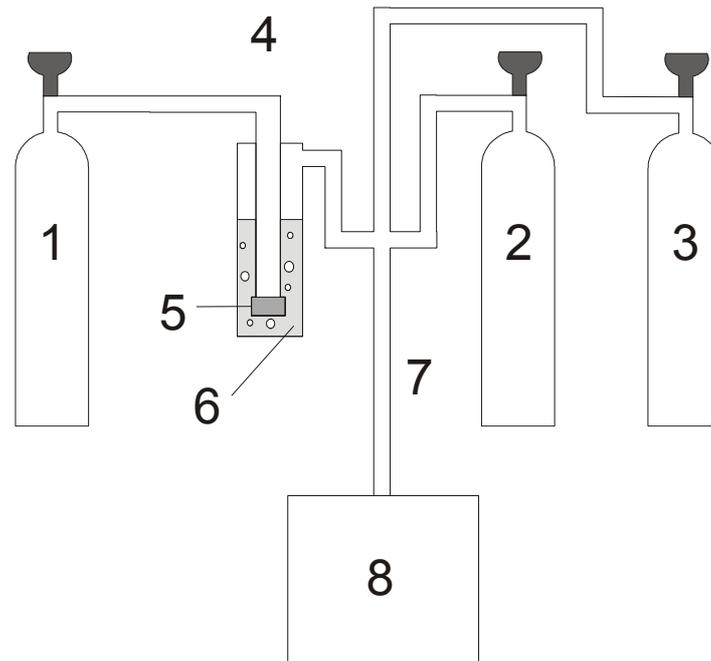


Abb. 6: Schematische Darstellung des Gaseinlaßsystems. 1,2 = Ar-Gasflaschen, 3 = Ar/Reaktand-Gasflasche, 4 = Waschflasche, 5 = Glasfritte, 6 = 85%iges H_2O_2 , 7 = Strömungsrohr, 8 = Reaktionszelle.

Die Dosierung der einzelnen Gasmischungen erfolgt über Massendurchflußmeter (Tylan FM-360). Der Partialfluß der Gase wird über Nadelventile (L'Air Liquide und Nupro) reguliert und mit Hilfe der Massendurchflußmeter (Tylan FM-360) bestimmt. Die Konzentrationen der verschiedenen Gase berechnen sich nach der Gl. 1.

$$\text{Gl. 1: } c_i = c_{\text{ges}} \cdot \frac{\phi_i}{\sum_k \phi_k}$$

c_i = Konzentration der Gaskomponente i

c_{ges} = Gesamtkonzentration

ϕ_i = Partialfluß der Gaskomponente i

$\sum_k \phi_k$ = Summe der Partialflüsse

Unterhalb der Reaktionszelle ist eine Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D40 B) angeschlossen. Mittels Nadelventilen und Pumpventilen kurz vor den Pumpstutzen der Drehschieberpumpe wird die Abpumpgeschwindigkeit eingestellt. Nach kurzer

Zeit stellt sich eine konstante Strömungsgeschwindigkeit und in der Reaktionszelle ein konstanter Druck ein. Die Strömungsgeschwindigkeit liegt bei $0,5 \text{ m s}^{-1}$, so daß das Gasvolumen jeweils zwischen zwei Laserpulsen ausgetauscht wird. Damit ist sichergestellt, daß bei der Photolyse des frischen Gasvolumens immer eine möglichst gleiche Anzahl an H_2O_2 -Molekülen photolysiert werden und damit immer eine zwar unbekannt aber doch annähernd konstante OH-Anfangskonzentration vorhanden ist. Weiterhin kann damit ausgeschlossen werden, daß Abbau- oder Photolyseprodukte aus der letzten Messung die neue Messung beeinflussen können.

Fast alle Untersuchungen wurden bei 400 Torr durchgeführt. Einzelne Experimente sind auch bei kleineren Drücken (50, 100 Torr) durchgeführt worden, um festzustellen, ob die einzelnen Reaktionen auch druckabhängig sind.

Die Meßbedingungen wurden so gewählt, daß die Reaktanden im Überschuß zur Konzentration der OH-Radikale vorliegen. Das Verhältnis von OH-Radikalen zu Reaktanden beträgt mindestens 1:200, so daß von Reaktionsbedingungen pseudo-1. Ordnung ausgegangen werden kann.

4.3 Erzeugung von Acetal/ Ar-Gasmischungen

Für die Erzeugung der Ar/Reaktand-Gasmischung (3 in Abb. 6) wird zunächst die Stahlflasche evakuiert. Die destillierten Dialkoxymethane werden in einem Rundkolben vorgelegt. Sorgfältig werden die Dialkoxymethane durch mehrfaches Ausfrieren und Evakuieren entgast. Das so entgaste Dialkoxymethan wird anschließend in die Stahlflasche expandiert. Die Stahlflasche wird abschließend mit Ar auf einen bestimmten Enddruck aufgefüllt. Die genaue Konzentration der Dialkoxymethan-Gasmischungen werden mittels FT-IR-Spektroskopie bestimmt. Dazu werden FT-IR-Spektren der Gasmischung mit kalibrierten Referenzspektren mit genau bekannter Konzentration miteinander verglichen. Als Spektrometer diente ein Bruker IFS-88 mit

einer Auflösung von 1 cm^{-1} . Als Reaktor diente eine kleine Zelle mit einer Seitenlänge von 46 cm (Absorptionsstrecke) und einem Volumen von 910 ml. Die Referenzspektren wurden dadurch erstellt, daß eine vorher genau bestimmte Menge einer Substanz in den Reaktor gegeben und anschließend FT-IR-Spektren aufgenommen wurden.

4.4 Photolysesystem

Im Photolysesystem werden die OH-Radikale pulspolytisch aus der Muttersubstanz H_2O_2 hergestellt. Die Ar/ H_2O_2 -Gasmischung wird in die Zelle eingeleitet. Ein KrF-Excimerlaser (Compex 102, Lambda Physik) photolysiert das H_2O_2 bei $\lambda=248 \text{ nm}$ zu 2 OH-Radikalen. Die Pulsbreite des Laserpulses beträgt ca. 20 ns. Der Photolyselaser wird mit 10 Hz gepulst. Die Pulsenergie betrug 50 mJ.

Mittels OH-LIF-Spektrums (s. Abb. 7) können OH-Radikale nachgewiesen werden. Die Signalzuordnung erfolgte mit Hilfe von Literaturspektren [32]. Zusätzlich konnte so die genaue Anregungswellenlänge von 281,91 nm für den Nachweis der OH-Radikale festgelegt werden. Dies ist in der Abb. 7 das intensivitätsstärkste Signal.

Da die Photolyse von Reaktanden ausgeschlossen werden soll, sind Emissionsspektren im Bereich von 215 bis 815 nm erstellt worden. Im rechten Winkel zu den beiden Laserstrahlen wurde ein Monochromator (Spex I, 1200 mm^{-1} , jeweils 0,5 mm Spaltbreite) unmittelbar an der Reaktionszelle eingesetzt. Die Emissionen sind von einem Photomultiplier (1P28, EMI-Gencom Inc.) aufgenommen worden. Die Emissionsspektren zeigten im untersuchten Bereich von 215 bis 815 nm keine Emissionen von möglicherweise emittierenden Photolysebruchstücken.

Zusätzlich sind Experimente mit höheren (bis 150 mJ) und auch mit kleineren Photolyseenergien (ca. 20 mJ) durchgeführt worden. Die bei diesen Experimenten

ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit den untersuchten Dialkoxymethanen stimmten innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit denen bei 50 mJ Photolyselaserenergie überein.

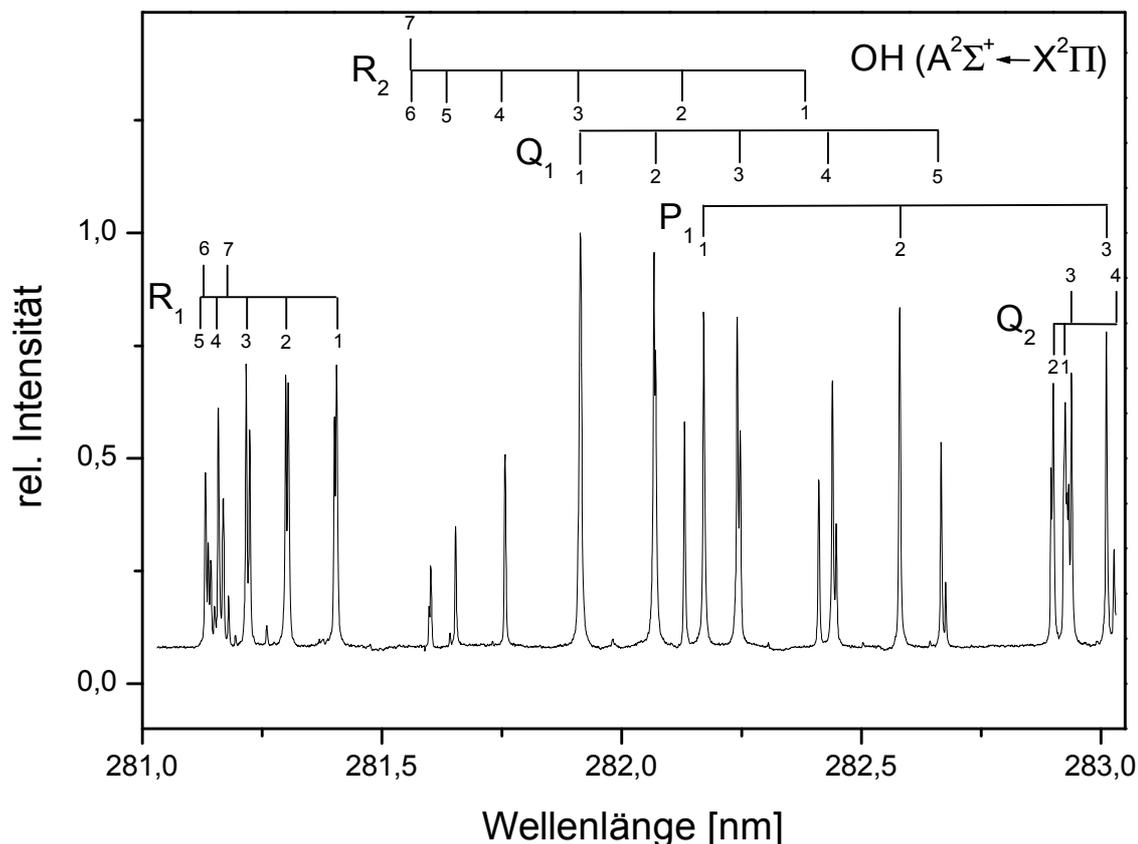


Abb. 7: Anregungsspektrum des OH-Radikals in Ar bei Raumtemperatur und 400 Torr Gesamtdruck mit Nachweis der Fluoreszenz bei $\lambda = 308$ nm nach der Photolyse von H_2O_2 ($5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) bei $\lambda = 248$ nm und einer Grundverzögerungszeit von $5 \mu\text{s}$.

4.5 Anregungssystem

Die Anregung der OH-Radikale erfolgt mit einem XeCl-Excimerlaser (LPX 202i, Lambda Physik) gepumpten Farbstofflaser (Scanmate 1, Lambda Physik) mit Frequenzverdopplereinheit (SHG Crystal FL 37.3, Lambda Physik) bei 281,91 nm. Dabei wird der Q_1 -Zweig des $\text{A}^2\Sigma^+(v'=1) \leftarrow \text{X}^2\Pi(v''=0)$ -Übergangs angeregt. Die Detektierung erfolgt nicht-resonant bei 308 nm im $\text{A}^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow \text{X}^2\Pi(v''=0)$ -

Übergang. Eine resonante Detektion wäre prinzipiell möglich. Bei dieser Methode müßte allerdings das relativ hohe Untergrundsignal der Anregungswellenlänge vom Gesamtsignal abgezogen werden, um das reine Fluoreszenzsignal zu erhalten.

Der Farbstofflaser wird mit einer Coumarin 153-Methanolösung (Radiant Dyes Chemie) als Farbstofflösung betrieben. Die Pulsleistung bei 281,91 nm betrug typischerweise 0,5 mJ.

Mittels einer digitalen Verzögerungseinheit (BNC, Typ 7010) wird der XeCl-Pumplaser gegenüber dem Photolyselaser zeitverzögert gepulst. Dies ermöglicht eine zeitaufgelöste Messung der relativen OH-Konzentration im Bereich von 0 bis zu einigen 1000 Mikrosekunden mit einer Auflösung von einer Mikrosekunde. Aus den OH-Konzentrations-Zeitprofilen können anschließend die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden.

4.6 Reaktionszellen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Radikalreaktionen in einer Hochtemperaturreaktionszelle bei Temperaturen zwischen 298 und 710 K untersucht. Die Reaktionszelle besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: einer temperierbaren Innenzelle aus Keramik und einer Edelstahlaußenzelle. In der Abb. 8 ist der Aufbau der Reaktionszelle dargestellt.

Eine detaillierte Beschreibung findet man in einer Veröffentlichung von Becker und Kurtenbach [33].

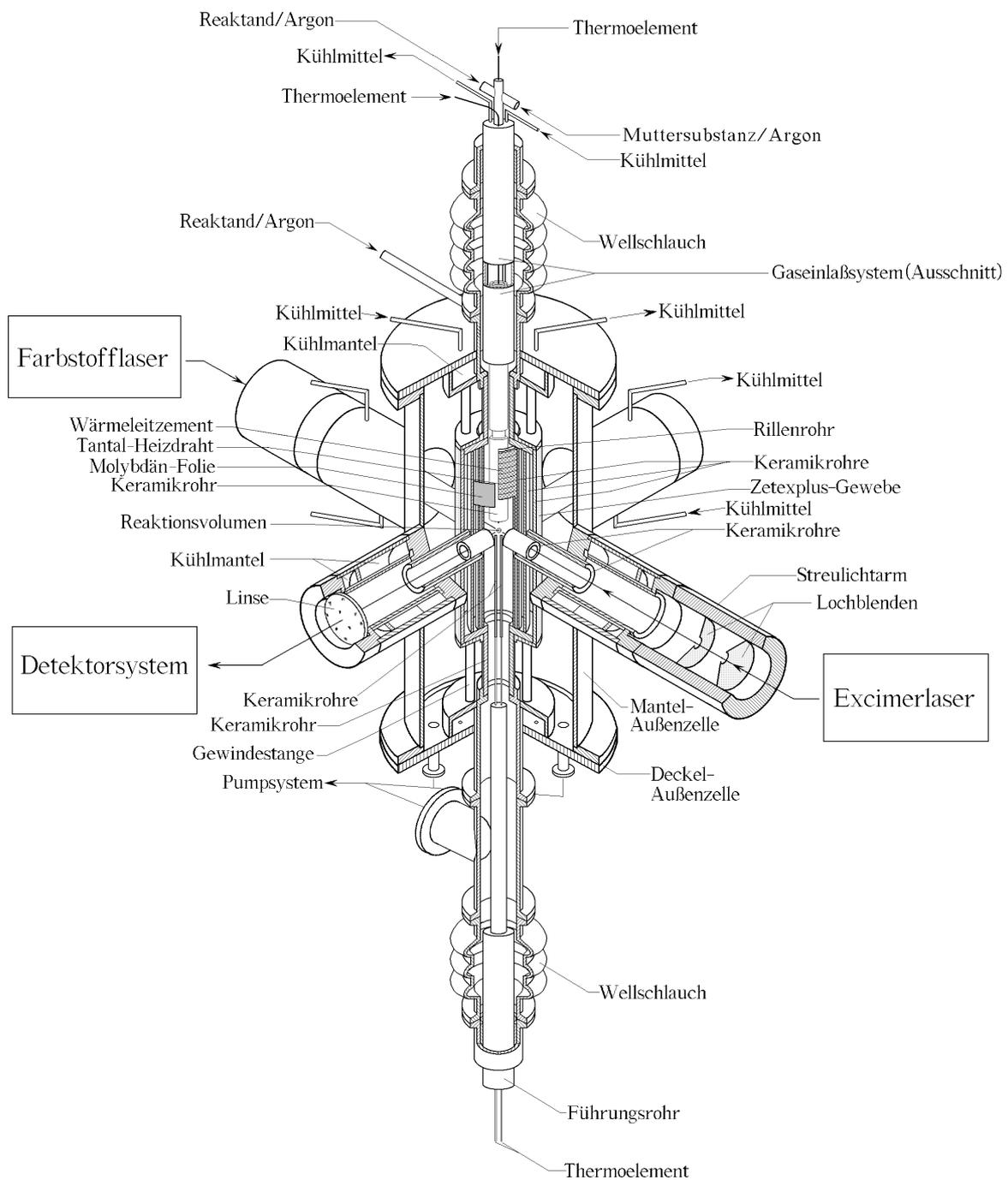


Abb. 8: Isometrische Darstellung der Hochtemperaturzelle [33].

Die Streulichtarme, die gegenüberliegend an die Fensterhalterungen der Außenzelle angeflanscht sind, enthalten verschiedene Düsenblenden zur Streulichtreduzierung. Die Enden der Streulichtarme sind mit Suprasilfenstern im Brewster-Winkel

verschlossen. Die beiden Laserstrahlen werden über Prismen durch die Streulichtarme in die Innenzelle geleitet.

Die Stromversorgung des Heizdrahtes der Keramikzelle erfolgt über die Stromanschlußbuchsen der Außenzelle mit Hilfe eines Sparstelltransformators. Die Hochtemperaturmessung erfolgt über zwei kalibrierte Spezial-Thermoelemente (Philips 2W5W26 Mo16/BeO/0,12M/2XYAT16/1M/MF9/2XY25/3M). Die Temperatur konnte mit Hilfe der Thermoelemente auf ± 1 K genau bestimmt werden. Die Temperatur während einer Messung konnte aber nur auf ca. ± 2 K gehalten werden.

Das Fluoreszenzlicht wird im rechten Winkel zur Einstrahlrichtung der Laserstrahlen mit einer Suprasilline im Verhältnis 1:1 auf einen Kantenfilter (Schott, Typ WG 305 4mm, $6 \cdot 10^{-6}$ Transmissionsgrad bei 280 nm, 0,7 Transmissionsgrad bei 310 nm) abgebildet und mit einem Photomultiplier (EMI 9635QB) nachgewiesen.

Der Druck in der Reaktionszelle wird über Kapazitätsmanometer (MKS-Baratron, 1000 bzw. 100 Torr-Meßkopf) bestimmt.

Bei den Messungen unterhalb der Raumtemperatur wird eine kühlbare Zelle benutzt. Diese Reaktionszelle besteht aus einem zylinderförmigen Hohlkörper aus Edelstahl. Auf den Außenflächen der Zelle sind jeweils im rechten Winkel zueinander vier Anschlüsse angebracht, an die das Detektorsystem bzw. die Streulichtarme angeflanscht werden. An der oberen und unteren Seitenfläche sind, wie bei der Hochtemperaturzelle, Gaseinlaßsystem und Pumpe angeschlossen. Ein zylindrischer Metallbehälter schützt den zylinderförmigen Edelstahlhohlkörper. Zwischen dem Edelstahlhohlkörper und dem zylindrischen Metallbehälter ist eine Kühlschlange angebracht. Durch die Kühlschlange kann eine Kühlflüssigkeit geschickt werden. Die Zelle kann mittels Kryostaten (Haake KT85 + Haake N3, Kühlmittel: Ethanol) bis ca. -70°C betrieben werden. Die Temperatur bei den Tieftemperaturmessungen (kleiner

Raumtemperatur) wurde mit Hilfe eines vorher kalibrierten PT100-Meßfühlers auf $\pm 0,5$ K genau bestimmt, konnte aber während einer Messung nur auf ± 2 K genau gehalten werden.

4.7 Nachweis- und Datenverarbeitungssystem

Der Synchronpuls des Photolyselasers wird mit Hilfe der Verzögerungseinheit verzögert und dient zur Steuerung des Pumplasers. Die vom Photomultiplier registrierte Fluoreszenz wird mit einem Boxcar-Integrator (Stanford Research Systems, Modell SR 250) aufgenommen und zeitlich gemittelt. Dieses Signal ist ein Maß für die nach der Verzögerungszeit noch vorhandene relative OH-Konzentration im System. Um störende Signale der Photolyse- und Farbstofflaser zu vermeiden und wegen der anfangs noch möglichen Neubildung der OH-Radikale im $A^2\Sigma^+(v'=0)$ -Niveau, wird eine Grundverzögerungszeit von $5 \mu\text{s}$ an der digitalen Verzögerungseinheit eingestellt. Das Signal des Boxcar-Integrators wird dann mit Hilfe eines A/D-Wandlers (Rhotron, AD 16) digitalisiert und mit einem Computer (Atari Mega ST2) verarbeitet. Der Algorithmus der Meßdatenverarbeitung im Computer wird bei Fink und Schmidt [34] ausführlich beschrieben.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Messungen am OH (X^2P)-Radikal

Ohne Reaktand reagieren die OH-Radikale nur mit der Wand oder diffundieren aus dem Beobachtungsvolumen. Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität, die direkt proportional zur OH ($X^2\Pi$)-Konzentration ist, wird beschrieben durch:

$$\text{Gl. 2: } \frac{d[\text{OH}]}{dt} = -K \cdot [\text{OH}]$$

bzw. durch:

$$\text{Gl. 3: } [\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \cdot e^{-Kt}.$$

Trägt man die relative Intensität als Maß für die relative OH-Konzentration gegen die Zeit auf, so erhält man einen exponentiellen Abfall, wie in der Abb. 9 in der halblogarithmischen Darstellung gezeigt wird.

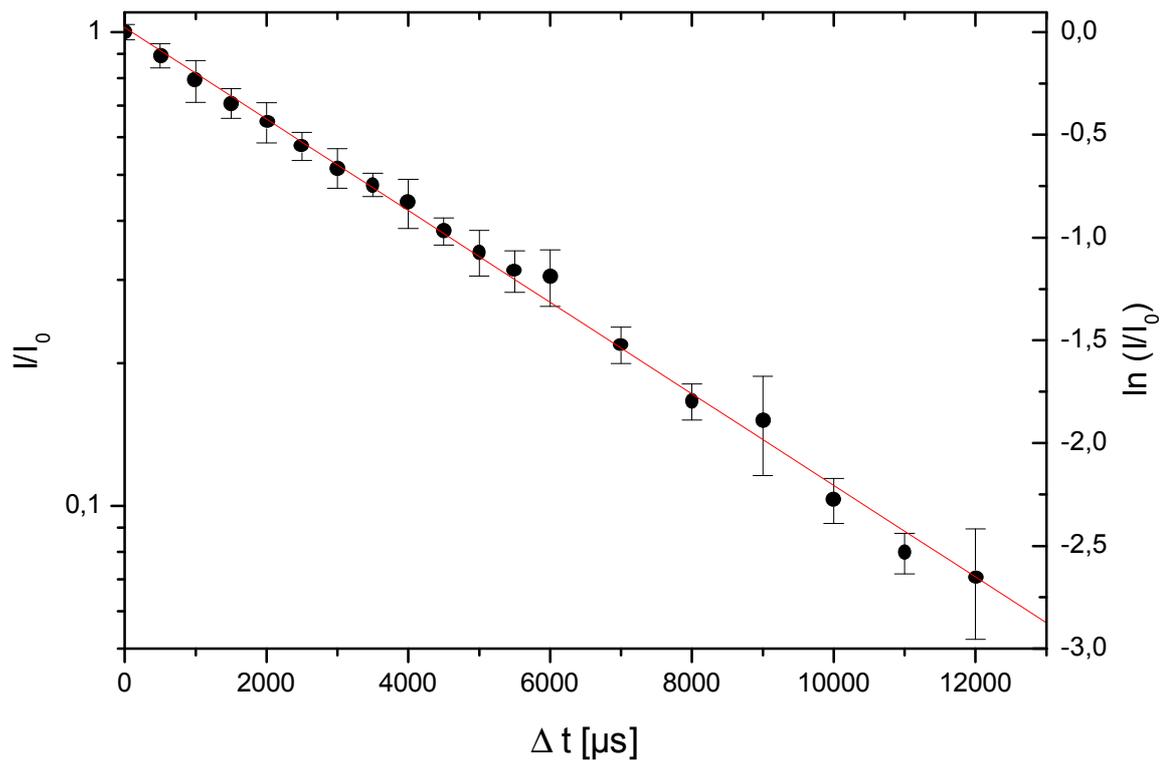


Abb. 9: Halblogarithmisches OH-Konzentrations-Zeitprofil ohne Reaktand bei 401 Torr und 270 K (Fehler: 2s).

Der Betrag der Steigung dieser OH-Konzentrations-Zeitprofile entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K pseudo-1. Ordnung.

Bei der Zugabe eines Reaktanden steigt der Wert für K proportional mit der Konzentration des Reaktands an:

$$\text{Gl. 4: } K = K_V + k \cdot [\text{Reaktand}].$$

K_V ist dabei die Gesamtgeschwindigkeitskonstante für alle erwähnten OH-Verlustreaktionen, die nicht durch die Reaktion mit Dialkoxymethan verursacht werden. k ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung.

Die Experimente werden bei Reaktionsbedingungen pseudo-1. Ordnung durchgeführt, das heißt, daß die Konzentrationen der hier untersuchten Dialkoxymethane so hoch gewählt werden, daß diese während der Aufnahme der OH-Konzentrations-Zeitprofile praktisch konstant bleiben.

Eine solche Auftragung ist beispielhaft für unterschiedliche 1,3-Dioxolan-Konzentrationen in der Abb. 10 zu sehen. Jedes OH-Konzentrations-Zeitprofil wurde mit mindestens 15 verschiedenen Verzögerungszeiten erstellt. Bei jeder einzelnen Intensitätsmessung wurden 100 Laserschüsse gemittelt.

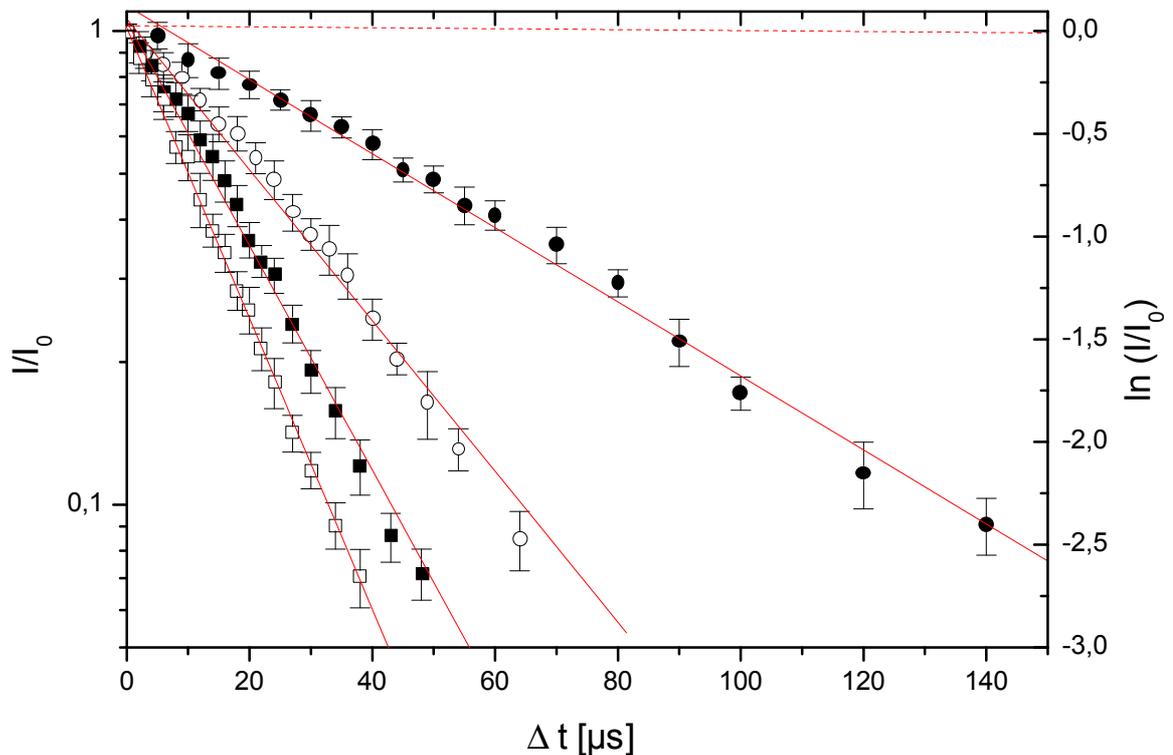


Abb. 10: OH-Konzentrations-Zeitprofile bei der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan unter pseudo-1. Ordnungsbedingungen mit verschiedenen 1,3-Dioxolan-Konzentrationen (in 10^{15} cm^{-3} : ● 2,24; ○ 4,72; ■ 7,03 und □ 9,47; Fehler: 2 s) bei 400 Torr und 270 K. Das OH-Konzentrations-Zeitprofil ohne 1,3-Dioxolan ist in der Abb. 9 zu sehen, die gestrichelte Linie deutet den Verlauf an.

Die aus den Steigungen der OH-Konzentrations-Zeitprofile gewonnenen K-Werte können nun gegen die Konzentration der Dialkoxymethane aufgetragen werden, um nach Gl. 4 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k zu erhalten. Diese Auftragung, auch Stern-Volmer-Auftragung genannt, ist beispielhaft in der Abb. 11 dargestellt. Jede Stern-Volmer-Auftragung wurde ohne Reaktand und mit mindestens 4 verschiedenen Reaktanden-Konzentrationen durchgeführt.

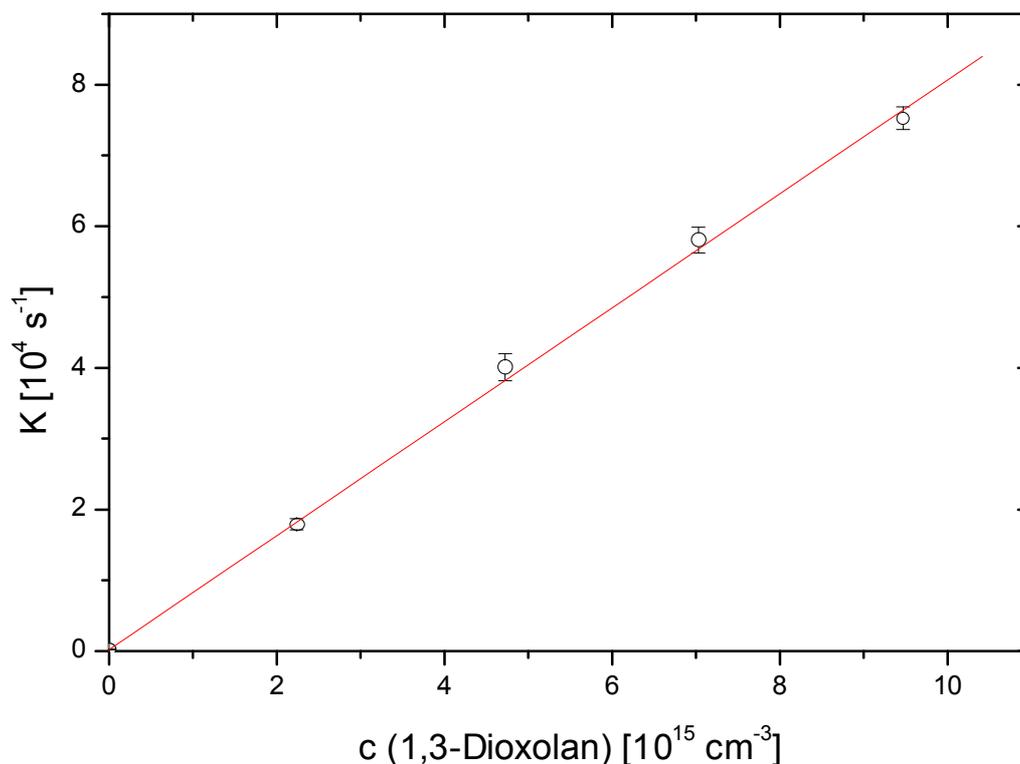


Abb. 11: Stern-Volmer-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan bei 400 Torr und 270 K (Fehler: 2s).

In der vorliegenden Arbeit wird jeder k -Wert mindestens 6 mal in unabhängigen Experimenten bestimmt. Alle Einzelergebnisse sind in Kapitel 8.2 aufgeführt. Von den Einzelergebnissen einer Temperatur wird ein gewichteter Mittelwert nach Gl. 5 gebildet [35].

$$\text{Gl. 5: } \bar{x}_{\text{gew.}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot f_i}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad \left(\text{mit } f_i = \frac{1}{(\Delta x_i)^2} \right)$$

Dabei gibt n die Anzahl der Einzelwerte x_i wieder. Die Wichtungsfaktoren f_i werden aus den Fehlern Δx_i der Einzelwerte berechnet.

Die Angabe der Fehler nach der Gaußschen Fehlerverteilungsfunktion ist nur dann zulässig, wenn hinreichend viele Einzelmessungen vorhanden sind. Wenn die Anzahl der Einzelmessungen gering ist, so wie in der vorliegenden Arbeit, ist es besser eine Stichprobenverteilungsfunktion anzunehmen. Der Fehler des gewichteten Mittelwertes wird nach Gl. 6 mit Hilfe der Student-t-Verteilung berechnet.

$$\text{Gl. 6: } \Delta \bar{x}_{\text{gew.}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \cdot \frac{t}{\sqrt{n}} = \sigma \cdot \frac{t}{\sqrt{n}}$$

Die Student-t-Werte, t , sind einer entsprechenden Tabelle zu entnehmen oder zu berechnen [36]. Der Student-t-Wert ist abhängig von den Freiheitsgraden ν , die mit $\nu = n-2$ berechnet werden, und vom gewünschten Vertrauensintervall. Alle in dieser Arbeit angegebenen Fehler nach der Student-t-Verteilung sind mit einem 90%-Vertrauensintervall berechnet worden.

5.2 Die Reaktion OH + DiPM

5.2.1 Ergebnisse

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-*iso*-propoxymethan wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 8 verschiedenen Temperaturen im Temperaturbereich von 250 bis 700 K ermittelt. Der meßbare Temperaturbereich wird zu hohen und niedrigen Temperaturen begrenzt, da einerseits bei sehr hohen Temperaturen die Substanz zu pyrolysieren beginnt. Damit ist die Reaktandenkonzentration nicht mehr bekannt. Problematisch sind im Fall zu hoher Temperaturen auch mögliche Reaktionen der Pyrolyseprodukte mit OH-Radikalen, die bewirken, daß die OH-Konzentrations-Zeitprofile oft nicht mehr einfach exponentiell abfallend sind. Bei sehr tiefen Temperaturen andererseits beginnt die Substanz auszufrieren und bildet im Strömungssystem Aerosole, die das Laserlicht reflektieren. Dadurch erhält man einen extrem hohen Streulichtuntergrund, der vom Fluoreszenzsignal abgezogen werden muß. Die Messungen bei tiefen Temperaturen werden aber letztlich durch die nicht mehr bekannten Reaktandenkonzentrationen limitiert.

In der Tab. 7 sind die 8 gewichtet gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-*iso*-propoxymethan angegeben.

Da die statistischen Temperaturfehler der Einzelmessungen (siehe Anhang) kleiner sind als die systematischen Temperaturfehler, sind diese auf 2 K abgeschätzt worden. Diese Fehlerangabe berücksichtigt das Driften der Temperatur während einer Messung und den Fehler der Temperaturbestimmung selbst.

Tab. 7: Übersicht aller gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-iso-propoxymethan bei 400 Torr Gesamtdruck im Vergleich mit Literaturdaten. (Fehler der Daten dieser Arbeit: nach Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall).

Temperatur [K]	$k_{\text{bi,gew}} [10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	Literatur
250	$55,2 \pm 1,7$	diese Arbeit
270	$55,5 \pm 2,0$	diese Arbeit
296	$34,6 \pm 1,8$	diese Arbeit
295	$39,3 \pm 4,8$	[17], RM
350	$28,1 \pm 1,2$	diese Arbeit
410	$22,2 \pm 1,0$	diese Arbeit
503	$23,2 \pm 2,0$	diese Arbeit
602	$31,7 \pm 3,3$	diese Arbeit
697	$34,3 \pm 0,8$	diese Arbeit

RM=Relativmethode (Badgas: Luft, Gesamtdruck: 760 Torr)

Die Arrhenius-Darstellung, ist eine graphische Auftragung, die die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wiedergibt. Dabei wird $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen, da die Temperaturabhängigkeit häufig durch die einfache Arrhenius-Gleichung Gl. 7 zufriedenstellend beschrieben werden kann.

$$\text{Gl. 7: } k(T) = A \cdot \exp(-E_A/RT)$$

bzw.

$$\text{Gl. 8: } \ln k(T) = \ln A - E_A/R \cdot (1/T)$$

Dabei ist A der präexponentielle Faktor und E_A die Aktivierungsenergie. In der Abb. 12 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-iso-propoxymethan bei den verschiedenen Temperaturen in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt.

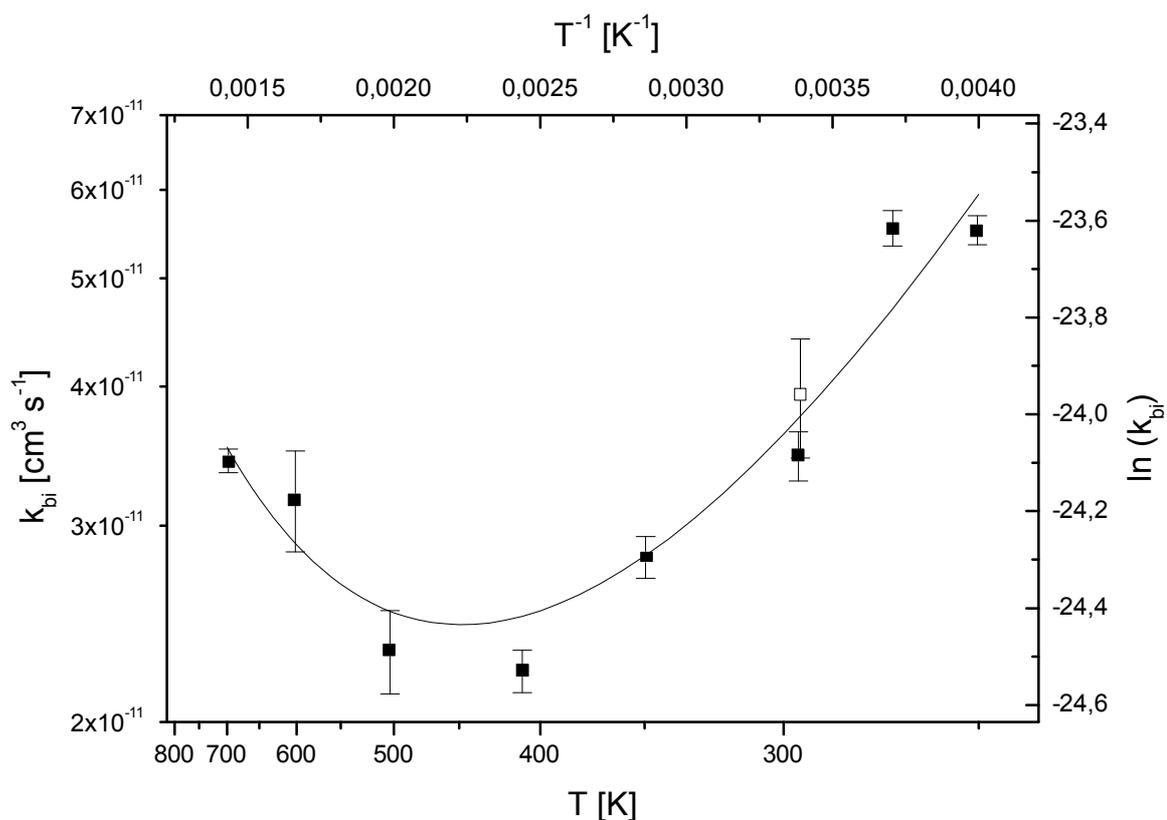


Abb. 12: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-isopropoxymethan (■: diese Arbeit mit gewichteten Mittelwerten und Fehler nach der Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall; —: 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung; □: Thüner et al. [17]).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist nicht durch die einfache Arrhenius-Gleichung zu beschreiben. Im Bereich von 400 bis 500 K erhält man die kleinsten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Sowohl bei tieferen als auch bei höheren Temperaturen ist zu erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einen höheren Wert annehmen.

Besonders bei sehr großen Temperaturbereichen stellt man fest, daß der präexponentielle Faktor A temperaturabhängig ist [37]. Dieses Verhalten beobachtet man z.B. bei der Reaktion von OH-Radikalen mit CH_4 [38] oder bei der Reaktion von OH-Radikalen mit H_2 [39], wenn man einen sehr großen Temperaturbereich beschreiben

möchte. Mit Hilfe der 3-Parameter-Arrhenius-Gleichung, Gl. 9, wird der präexponentielle Faktor A temperaturabhängig beschrieben. In dieser Gleichung wird noch ein dritter zusätzlicher Parameter eingeführt, der Krümmungsparameter n, der die Krümmung der Arrhenius-Auftragung wiedergibt [37].

$$\text{Gl. 9: } k(T) = A \cdot \left(\frac{T}{298 \text{ K}} \right)^n \cdot e^{-\frac{E_0}{R \cdot T}}$$

E_0 ist die Schwellenenergie und ist ein Maß für die Mindestenergie bei der kinetischen Stoßtheorie für eine erfolgreiche Reaktion. Wendet man die 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung auf die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten an, so erhält man folgende Gleichung:

$$k_{\text{OH+DIPM}}(T) = (6,2 \pm 8,5) \cdot 10^{-14} \cdot (T/298 \text{ K})^{4,3 \pm 1,0} \cdot \exp[(1905 \pm 390) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Diese 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung ist zusammen mit den gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der Arrhenius-Auftragung (Abb. 12) abgebildet.

Die Temperaturabhängigkeit ist im untersuchten Temperaturbereich nicht sehr groß. Der Unterschied zwischen der kleinsten und der größten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt nur den Faktor 2.

5.2.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten

Mit Hilfe einer 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung können die gemessenen Daten sehr gut beschrieben werden. Die gekrümmte Arrhenius-Anpassung deutet darauf hin, daß ein Wechsel im Reaktionsmechanismus stattfindet. Die Schwellenenergie, die man aus der 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung bestimmen kann, liegt bei $(15,8 \pm 3,2) \text{ kJ/mol}$. Dies ist eine relativ kleine Energiebarriere.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von DiPM mit OH-Radikalen ist von Thüner et al. [17] nach der Relativmethode bei Raumtemperatur und bei 1 bar Gesamtdruck gemessen worden. Der dort ermittelte Wert ist auch in der Tab. 7 aufgelistet und der Abb. 12 dargestellt. Der gemessene Wert bei Raumtemperatur stimmt mit dem von Thüner et al. [17] ermittelten Wert innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung kann die experimentell ermittelten Werte innerhalb von $\pm 20\%$ gut wiedergeben.

Da alle untersuchten Reaktionen ein sehr ähnliches Arrhenius-Verhalten zeigen, erfolgt eine ausführliche und vergleichende Diskussion insgesamt im Kapitel 5.6.

5.3 Die Reaktion OH + DnBM

5.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Für die Untersuchung der Reaktion von OH-Radikalen mit DnBM ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 8 verschiedenen Temperaturen gemessen worden (Kapitel 8.2.1). Die gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 260 bis 706 K sind in der Tab. 8 aufgelistet und in der Abb. 13 graphisch aufgetragen.

Tab. 8: Übersicht aller gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-n-butoxymethan bei 400 Torr Gesamtdruck im Vergleich mit Literaturdaten. (Fehler: nach Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall).

Temperatur [K]	$k_{bi,gew} [10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	Literatur
260	$49,5 \pm 2,7$	diese Arbeit
270	$45,6 \pm 1,7$	diese Arbeit
280	$40,6 \pm 3,0$	diese Arbeit
297	$33,9 \pm 4,6$	diese Arbeit
298	$34,7 \pm 4,2$	[17], RM
416	$25,7 \pm 3,0$	diese Arbeit
500	$25,8 \pm 1,4$	diese Arbeit
598	$29,4 \pm 6,2$	diese Arbeit
706	$33,1 \pm 6,9$	diese Arbeit

RM= Relativmethode (Badgas: Luft, Gesamtdruck: 760 Torr)

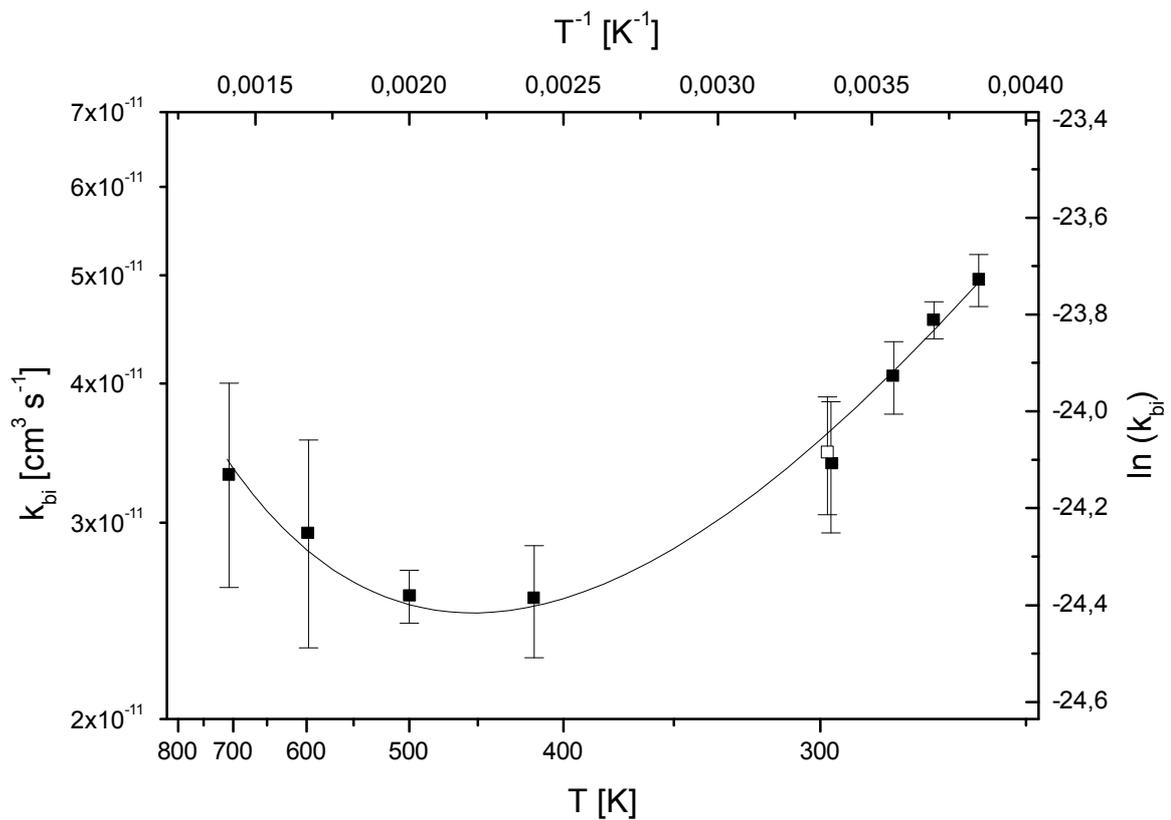


Abb. 13: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-n-butoxymethan (■: diese Arbeit mit gewichteten Mittelwerten und Fehler nach der Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall; —: 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung; □: Thüner et al. [17]).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist nicht durch die einfache Arrhenius-Gleichung zu beschreiben. Im Bereich von 400 bis 500 K erhält man die kleinsten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Sowohl bei tieferen als auch bei höheren Temperaturen ist zu erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einen höheren Wert annehmen. Insgesamt ist die Temperaturabhängigkeit wie beim bereits besprochenen DiPM nicht sehr groß. Der Unterschied zwischen der kleinsten und der größten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt auch hier den Faktor 2. Mit Hilfe der 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung können die gemessenen Daten sehr gut angepaßt werden. Als Ergebnis erhält man folgende Gleichung:

$$k_{\text{OH}+\text{DnBM}}(T) = (3,9 \pm 2,8) \cdot 10^{-13} \cdot (T/298 \text{ K})^{2,6 \pm 0,5} \cdot \exp[(1379 \pm 104) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

5.3.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten

Die gekrümmte Arrhenius-Anpassung deutet, wie bei der Reaktion von DiPM mit OH-Radikalen, darauf hin, daß ein Wechsel im Reaktionsmechanismus stattfindet. Die Schwellenenergie, die man aus der 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung bestimmen kann, liegt bei $(13,7 \pm 1,2)$ kJ/mol. Diese Größe ist mit der bereits berechneten Schwellenenergie für die Reaktion von OH-Radikalen mit DiPM vergleichbar.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit DnBM ist von Thüner et al. [17] nach der Relativmethode bei Raumtemperatur gemessen worden. Weitere Messungen sind bislang nicht bekannt. In der Abb. 13 sind die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit und von Thüner et al. [17] graphisch in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen.

Der gemessene Wert bei Raumtemperatur stimmt sehr gut mit dem Wert von Thüner et al. [17] überein. Bei den hohen Temperaturen erkennt man, daß die gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einen etwas größeren Fehler haben. Dies liegt daran, daß die Einzelwerte eine größere Streuung besitzen. Eine ausführliche und vergleichende Diskussion erfolgt in Kapitel 5.6, da alle untersuchten Reaktionen ein sehr ähnliches Arrhenius-Verhalten zeigen.

5.4 Die Reaktion OH + DsBM

5.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Für die Untersuchung der Reaktion von OH-Radikalen mit DsBM ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 7 verschiedenen Temperaturen gemessen worden (Kapitel 8.2.1). Die gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 260 bis 700 K sind in der Tab. 9 aufgelistet und in der Abb. 14 graphisch aufgetragen.

Tab. 9: Übersicht aller gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-sec-butoxymethan bei 400 Torr Gesamtdruck im Vergleich mit Literaturdaten. (Fehler: nach Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall).

Temp [K]	$k_{bi,gew} [10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	Literatur
261	$55,0 \pm 1,7$	diese Arbeit
270	$48,5 \pm 1,5$	diese Arbeit
295	$41,7 \pm 1,4$	diese Arbeit
299	$46,8 \pm 0,5$	[17], RM
401	$28,2 \pm 2,4$	diese Arbeit
501	$21,5 \pm 3,8$	diese Arbeit
602	$25,6 \pm 2,2$	diese Arbeit
700	$27,0 \pm 4,3$	diese Arbeit

RM= Relativmethode (Badgas: Luft, Gesamtdruck: 760 Torr)

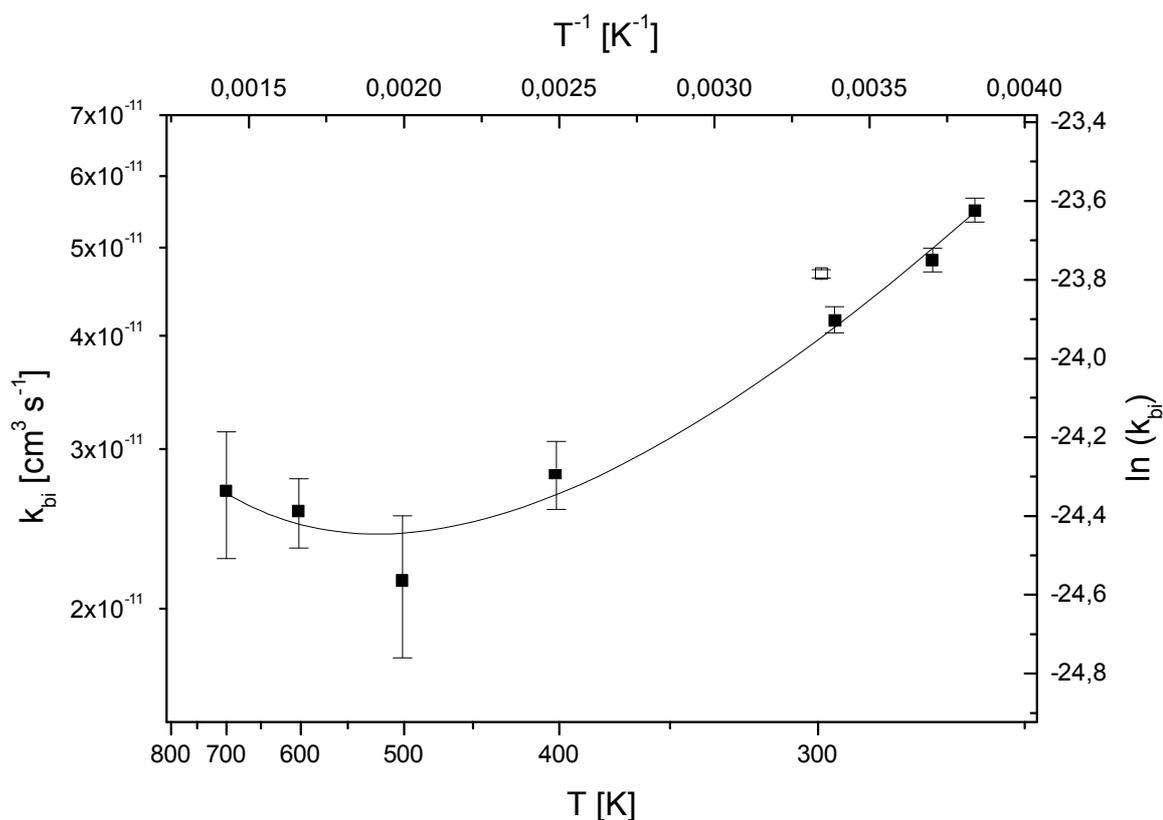


Abb. 14: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Di-sec-butoxymethan (■: diese Arbeit mit gewichteten Mittelwerten und Fehler nach der Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall; —: 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung; □: Thüner et al. [17]).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist nicht durch die einfache Arrhenius-Gleichung zu beschreiben. Bei 500 K erhält man die kleinste Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Insgesamt ist die Temperaturabhängigkeit wie bei den bereits besprochenen Dialkoxymethanen nicht sehr groß. Der Unterschied zwischen der kleinsten und der größten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt auch hier den Faktor 2. Mit Hilfe der 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung können die gemessenen Daten gut angepaßt werden. Als Ergebnis erhält man folgende Gleichung:

$$k_{\text{OH}+\text{DsBM}}(T) = (1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-13} \cdot (T/298 \text{ K})^{3,6 \pm 0,4} \cdot \exp[(1650 \pm 141) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

5.4.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten

Die gekrümmte Arrhenius-Anpassung deutet wieder darauf hin, daß ein Wechsel im Reaktionsmechanismus stattfindet. Die Schwellenenergie, die man aus der 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung bestimmen kann, liegt bei $11,5 \pm 0,9$ kJ/mol. Diese Größe ist mit der bereits berechneten Schwellenenergie für die Reaktion von OH-Radikalen mit offenkettigen Dialkoxymethanen vergleichbar.

Die Reaktion von OH-Radikalen mit DsBM ist von Thüner et al. [17] nach der Relativmethode bei Raumtemperatur gemessen worden. Der gemessene Wert bei Raumtemperatur weicht nur um 11% von dem von Thüner et al. gemessenen ab, liegt aber außerhalb der Fehlergrenzen. Der angegebene Fehler von Thüner et al. von nur 1% des Meßwertes ist ungewöhnlich klein. Dies liegt nach eigenem Bekunden der Autoren offenbar daran, daß dieser nur die statistischen Fehler einer kleinen Datenmenge beinhaltet [40]. Eine ausführliche und vergleichende Diskussion erfolgt in Kapitel 5.6, da, wie bereits erwähnt, alle untersuchten Reaktionen ein sehr ähnliches Arrhenius-Verhalten zeigen.

5.5 Die Reaktion OH + 1,3-Dioxolan

5.5.1 Experimentelle Ergebnisse

Für die Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei insgesamt 8 verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. Die gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im untersuchten Temperaturbereich von 250 bis 550 K sind in der Tab. 10 aufgelistet und in der Abb. 15 graphisch aufgetragen.

Tab. 10: Übersicht aller gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan bei 400 Torr Gesamtdruck im Vergleich mit Literaturdaten. (Fehler: nach Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall).

Temp [K]	$k_{\text{bi,gew}} [10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	Literatur
250	$7,9 \pm 0,4$	diese Arbeit
270	$7,9 \pm 0,1$	diese Arbeit
280	$8,7 \pm 0,3$	diese Arbeit
295	$8,8 \pm 0,9$	[18], PR-LIF
296	$7,9 \pm 0,4$	diese Arbeit
300	$10,4 \pm 1,6$	[18], RM
350	$7,8 \pm 0,1$	diese Arbeit
400	$7,7 \pm 0,3$	diese Arbeit
498	$8,7 \pm 0,4$	diese Arbeit
550	$9,5 \pm 0,3$	diese Arbeit

PR-LIF=gepulste Radiolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz (Badgas: Ar, Gesamtdruck: 760 Torr); RM=Relativmethode (Badgas: synthetische Luft, Gesamtdruck: 760 Torr)

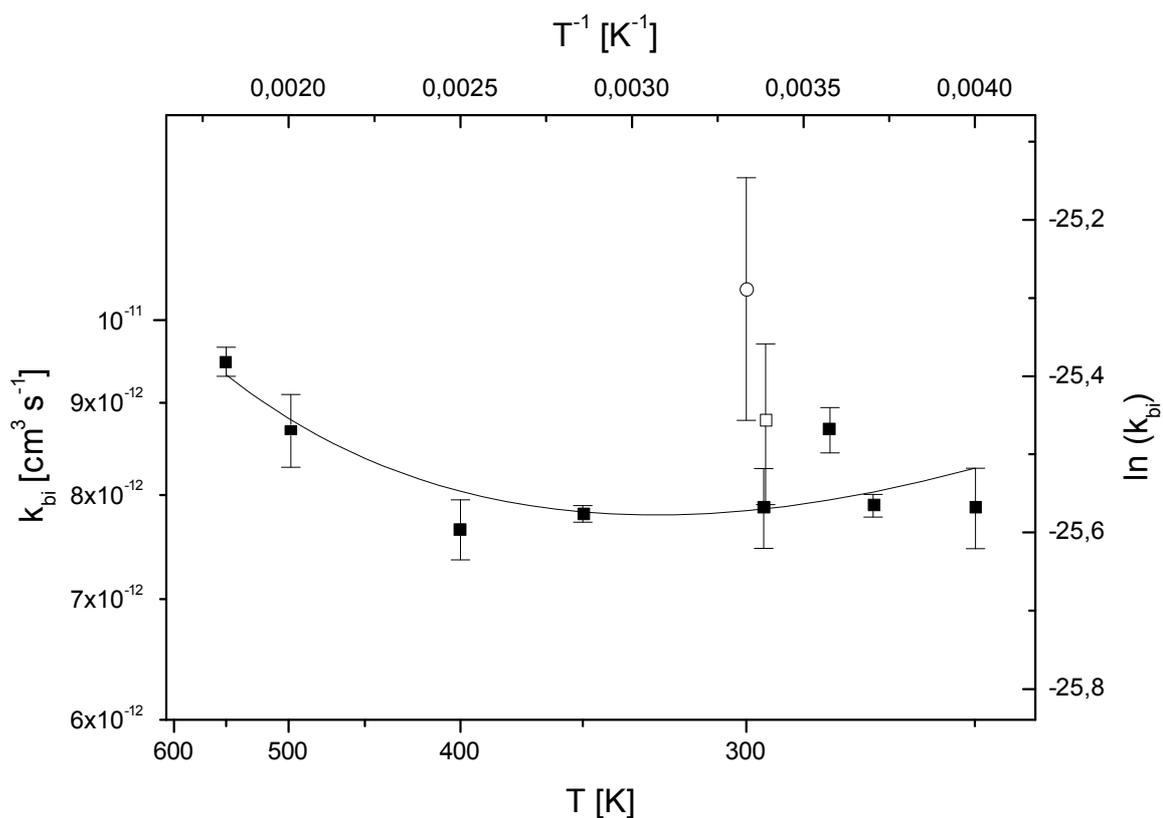


Abb. 15: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan (■: diese Arbeit mit gewichteten Mittelwerten und Fehler nach der Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall; —: 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung; □: Sauer et al. [18] PR-LIF; ○: Sauer et al. [18] RM).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist nur sehr schwach temperaturabhängig. Der leichte, aber trotzdem eindeutig erkennbare Anstieg bei hohen Temperaturen kann mit Hilfe der 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung angepaßt werden. Als Ergebnis erhält man folgende Gleichung:

$$k_{\text{OH}+1,3\text{-Dioxolan}}(T) = (1,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-12} \cdot (T/298 \text{ K})^{1,6 \pm 0,7} \cdot \exp[(505 \pm 238) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Da die Temperaturabhängigkeit nur sehr schwach ist, kann man auch einen Mittelwert über den gesamten Temperaturbereich angeben. Dies ist in der Abb. 16

graphisch dargestellt. Die gemittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt dann $k=(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Fehler: 2σ).

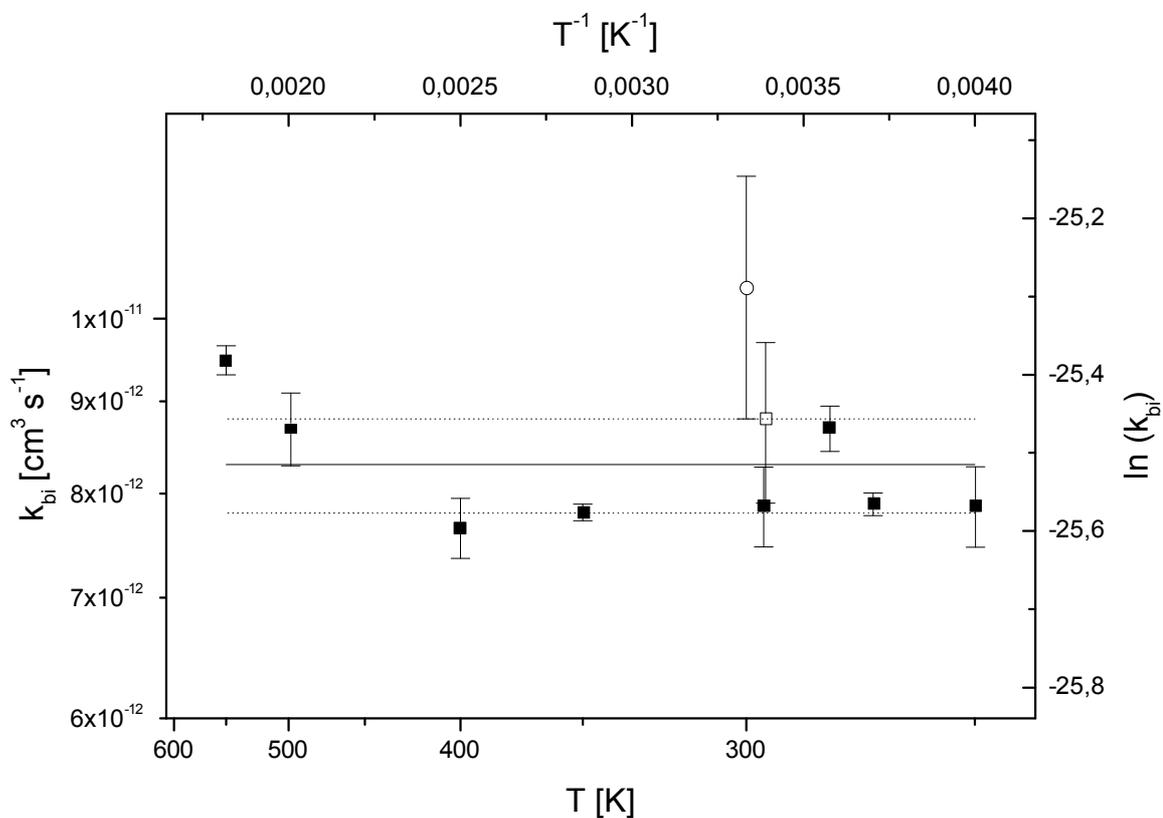


Abb. 16: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan (■: diese Arbeit mit gewichteten Mittelwerten und Fehler nach der Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall; —: Mittelwert über alle Temperaturen; Fehler des Mittelwertes (2σ); □: Sauer et al. [18] PR-LIF; ○: Sauer et al. [18] RM).

5.5.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten

Wie in der Abb. 15 zu erkennen ist, konnte beim zyklischen Dialkoxymethan 1,3-Dioxolan im Gegensatz zu den offenkettigen Dialkoxymethanen bei tiefen Temperaturen kein eindeutiger Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante festgestellt werden. Auch der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu höheren Temperaturen hin ist nur sehr schwach ausgeprägt. Die Schwellenenergie, die man

aus der 3-Parameter-Arrhenius-Anpassung bestimmen kann, liegt bei $4,2 \pm 2,0$ kJ/mol. Diese Größe ist um den Faktor 3 bis 4 kleiner als die berechnete Schwellenenergie der Reaktion offenkettiger Dialkoxymethane mit OH-Radikalen.

Die Krümmung in der Arrhenius-Auftragung ist nur sehr schwach, daher ist es auch erlaubt, eine temperaturunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante anzugeben. Lediglich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 550 K liegt nicht innerhalb des Mittelwertes, wenn man den Fehler des Mittelwertes und den der Einzelmessungen berücksichtigt.

Die Reaktion von 1,3-Dioxolan mit OH-Radikalen haben Sauer et al. [18] sowohl nach der Absolutmethode (PR-LIF) als auch nach der Relativmethode gemessen. Die nach der Relativmethode ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante liegt um 24% höher als die in dieser Arbeit ermittelten Konstante. Diese Abweichung kann aufgrund der unterschiedlichen Methoden und systembedingten Fehlern erklärt werden. Die Ergebnisse nach der Absolutmethode und dieser Arbeit liegen bei Raumtemperatur innerhalb ihrer Fehlergrenzen. Die von Sauer et al. [18] gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten liegen beide innerhalb der gemittelt errechneten temperaturunabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, wenn der Fehler des Mittelwertes berücksichtigt wird.

1,3-Dioxolan zeigt im Gegensatz zu den offenkettigen Dialkoxymethanen bei tiefen Temperaturen keine ansteigende Geschwindigkeitskonstante. Die ausführliche Diskussion erfolgt im folgenden Kapitel 5.6.

5.6 Vergleich der Ergebnisse mit Reaktionen anderer Acetale

In der Tab. 11 sind die gemessenen und die in der Literatur bereits bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Substanzen, die mindestens eine O-CH₂-O-Gruppe enthalten, aufgelistet. Zusätzlich wurden alle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer Reaktion zusammengefaßt (gewichteter Mittelwert mit Fehler nach Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall).

Tab. 11: Übersicht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Reaktanden mit einer R-O-CH₂-O-R'-Gruppe (aus Tab. 2, Tab. 3 und den eigenen experimentellen Daten von Kapitel 5.2 bis 5.5). Die Fehler der gewichteten Mittelwerte wurden nach der Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall berechnet.

	k_{298K} [10⁻¹² cm³ s⁻¹]	Methode	Literatur
Dimethoxymethan (DMM)	4,9 ± 0,2	RM	[17]
	5,3 ± 0,5	RM	[2]
	4,6 ± 1,6	PR-UV	[2]
	4,9 ± 0,8	RM	[13]
	4,6 ± 0,1	PLP-LIF	[13]
	4,7 ± 0,3	gewichteter Mittelwert	
Diethoxymethan (DEM)	18,4 ± 1,8	RM	[17]
	20,4 ± 1,4	RM	[13]
	20,6 ± 0,1	PLP-LIF	[13]
	16,8 ± 1,6	FP-RF	[14]
	20,6 ± 2,6	gewichteter Mittelwert	
Di- <i>n</i> -propoxymethan (DnPM)	26,3 ± 4,9	RM	[17]
Di- <i>iso</i> -propoxymethan (DiPM)	39,3 ± 4,8	RM	[17]
	34,6 ± 1,8	ELP-LIF	diese Arbeit
	35,2 ± 1,7	gewichteter Mittelwert	
Di- <i>n</i> -butoxymethan (DnBM)	34,7 ± 4,2	RM	[17]
	33,9 ± 4,6	ELP-LIF	diese Arbeit
	34,3 ± 0,3	gewichteter Mittelwert	
Di- <i>iso</i> -butoxymethan (DiBM)	36,8 ± 5,7	RM	[17]
Di- <i>sec</i> -butoxymethan (DsBM)	46,8 ± 0,5	RM	[17]
	41,7 ± 1,4	ELP-LIF	diese Arbeit
	46,2 ± 1,8	gewichteter Mittelwert	
1,3-Dioxolan	8,8 ± 0,9	PR-LIF	[18]
	10,4 ± 1,6	RM	[18]
	7,9 ± 0,4	ELP-LIF	diese Arbeit
	8,2 ± 4,6	gewichteter Mittelwert	
1,3-Dioxan	9,2 ± 0,4	FP-RF	[15]
1,3,5-Trioxan	6,0 ± 1,0	RM	[19]
	6,3 (berechnet)	PLP-LIF	[16]
	6,2 ± 0,1	einfacher Mittelwert	
4-Methyl-1,3-dioxan	11,3 ± 0,6	FP-RF	[15]

RM=Relativmethode; PR-UV=gepulste Radiolyse/ UV-Absorption; PLP-LIF=gepulste Laser-Photolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz; FP-RF=Blitzphotolyse/ Resonanzfluoreszenz; ELP-LIF=Excimer-Laser-Photolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz; PR-LIF=gepulste Radiolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz.

Die Dialkoxymethane und Ether reagieren generell verhältnismäßig schnell mit OH-Radikalen im Vergleich mit analogen Alkoholen und wesentlich schneller als die Alkane. In der Tab. 12 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von OH-Radikalen mit Acetalen, Ethern, Alkoholen und Alkanen aufgeführt.

Tab. 12: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Acetalen, Ethern, Alkoholen und Alkanen. Alle Werte in $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

C-Anzahl in R	k_{OH+Alkane} R-H	k_{OH+Alkohole} R-OH	k_{OH+Ether} R-O-R	k_{OH+Acetale} R-O-CH₂-O-R
1 (R = Methyl)	0,006 [41]	0,9 [42]	2,8 [43]	4,7 ^a
2 (R = Ethyl)	0,25 [41]	3,2 [42]	13,6 [43]	20,6 ^a
3 (R = <i>n</i> -Propyl)	1,12 [41]	5,5 [42]	21,7 [43]	26,3 ^a
4 (R = <i>n</i> -Butyl)	2,44 [41]	7,8 [44]	26,9 [43]	34,3 ^a
Zunahme pro C ^b	0,82	2,30	4,02	4,73

^a aus Tab. 11; ^b durchschnittliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (bei Acetalen und Ethern 2 R vorhanden!)

Wallington et al. [45] und Nelson et al. [44] stellten fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von OH-Radikalen mit symmetrisch linearen Ethern und Alkoholen bis zu einer (Seiten-) Kettenlänge von 5 C-Atomen ungewöhnlich hoch sind. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante verlief ab der Kohlenstoff-Kettenlänge 5 wieder in der gleichen Größenordnung wie die der einfachen Alkane.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit Alkanen beträgt durchschnittlich $0,82 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ mit jeder CH₂-Gruppe (siehe Tab. 12). Bei der Gruppe der Acetale und Ether liegt diese Zunahme beim 5-fachen des Wertes für die Alkane.

Die große Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei kleinen Seitenketten wurde mit einer Fernaktivierung („long range activating effect“) begründet. Der

induktive Effekt der Sauerstoffatome kann allerdings nicht alleine dafür verantwortlich gemacht werden, da dieser mit jeder CH₂-Gruppe deutlich schwächer wird. Daher wurden auch mechanistische Effekte für die Erklärung des Effektes herangezogen. Téton et al. [46] beobachtete eine leichte Temperaturabhängigkeit bei der Reaktion von OH-Radikalen mit Ethern. Bei vielen Ethern konnte eine negative Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, was zu der Annahme führte, daß neben der einfachen H-Abstraktionsreaktion auch eine Abstraktionsreaktion mit einem ungewöhnlich stabilen und damit langlebigen Übergangszustand beteiligt sein könnte. Mögliche Übergangszustände sind in der Abb. 17 für die Reaktion von OH-Radikalen mit Diethylether gezeigt. Bei länger-kettigen Diethern wäre auch ein 7-gliedriger oder höher-gliedriger Übergangszustand möglich. Somit konnten die Autoren die bereits erwähnte Fernaktivierung mechanistisch erklären.

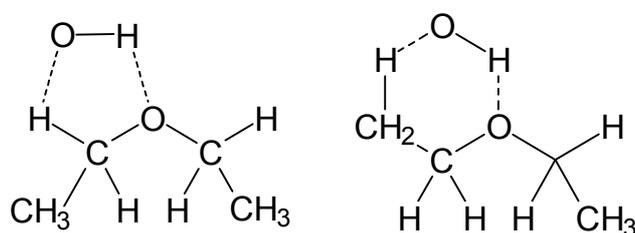


Abb. 17: Postulierte Strukturen für den 5-gliedrigen bzw. 6-gliedrigen Übergangszustand beim OH-Angriff auf Diethylether (als Beispiel für Ether).

Bei den Dialkoxymethanen wurde bislang nur die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH-Radikalen mit DMM und DEM im Temperaturbereich von 230 - 372 K untersucht (Porter et al. [13]). Die Arrhenius-Auftragung ist in der Abb. 18 graphisch dargestellt. Sowohl DMM als auch DEM zeigen im untersuchten Temperaturbereich eine nur schwache Temperaturabhängigkeit. Wie bereits bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen der offenkettigen Dialkoxymethane mit OH-Radikalen, zeigen auch DMM und DEM bei tiefen Temperaturen einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

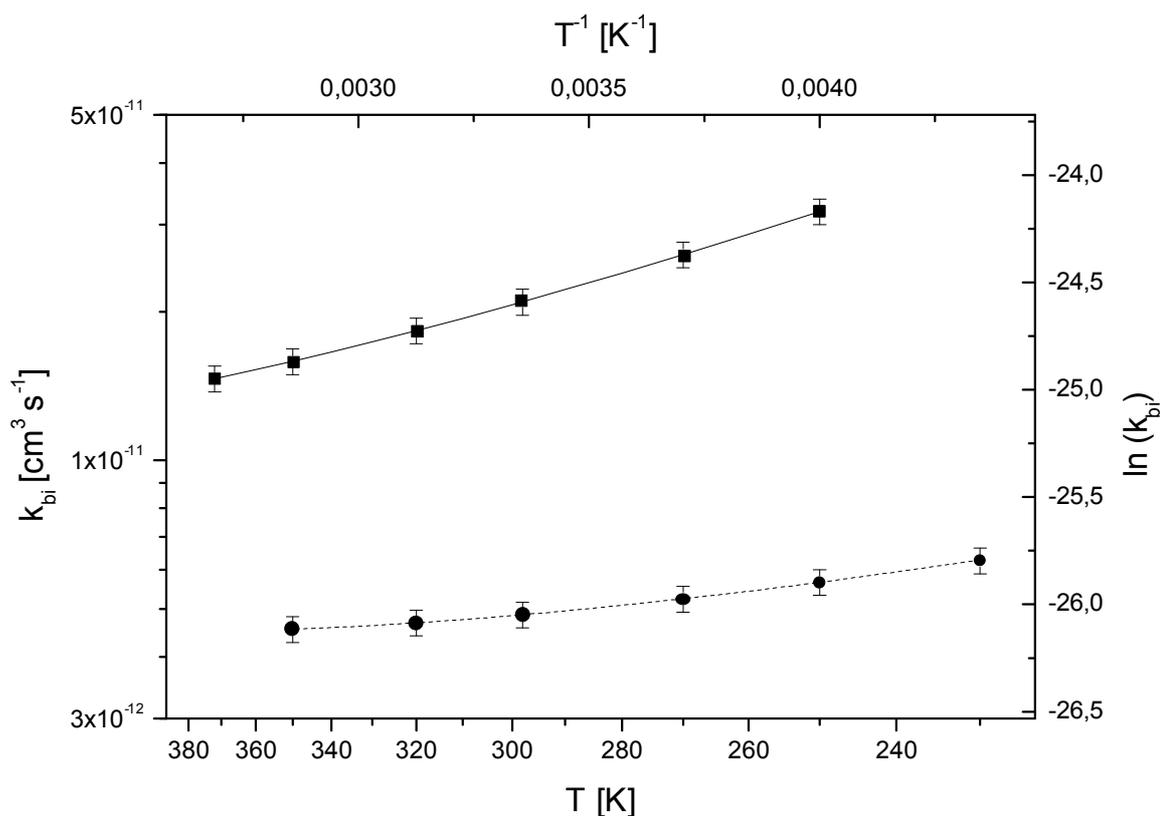


Abb. 18: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit DMM (●: exp. Daten von Porter et al. [13], - - -: Anpassungsfunktion [13]) und DEM (■: exp. Daten von Porter et al. [13], —: Anpassungsfunktion [13]). Fehler: 2 s, geben nur die statistischen Fehler wieder.

Bei hohen Temperaturen zeigen die offenkettigen Dialkoxymethane ab einer Seitenkettenlänge von drei Kohlenstoffatomen eine positive Temperaturabhängigkeit. Das Minimum liegt bei diesen Verbindungen immer zwischen 400 und 500 K. Das deutet darauf hin, daß bei hohen Temperaturen die Reaktion vollständig über eine einfache Abstraktionsreaktion abläuft. Bei tieferen Temperaturen (< 400 K) erfolgt vermutlich ein Wechsel im Reaktionsmechanismus. Dabei wird eine Abstraktionsreaktion ablaufen, die über einen stabilisierten Übergangszustand verlaufen. Wie in der Abb. 15 zu sehen ist, konnte beim zyklischen Dialkoxymethan 1,3-Dioxolan im Gegensatz zu den offenkettigen Dialkoxymethanen bei tiefen Temperaturen kein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante festgestellt werden.

Die Krümmung der Arrhenius-Auftragungen bei den offenkettigen Dialkoxymethanen ist bereits in der Literatur diskutiert worden. Porter et al. [13] postulierten einen 5-gliedrigen Übergangszustand für den OH-Angriff (Abb. 19). Dabei gibt es zwei verschiedene Übergangszustände: links in der Abb. 19 mit Beteiligung der α -CH₂-Gruppe und rechts mit Beteiligung der zentralen CH₂-Gruppe.

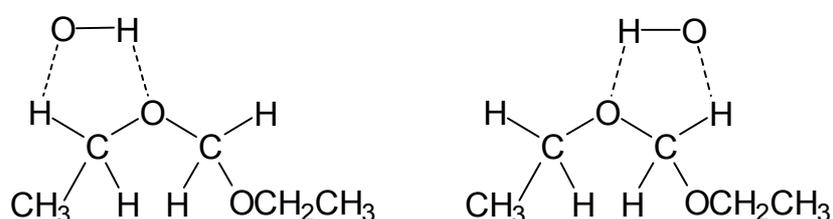


Abb. 19: Postulierte Strukturen nach Porter et al. [13] für den 5-gliedrigen Übergangszustand beim OH-Angriff auf Dialkoxymethane (hier Diethoxymethan).

Die Stabilität einer solchen Struktur würde sich mit sinkender Temperatur erhöhen. Dies würde den Abfall der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei höherer Temperatur erklären. Oberhalb einer bestimmten Temperatur läuft die Reaktion wie eine typische Abstraktionsreaktion.

Die beiden Übergangszustände von Porter et al. [13] können auch die bevorzugten Angriffspositionen des OH-Radikals erklären, nämlich an der zentralen CH₂-Gruppe und an der α -CH₂-Gruppe. Die Übergangszustände können allerdings nicht die fehlende negative Temperaturabhängigkeit beim 1,3-Dioxolan und anderen zyklischen Verbindungen wie 1,3-Dioxan und 1,3,5-Trioxan erklären.

Daher wird in dieser Arbeit ein 6-gliedriger Übergangszustand vorgeschlagen, der die bisherigen Beobachtung gut beschreiben kann und zusätzlich in der Lage ist, das

Fehlen der negativen Temperaturabhängigkeit beim 1,3-Dioxolan zu erklären. Ein möglicher Übergangszustand ist in der Abb. 20 abgebildet.

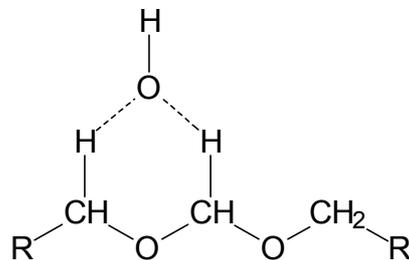


Abb. 20: Mögliche Struktur des 6-gliedrigen Übergangszustands beim OH-Angriff auf die offenkettigen Dialkoxymethane.

Dieser Übergangszustand ist nur bei den offenkettigen Dialkoxymethanen möglich. Beim 1,3-Dioxolan ist dieser Übergangszustand, wie in der Abb. 21 zu sehen, nicht möglich. Der 6-gliedrige Übergangszustand kann sich dabei wegen der relativ starren räumlichen Struktur von 1,3-Dioxolan nicht ausbilden. Die fehlende freie Drehbarkeit der CH₂-Gruppen, die benachbart zum Sauerstoffatom vorliegen, verhindert bzw. erschwert die Ausbildung des postulierten Übergangszustandes. Dies gilt auch für die anderen zyklischen Verbindungen.

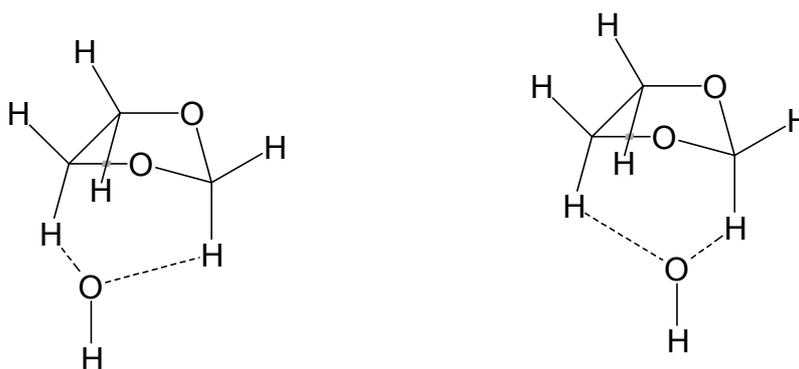


Abb. 21: Mögliche Struktur des 6-gliedrigen Übergangszustands beim OH-Angriff auf 1,3-Dioxolan.

Bei tieferen Temperaturen wird dieser Übergangszustand immer stabiler. Bei hohen Temperaturen hingegen überwiegt die gewöhnliche Abstraktionsreaktion. Die positive Temperaturabhängigkeit wird also von dieser Abstraktionsreaktion bestimmt.

Für gewöhnlich ist der Übergangszustand eines 6-gliedrigen Ringes stabiler als der eines 5-gliedrigen. Daher spricht auch die Ringstabilität eher für die Bildung eines 6-gliedrigen Übergangszustandes.

Folgerung:

Die leicht negative Temperaturabhängigkeit bei den offenkettigen Dialkoxymethanen bei tiefen Temperaturen kann nur damit erklärt werden, daß neben der einfachen Abstraktionsreaktion auch eine Abstraktionsreaktion über einem stabilen aktivierten Komplex stattfindet.

Dieser Reaktionspfad ist bei tiefen Temperaturen dominierend. Bei höheren Temperaturen ist die einfache Abstraktionsreaktion dominierend (positive Temperaturabhängigkeit). Beim 1,3-Dioxolan konnte bei tiefen Temperaturen kein deutlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beobachtet werden.

Ein postulierter 6-gliedriger Übergangszustand kann die beobachteten Temperaturabhängigkeiten und die bevorzugten OH-Angriffspositionen richtig wiedergeben.

5.7 SAR-Berechnungen

Die SAR („Structure Activity Relationship“)-Methode ist eine Methode, die ermöglicht, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten theoretisch zu berechnen. Sie wird im folgenden Kapitel genauer erläutert.

5.7.1 Die Methode von Kwok und Atkinson

Atkinson [47], [48] und später Kwok und Atkinson [49] entwickelten eine Methode, mit deren Hilfe die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit organischen Substanzen berechnet werden kann. Dazu haben Kwok und Atkinson die bereits aus der Literatur bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von ca. 500 organischen Substanzen analysiert und die sogenannte SAR-Methode entwickelt. Die SAR-Methode hat folgenden Ansatz: die Reaktion von OH-Radikalen mit organischen Substanzen kann über vier verschiedene Reaktionspfade verlaufen: H-Atomabstraktion, OH-Radikaladdition an C-C-Mehrfachbindungen, OH-Radikaladdition an aromatischen Ringen und OH-Radikalwechselwirkung mit N-, S- oder P-Atomen. Man geht davon aus, daß diese vier Reaktionspfade parallel ablaufen können und daß die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante immer additiv aus den vier Reaktionspfaden bestimmt werden kann.

Um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den H-Atomabstraktionskanal bestimmen zu können, werden Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{prim} , k_{sec} und k_{tert} bestimmt, die entsprechend den $-\text{CH}_2\text{X}$ -, $-\text{CHXY}$ - und $-\text{CXYZ}$ -Gruppen zugeordnet werden. Die Substituenten X, Y und Z werden mit Substituentenfaktoren $F(\text{X})$, $F(\text{Y})$ und $F(\text{Z})$ berücksichtigt:

$$k(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} \cdot F(\text{X})$$

$$k(\text{CH}_2\text{-X-Y}) = k_{\text{sec}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y})$$

$$k(\text{CH-X-Y-Z}) = k_{\text{tert}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \cdot F(\text{Z})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist dann die Summe aller Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Sowohl die Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten als auch die Substituentenfaktoren sind empirisch aus den Literaturwerten ermittelt worden. Die temperaturabhängigen Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{prim} , k_{sec} und k_{tert} lassen sich mittels zweier Konstanten C und D aus der Beziehung $k = C \cdot T^2 \cdot \exp(-D/T)$ für jede Temperatur berechnen [49]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für 298 K sind in der Tab. 13 aufgelistet.

Tab. 13: Temperaturabhängige Parameter für die Bestimmung der Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k .

Gruppe	C [$10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	D [K]	k (298 K) [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
k_{prim} : -CH ₃ -	4,49	320	0,136
k_{sec} : -CH ₂ -	4,5	-253	0,934
k_{tert} : -CH-	2,12	-696	1,94

Die untersuchten Reaktionen zwischen OH-Radikalen und den Dialkoxymethanen verlaufen nur über die H-Abstraktion. Die Substituentenfaktoren $F(X)_{298\text{K}}$, die für die Berechnung der untersuchten Dialkoxymethane eine Rolle spielen, sind in der Tab. 14 aufgelistet.

Tab. 14: Substituentenfaktoren $F(X)$ bei 298 K nach Kwok und Atkinson [49].

X	F(X) bei 298K
-CH ₃	1
-CH ₂	1,23
-CH	1,23
-OR (R=alkyl)	8,4
5-gliedriger Ring	0,64

Nach Atkinson [48] kann man mit der Beziehung $F(X)=\exp(E_x/T)$ auch bei den Substituentenfaktoren die Temperaturabhängigkeit berücksichtigen.

Da Kwok und Atkinson nur die Substituentenfaktoren bei 298 K bestimmt und aufgelistet haben, kann man mit folgender Beziehung für jede beliebige Temperatur den Substituentenfaktor bestimmen:

$$\text{Gl. 10: } F_T(X) = \exp (\ln (F_{298K}(X) \cdot 298 \text{ K} / T))$$

Diese Vorgehensweise von Atkinson ist mit Fehlern behaftet, da für alle Substituentenfaktoren nur eine einzige einfach exponentielle Temperaturabhängigkeit angenommen wird. Die einfache Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für neue Substanzen stand aber bei der Entwicklung dieser Methode an vorderster Stelle. Ein sehr kompliziertes Modell, daß für jeden einzelnen Substituenten eine andere Temperaturabhängigkeit zugrunde legen würde, wäre viel zu wenig handhabbar.

Diese SAR-Methode funktioniert meist gut bei der Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit monosubstituierten, organischen Substanzen. Kwok und Atkinson geben eine relative Abweichung von maximal -50% bis +100%, da nur ca. 10% der in die Untersuchung einbezogenen Substanzen eine noch größere Abweichung zu den experimentellen Daten hatten.

Einige Substanzen, wie die Dialkoxymethane, zeigen eine viel schlechtere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Wie in der Tab. 15 zu sehen, beträgt die relative Abweichung der nach der ursprünglichen SAR-Methode ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den experimentellen Werten bei den Dialkoxymethanen zwischen +140% und +3100%.

Kwok und Atkinson [49] schlugen daher vor, bei der Berechnung der zentralen O-CH₂-O-Gruppen bei den Dialkoxymethanen einen F(-OR)-Faktor zu vernachlässigen. Diese Rechenmethode soll dazu dienen, rechnerisch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Dialkoxymethanen innerhalb kleiner Abweichungen zu den experimentell ermittelten Konstanten zu bestimmen. Dieser neue Vorschlag von Kwok und Atkinson, im weiteren als SAR* bezeichnet, weicht von der üblichen SAR-Berechnungsmethode ab. Da die SAR-Berechnungen letztlich aber nur Rechenmodelle sind, ist dieser neue Vorschlag von Kwok und Atkinson als das zur Zeit gültige anzusehen, andererseits wird z.T. in der späteren Literatur dieser Vorschlag ignoriert [13]. Im Vergleich zu den nach der ursprünglichen SAR-Methode ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen die nach dieser erweiterten Methode berechneten Geschwindigkeitskonstanten auch tatsächlich näher an den experimentell ermittelten (siehe Tab. 15). Trotzdem weicht DMM, der einfachste Vertreter der Dialkoxymethane, und 1,3-Dioxolan um ca. +120%, 1,3-Dioxan um +211% und 1,3,5-Trioxan und 4-Methyl-1,3-dioxan sogar um fast +300% ab.

Tab. 15: Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Substanzen, die mindestens eine O-CH₂-O-Gruppe haben bei 298 K (aus der Tab. 11). Zusätzlich sind SAR-Berechnungen nach verschiedenen Berechnungsmethoden aufgeführt: SAR nach der ursprünglichen Kwok und Atkinson-Methode [49]; SAR* nach einem Vorschlag von Kwok und Atkinson (zur Zeit gültige SAR) [49] und SAR** nach einer erweiterten Methode dieser Arbeit, die weiter unten erläutert wird. In Klammern sind die relativen Abweichungen zu den experimentellen Werten angegeben.

	$k_{\text{experimentell}}$ [10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹]	k_{SAR} [10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹]	k_{SAR^*} [10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹]	$k_{\text{SAR}^{**}}$ [10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹]
DMM	4,7 ± 0,3	68,2 (+1357 %)	10,1 (+116 %)	4,1 (-12 %)
DEM	20,6 ± 2,6	81,9 (+298 %)	23,9 (+16 %)	17,8 (-13 %)
DnPM	26,3 ± 4,9	87,8 (+234 %)	29,8 (+13 %)	23,7 (-10 %)
DiPM	35,2 ± 1,7	99,3 (+182 %)	41,2 (+17 %)	35,1 (0 %)
DnBM	34,3 ± 0,3	90,7 (+164 %)	32,6 (-5 %)	26,5 (-23 %)
DiBM	36,8 ± 5,7	90,7 (+146 %)	32,6 (-11 %)	26,5 (-28 %)
DsBM	46,2 ± 1,8	109,1 (+136 %)	51,0 (+10 %)	45,0 (-3 %)
1,3-Dioxolan	8,2 ± 4,6	54,5 (+567 %)	17,4 (+113 %)	13,5 (+65 %)
1,3-Dioxan	9,2 ± 0,4	86,6 (+841 %)	28,6 (+211 %)	22,5 (+145 %)
1,3,5-Trioxan	6,2 ± 0,1	197,7 (+3115 %)	23,5 (+282 %)	5,3 (-14 %)
4-Methyl-1,3-dioxan	11,3 ± 0,6	97,1 (+759 %)	39,0 (+245 %)	32,9 (+191 %)

5.7.2 Der eigene Ansatz: Die SAR**-Methode

Um die nach der SAR*-Methode schlechten Übereinstimmung zu korrigieren, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die SAR-Methode weiterentwickelt, so daß nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktionen gut beschrieben werden können, sondern auch die bereits in der Literatur beschriebenen Reaktionen von OH-Radikalen mit Substanzen, die eine R-O-CH₂-O-R-Gruppe enthalten. Die neue SAR-Methode wird im folgenden als SAR** bezeichnet.

Die Idee, die der erweiterten SAR**-Methode zugrunde liegt, basiert darauf, daß Dialkoxymethane ein spezielles Strukturelement besitzen, nämlich die O-CH₂-O-Gruppe. Der Angriff an dieser CH₂-Gruppe könnte in der SAR-Methode überschätzt sein. Diese Vermutung wird im folgenden mit Literaturdaten belegt.

Für einige Dialkoxymethane gibt es Produktstudien aus der Reaktion von Dialkoxymethanen mit OH-Radikalen (Literaturzitate siehe Tab. 16). Aus den Produktstudien lassen sich Rückschlüsse über die Verzweigungsverhältnisse der verschiedenen H-Abstraktionsreaktionen ziehen.

Beim Dimethoxymethan z.B. wird beim CH₃-Seitenketten-Angriff das Methoxymethylformiat (MMF) und beim Angriff an der O-CH₂-O-Gruppe Dimethylcarbonat (DMC) und Methylformiat (MF) gebildet (siehe Kapitel 3.2.1). Aus den experimentell ermittelten Ausbeuten und einer chemischen Modellierung kann man die Verzweigungsverhältnisse des OH-Angriffs angeben. In der Tab. 16 ist der Anteil des OH-Angriffs auf die zentrale CH₂-Gruppe der O-CH₂-O-Gruppe gegenüber der Gesamtreaktion für verschiedene Dialkoxymethane angegeben.

Tab. 16: OH-initiiertes Abbau von Dialkoxymethanen bei 298 K. Vergleich des experimentell ermittelten und nach der SAR* bzw. SAR**-Methode berechneten Anteils des OH-Angriffs auf die zentrale CH₂-Gruppe der O-CH₂-O-Gruppe gegenüber der Gesamtreaktion.

Substanz	Experimentelle Daten	Literatur	SAR*	SAR**
	[%]		[%]	[%]
Dimethoxymethan	32, 24	[22], [2]	77	44
Diethoxymethan	8 ± 4, 7 ± 1	[24], [25]	33	10
Di- <i>n</i> -propoxymethan	≤ 8	[50]	26	7
Di- <i>n</i> -butoxymethan	12	[51]	24	7
Di- <i>iso</i> -propoxymethan	16 ± 8 ^a	[24]	19	5

^a Wert wurde von [24] abgeschätzt.

Die SAR*-Methode sagt einen hohen OH-Angriff auf die zentrale Acetalgruppe voraus. Tatsächlich aber findet man einen wesentlich geringeren OH-Angriff auf die zentrale CH₂-Gruppe in Bezug auf die Gesamtreaktion. So wird für Dimethoxymethan nach der SAR*-Methode ein OH-Angriff von 77% an die zentrale O-CH₂-O-Gruppe und zu 23% an den endständigen CH₃-Gruppen vorausgesagt. Aus den Produktstudien der Reaktion von OH-Radikalen mit Dimethoxymethan findet man aber ein genau entgegengesetztes Verhältnis [22], [2]. Experimentell findet also der OH-Angriff hauptsächlich an den endständigen CH₃-Gruppen statt. Auch bei den höheren Dialkoxymethanen wird der berechnete Anteil des OH-Angriffs auf die zentrale CH₂-Gruppe der O-CH₂-O-Gruppe gegenüber der Gesamtreaktion deutlich zu hoch vorausgesagt. Für die Entwicklung der erweiterten SAR**-Methode ist dieses Erkenntnis von großer Bedeutung. Die SAR*-Methode postuliert für die Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Acetalgruppe einen viel zu großen Wert.

Ein weiteres Problem der SAR*-Methode ist, daß wenn der F(OR)-Faktor aufgrund der neuen OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Dialkoxymethane verändert werden würde, auch die OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einfachen

Ether verändert werden. Man kann also nicht gleichzeitig einen möglichst keinen Wert für $F(OR)$ bestimmen, damit die Acetale richtig beschrieben werden, denn dann sind die Berechnungen für die einfachen Ether auch verändert. Während Kwok und Atkinson nur monosubstituierte Substituentenfaktoren benutzen, soll die erweiterte SAR**-Methode einen doppelsubstituierten Substituentenfaktor besitzen. Dieser neue Faktor $F(OR,OR)$ berücksichtigt also gleichzeitig zwei verschiedene Substituenten. Dies soll am Beispiel von Dimethoxymethan DEM ($CH_3-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_3$) verdeutlicht werden: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit DEM wird nach der ursprünglichen SAR-Methode nach Kwok und Atkinson wie folgt berechnet:

$$\text{Gl. 11: } k_{\text{gesamt}} = k_{\text{prim}} \cdot F(CH_2) \cdot 2 + k_{\text{sec}} \cdot F(CH_3) \cdot F(OR) \cdot 2 + k_{\text{sec}} \cdot F(OR) \cdot F(OR).$$

Nach dem erweiterten Vorschlag von Kwok und Atkinson fällt ein $F(OR)$ weg:

$$\text{Gl. 12: } k_{\text{gesamt}} = k_{\text{prim}} \cdot F(CH_2) \cdot 2 + k_{\text{sec}} \cdot F(CH_3) \cdot F(OR) \cdot 2 + k_{\text{sec}} \cdot F(OR).$$

Nach der modifizierten SAR**-Methode dieser Arbeit rechnet man mit einem doppelsubstituierten Substituentenfaktor. Die Gl. 11 sieht dann wie folgt aus:

$$\text{Gl. 13: } k_{\text{gesamt}} = k_{\text{prim}} \cdot F(CH_2) \cdot 2 + k_{\text{sec}} \cdot F(CH_3) \cdot F(OR) \cdot 2 + k_{\text{sec}} \cdot F(OR,OR).$$

Der neue $F(OR,OR)$ -Faktor wird nur dann benutzt, wenn zwei Alkoxyreste an einer CH_2 -Gruppe vorhanden sind. Nur bei solchen Substanzen ergibt sich gegenüber der SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson eine Änderung bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dies ist sinnvoll, denn es soll sich nur bei den Dialkoxymethanen bzw. generell bei Substanzen mit einer $O-CH_2-O$ -Gruppe eine Veränderung ergeben, ohne daß für andere Substanzklassen, wie z.B. Ether, eine Änderung eintritt. Die Berechnung der Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der α -ständigen CH_2 -Gruppen zu der $O-CH_2-O$ -Gruppe werden also wie bisher auch

mit dem monosubstituierten F(OR)-Faktor berücksichtigt. Der F(OR,OR)-Substituentenfaktor ist von dem F(OR)-Substituentenfaktor unabhängig.

In der Tab. 15 3. Spalte sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der SAR*-Methode aufgelistet und zeigen meist einen höheren Wert, als die experimentell bestimmten. Für 1,3,5-Trioxan z.B. ist eine Abweichung von +282% zum Literaturwert festzustellen. Der von Kwok und Atkinson angegebene Faktor für die beiden O-R-Reste der zentralen O-CH₂-O-Gruppe wird mit 6,4 angegeben. Der neue doppelsubstituierte Substituentenfaktor wird kleiner sein müssen, damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit den experimentell ermittelten übereinstimmen können. Der zweite Effekt wäre die bessere Voraussage über die Reaktionskanäle im ersten oxidativen Schritt.

Der neue Faktor wurde wie folgt ermittelt: Zunächst wurde ein Substituentenfaktor vorgegeben und alle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der neuen SAR**⁻Methode ermittelt. Dieser Faktor wurde solange variiert, bis die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten innerhalb vernünftiger Grenzen übereinstimmten. Zusätzlich wurde auch die Temperaturabhängigkeit von DMM, DEM, DnBM, DiPM und DsBM, und die Produktverteilungen, die in der Tab. 16 aufgeführt sind, überprüft. Mit dem Faktor 1,9 erzielt man bei dieser Methode die besten Ergebnisse. Der neue doppelsubstituierte Substituentenfaktor wurde also rein empirisch aus den experimentellen Daten ermittelt und hat den Wert von:

$$\text{Gl. 14: } F(\text{OR,OR}) = 1,9.$$

In der Tab. 15, Spalte 5 sind die neuen SAR**⁻Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angegeben und in der Tab. 16 sind die Anteile der H-Abstraktion an der Acetalgruppe bereits mit der erweiterten Methode aufgeführt. Graphisch sind die k-Werte, die nach der SAR* und der neuen SAR**⁻Methode berechnet wurden, in den Abb. 22 bis

Abb. 25 dargestellt. Zusätzlich sind die bereits aus der Literatur bekannten Temperaturabhängigkeiten der Reaktion von OH-Radikalen mit DMM, DEM, 1,3-Dioxan und 1,3,5-Trioxan in den Abb. 26 bis Abb. 29 aufgeführt.

Tab. 17: Übersicht aller gemittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit den in dieser Arbeit untersuchten Dialkoxymethanen bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die nach SAR* (Kwok und Atkinson [49]) bzw. SAR** (diese Arbeit) berechnet wurden. In Klammern sind die relativen Abweichungen zu den experimentellen Werten angegeben.

	Temperatur [K]	$k_{bi,gew}$ [$10^{-12} \cdot \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	SAR* [$10^{-12} \cdot \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	SAR** [$10^{-12} \cdot \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]
DiPM	250	55,2 ± 1,7	64,2 (+16%)	56,1 (+2%)
	270	55,5 ± 2,0	52,0 (-6%)	44,9 (-19%)
	296	34,6 ± 1,8	41,9 (+21%)	35,8 (+3%)
	350	28,1 ± 1,2	31,3 (+11%)	26,3 (-6%)
	410	22,2 ± 1,0	26,5 (+19%)	22,1 (0%)
	503	23,2 ± 2,0	24,5 (+6%)	20,6 (-11%)
	602	31,7 ± 3,3	25,4 (-20%)	21,6 (-32%)
	697	34,3 ± 0,8	27,7 (-19%)	24,1 (-30%)
DsBM	261	55,0 ± 1,7	71,8 (+31%)	64,3 (+17%)
	270	48,5 ± 1,5	64,9 (+34%)	57,9 (+19%)
	295	41,7 ± 1,4	52,1 (+25%)	45,9 (+10%)
	401	28,2 ± 2,4	33,2 (+18%)	28,8 (+2%)
	501	21,5 ± 3,8	30,7 (+43%)	26,8 (+25%)
	602	25,6 ± 2,2	32,4 (+27%)	28,7 (+12%)
	700	27,0 ± 4,3	36,0 (+33%)	32,3 (+20%)
DnBM	260	49,5 ± 2,7	37,5 (-24%)	29,9 (-40%)
	270	45,6 ± 1,7	35,8 (-21%)	28,7 (-37%)
	280	40,6 ± 3,0	34,5 (-15%)	27,8 (-31%)
	297	33,9 ± 4,6	32,7 (-4%)	26,6 (-22%)
	416	25,7 ± 3,0	29,8 (+16%)	25,5 (-1%)
	500	25,8 ± 1,4	32,0 (+24%)	28,1 (+9%)
	598	29,4 ± 6,2	36,4 (+24%)	32,7 (+11%)
	706	33,1 ± 6,9	42,9 (+29%)	39,2 (+18%)
1,3-Dioxolan	250	7,9 ± 0,4	20,5 (+160%)	15,7 (+99%)
	270	7,9 ± 0,1	18,8 (+139%)	14,5 (+84%)
	280	8,7 ± 0,3	18,2 (+110%)	14,1 (+62%)
	296	7,9 ± 0,4	17,5 (+122%)	13,6 (+72%)
	350	7,8 ± 0,1	16,1 (+106%)	12,7 (+62%)
	400	7,7 ± 0,3	15,8 (+107%)	12,6 (+65%)
	498	8,7 ± 0,4	16,6 (+91%)	13,6 (+56%)
	550	9,5 ± 0,2	17,4 (+83%)	14,4 (+52%)

Tab. 18: Übersicht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit DMM bzw. DEM (experimentelle Daten von Porter et al. [13]), 1,3-Dioxan (experimentelle Daten von Dagaut et al. [15]) und 1,3,5-Trioxan (experimentelle Daten von Zabarnick et al. [16]) bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die nach SAR* (Kwok und Atkinson [49]) bzw. SAR** (diese Arbeit) berechnet wurden. In Klammern sind die relativen Abweichungen zu den experimentellen Werten angegeben.

	Temperatur [K]	k [10 ⁻¹² · cm ³ s ⁻¹]	SAR* [10 ⁻¹² · cm ³ s ⁻¹]	SAR** [10 ⁻¹² · cm ³ s ⁻¹]
DMM	230	6,3 ± 0,4	13,1 (+110%)	3,5 (-44%)
	250	5,7 ± 0,3	11,8 (+108%)	3,6 (-36%)
	270	5,2 ± 0,3	10,9 (+107%)	3,8 (-28%)
	298	4,9 ± 0,3	10,1 (+108%)	4,1 (-17%)
	320	4,7 ± 0,3	9,8 (+110%)	4,3 (-8%)
	350	4,6 ± 0,3	9,7 (+112%)	4,7 (+2%)
DEM	250	31,9 ± 1,9	29,5 (-7%)	21,4 (-33%)
	270	26,1 ± 1,6	26,6 (+2%)	19,5 (-25%)
	298	20,9 ± 1,3	23,9 (+14%)	17,8 (-15%)
	320	18,3 ± 1,1	22,5 (+23%)	17,0 (-7%)
	350	15,9 ± 1,0	21,4 (+35%)	16,4 (+3%)
	372	14,6 ± 0,9	20,9 (+43%)	16,2 (+11%)
1,3-Dioxan	240	10,0 ± 0,5	38,7 (+287%)	29,9 (+199%)
	298	9,2 ± 0,4	28,6 (+212%)	22,5 (+146%)
	350	10,6 ± 0,2	25,2 (+137%)	20,2 (+90%)
	400	9,7 ± 0,3	23,9 (+148%)	19,5 (+102%)
	440	9,7 ± 1,2	23,7 (+143%)	19,5 (+101%)
1,3,5-Trioxan	292	6,7 ± 0,4	24,0 (+258%)	5,3 (-21%)
	293	6,9 ± 0,4	23,9 (+249%)	5,3 (-23%)
	294	5,9 ± 0,3	23,9 (+308%)	5,3 (-10%)
	373	6,4 ± 0,3	20,3 (+219%)	6,2 (-3%)
	434	7,6 ± 0,3	19,6 (+157%)	7,1 (-7%)
	487	7,9 ± 0,7	19,8 (+149%)	8,0 (0%)
	542	9,8 ± 0,3	20,4 (+108%)	9,0 (-8%)
	597	9,9 ± 0,3	21,3 (+116%)	10,1 (+3%)

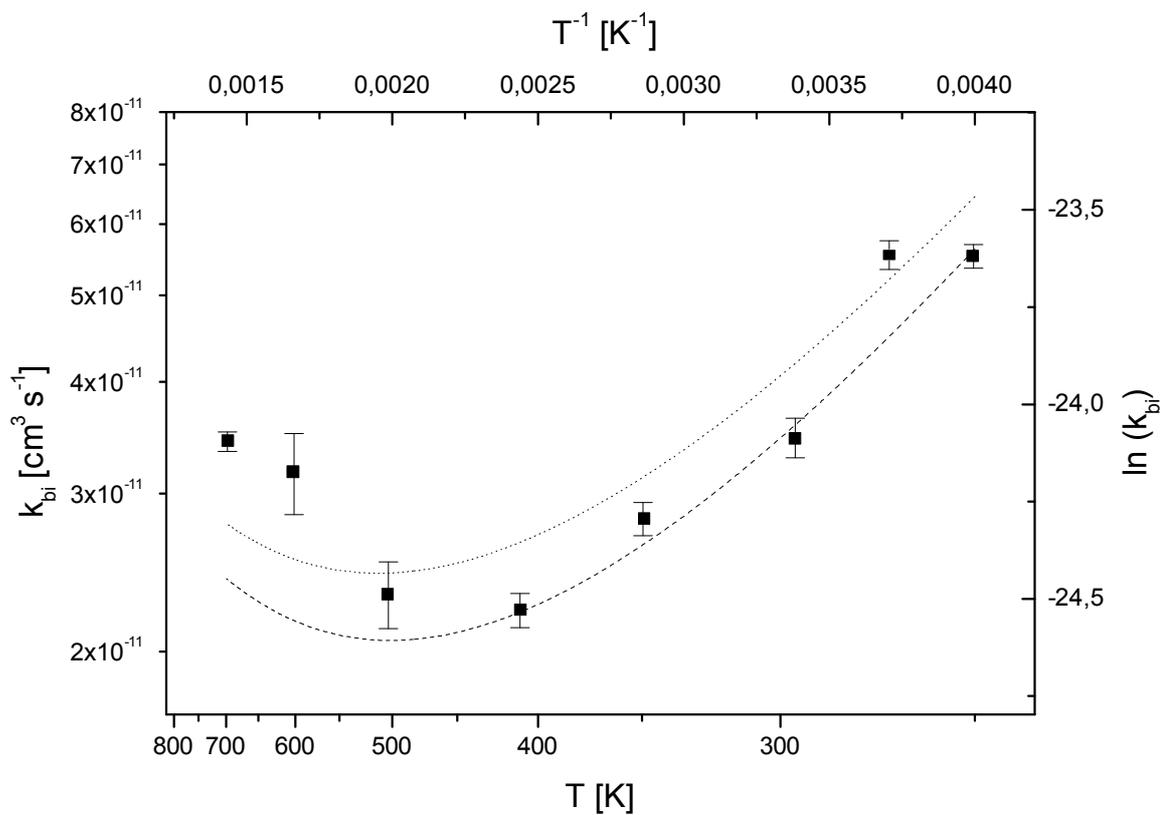


Abb. 22: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit DiPM. (■) Experimentelle Daten, diese Arbeit (gewichtete Mittelwerte, Fehler: Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall); (.....) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

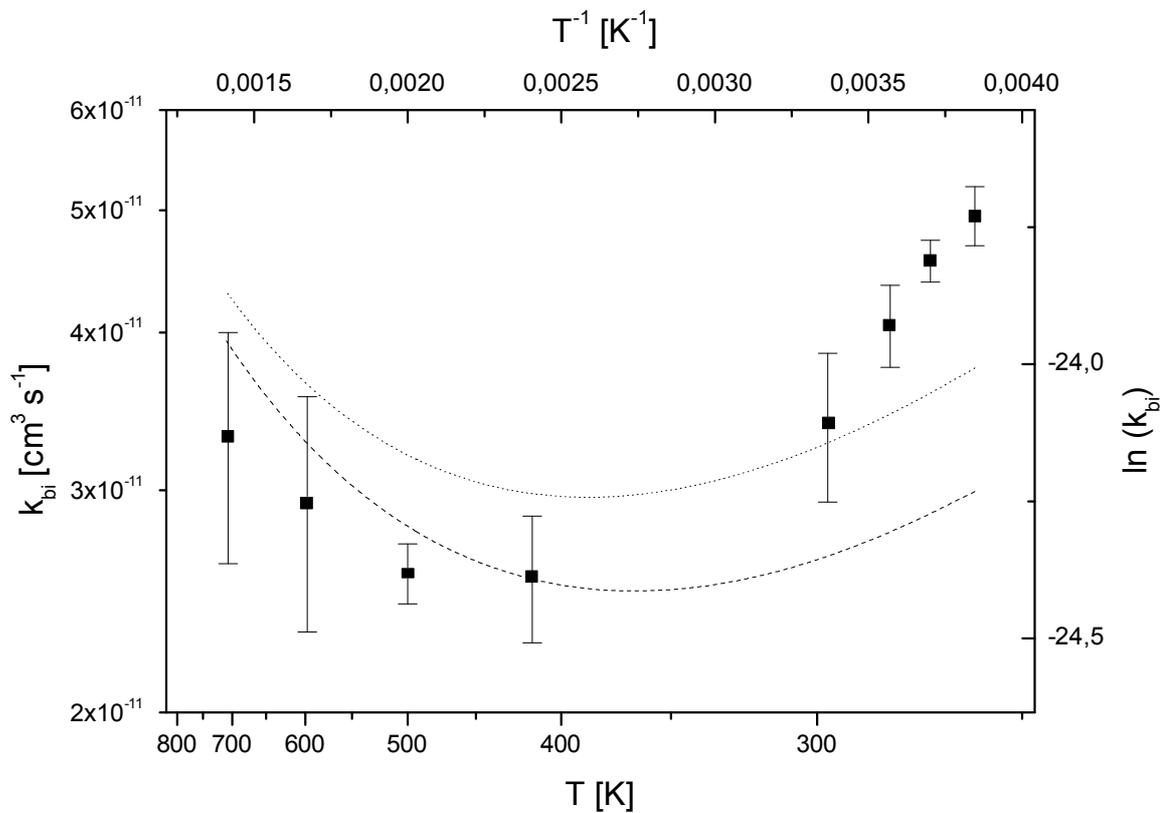


Abb. 23: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit DnBM. (■) Experimentelle Daten, diese Arbeit (gewichtete Mittelwerte, Fehler: Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall); (.....) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

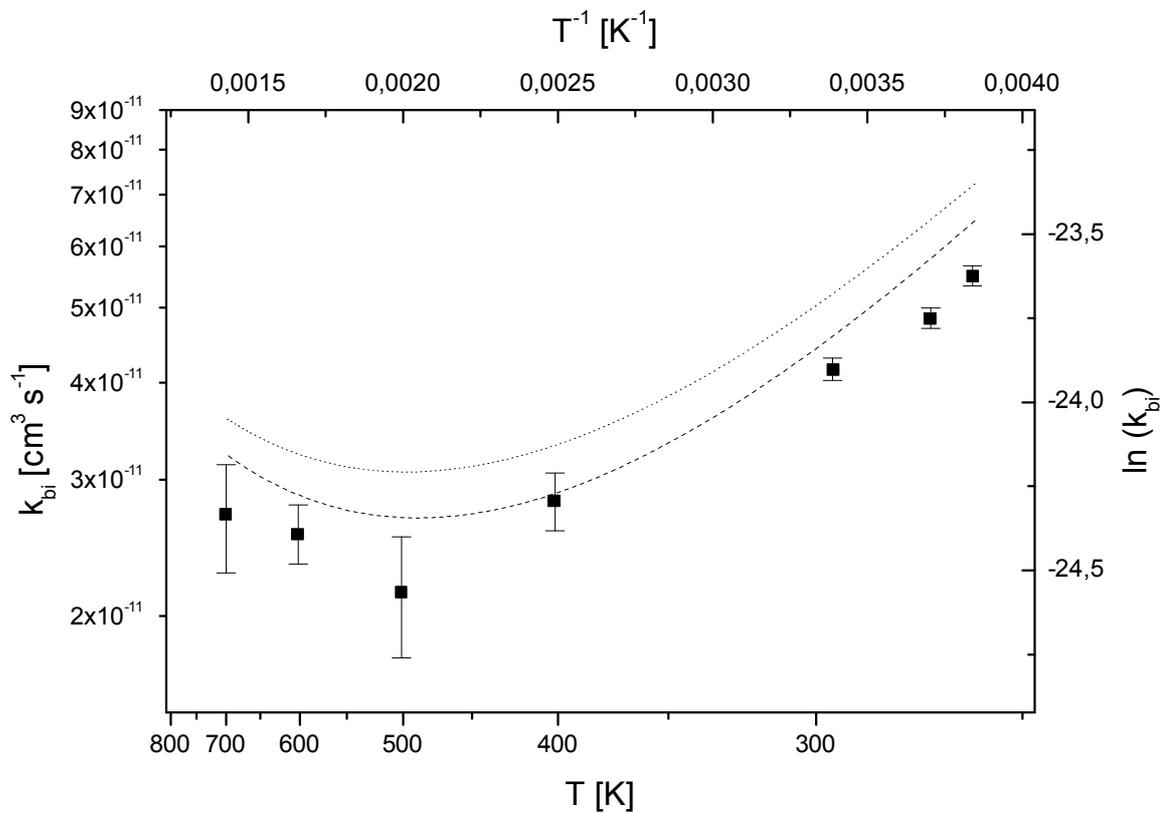


Abb. 24: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit DsBM. (■) Experimentelle Daten, diese Arbeit (gewichtete Mittelwerte, Fehler: Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall); (·····) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

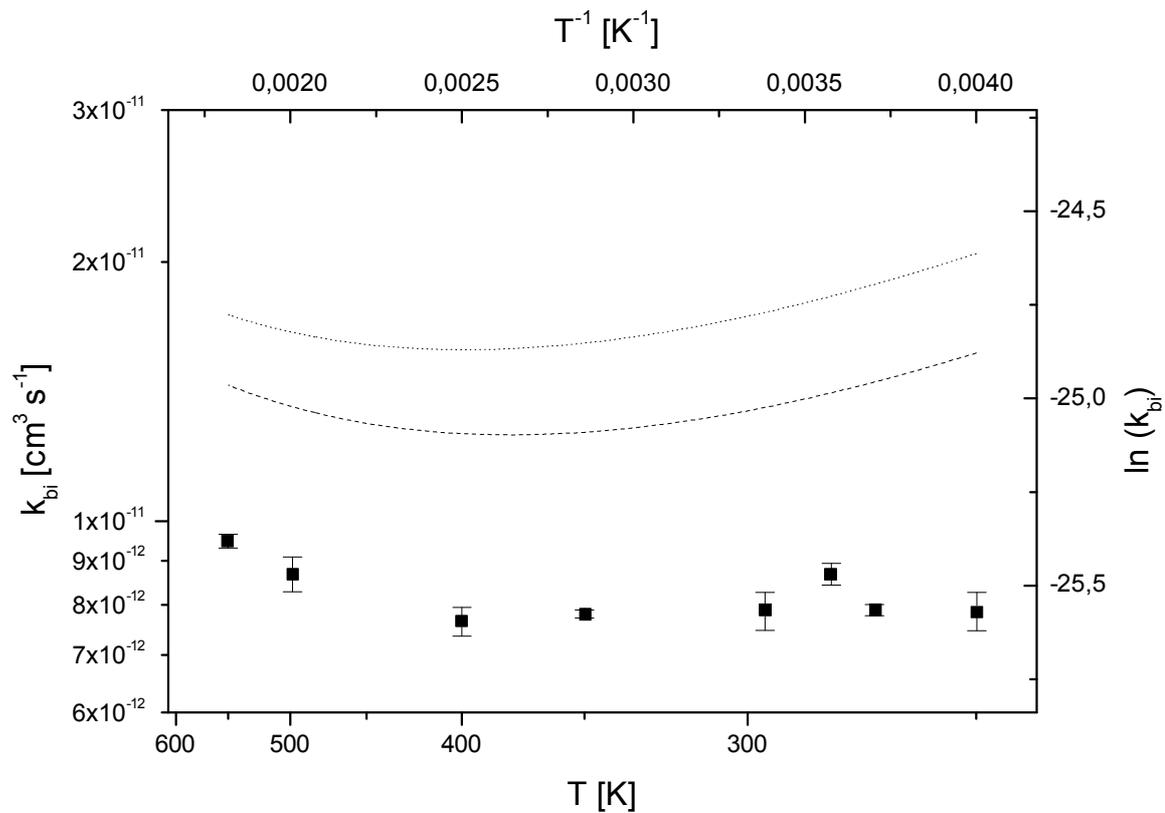


Abb. 25: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan. (■) Experimentelle Daten, diese Arbeit (gewichtete Mittelwerte, Fehler: Student-t-Verteilung mit 90% Vertrauensintervall); (.....) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

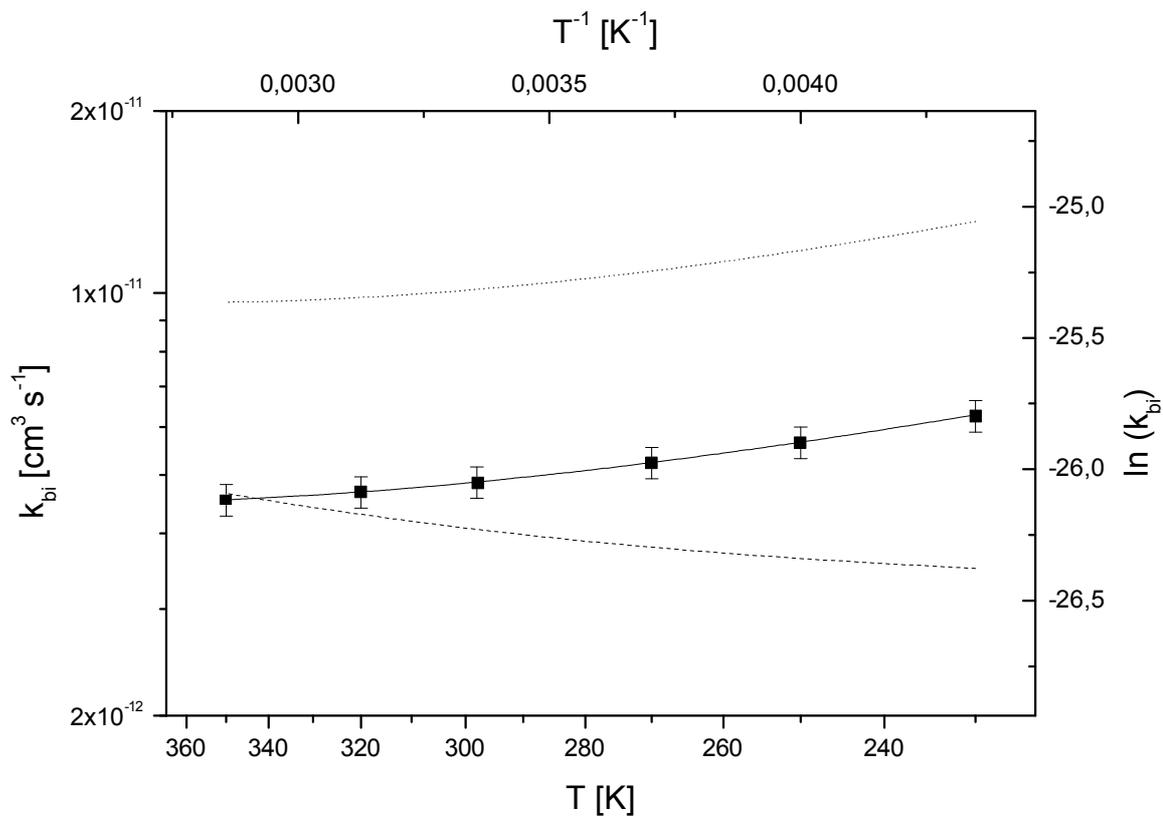


Abb. 26: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit DMM. (■) exp. Daten von Porter et al. [13], Fehler: 2s ohne systematische Fehler; (—) Anpassungsfunktion von Porter et al. [13] an ihren experimentellen Daten; (.....) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

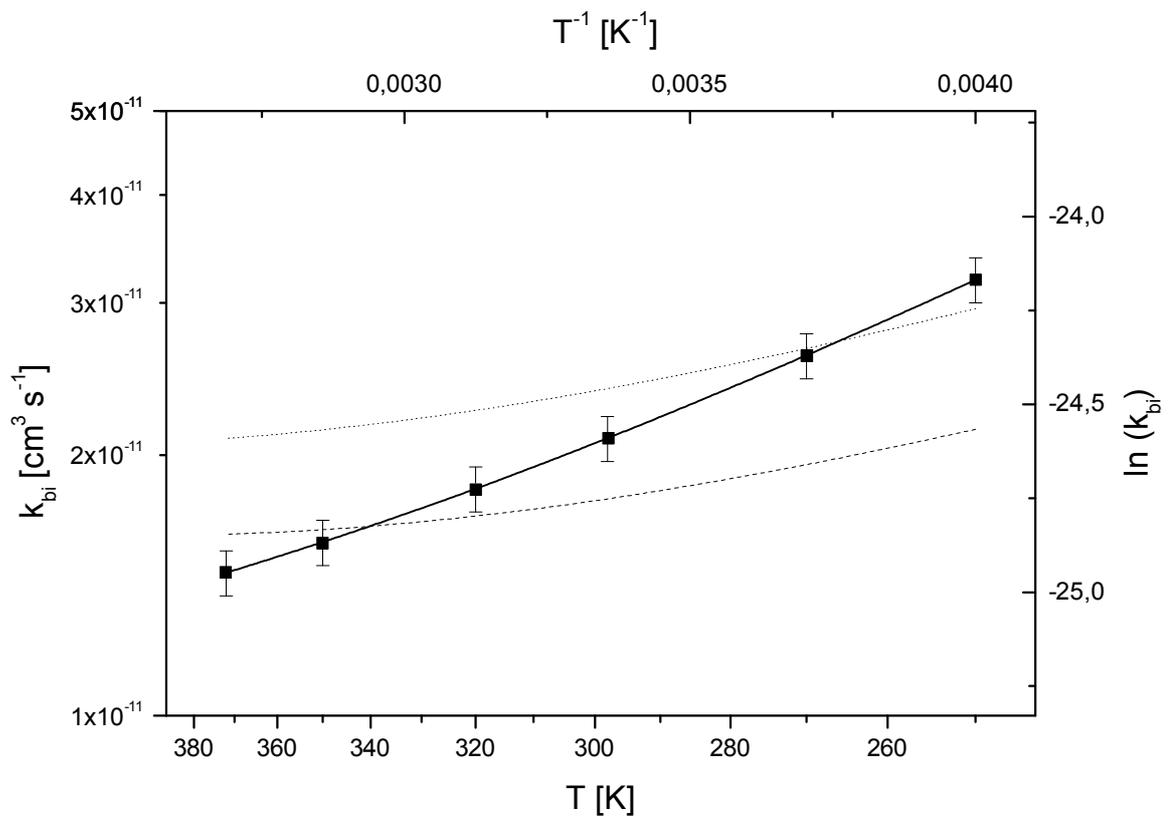


Abb. 27: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit DEM. (■) exp. Daten von Porter et al. [13], Fehler: 2s ohne systematische Fehler; (—) Anpassungsfunktion von Porter et al. [13] an ihren experimentellen Daten; (.....) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

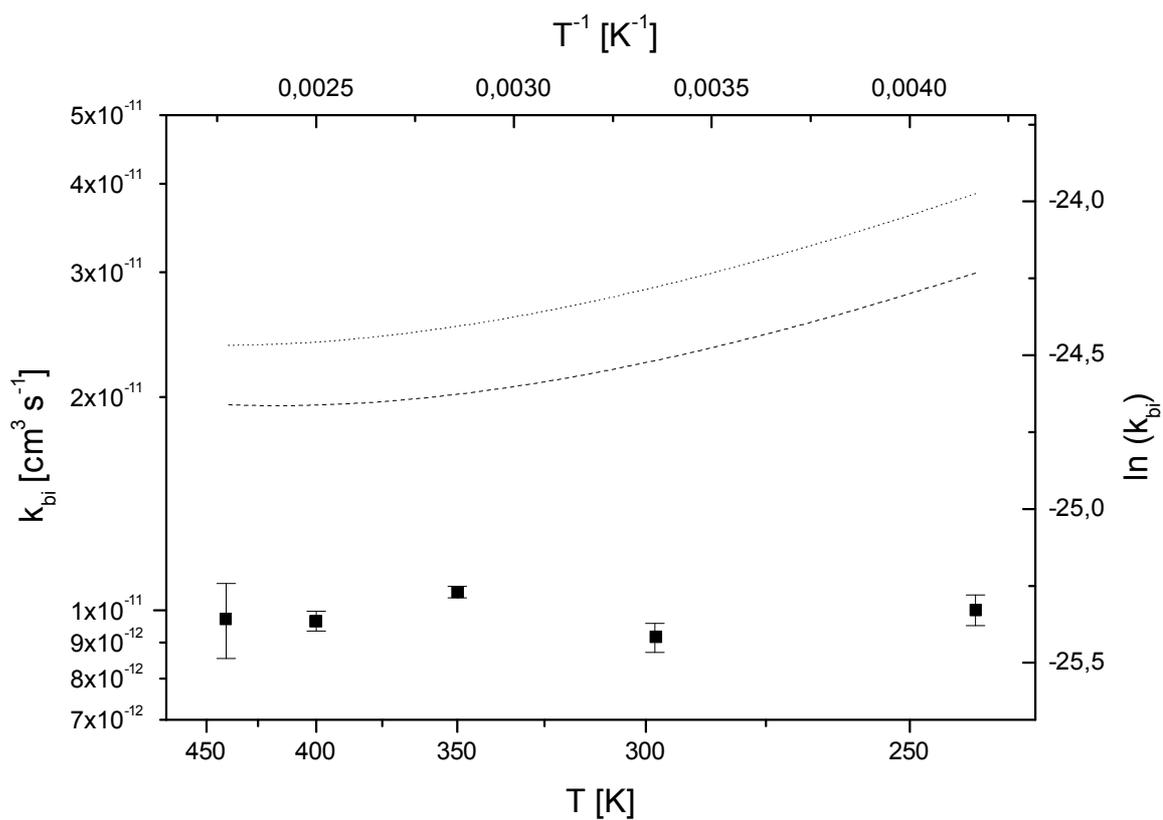


Abb. 28: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxan. (■) exp. Daten von Dagaut et al. [15], Fehler: 2s ohne systematische Fehler; (.....) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

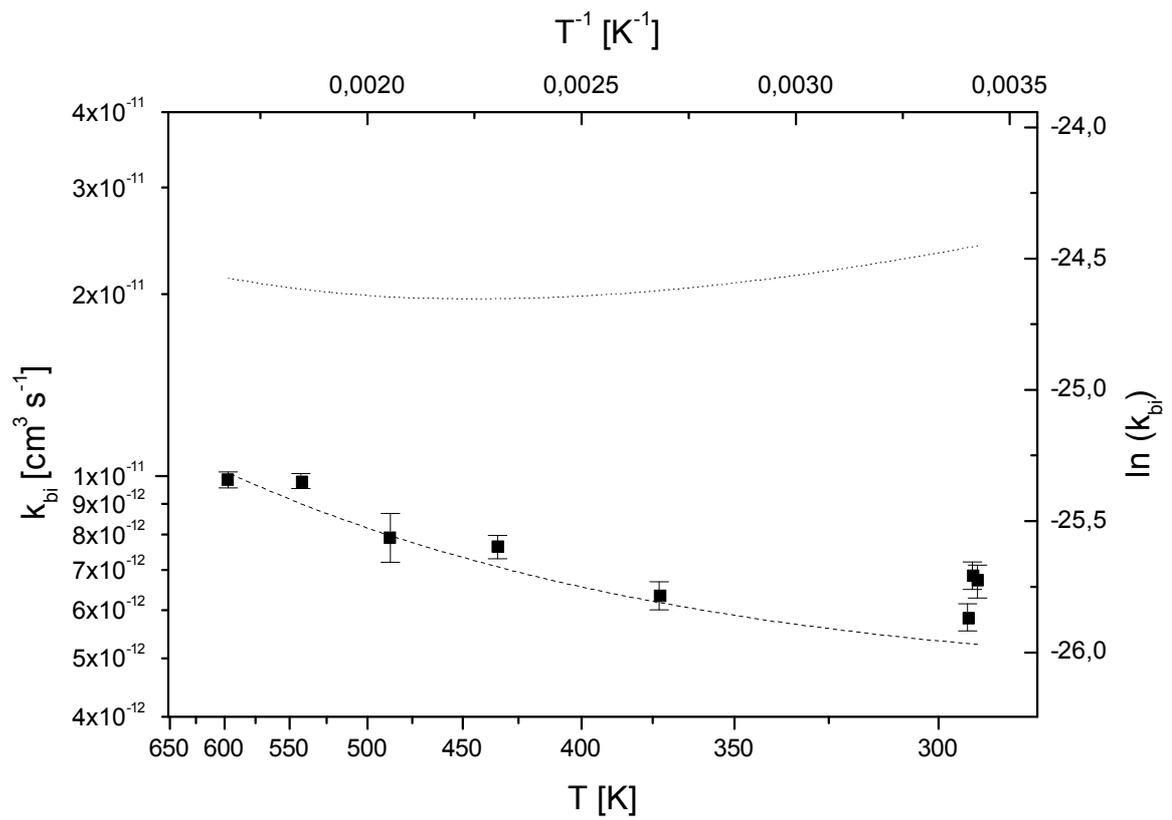


Abb. 29: Arrhenius-Auftragung der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3,5-Trioxan. (■) exp. Daten von Zabarnick et al. [16], Fehler: 2s ohne systematische Fehler; (.....) SAR*-Methode nach Kwok und Atkinson [49] und (- - -) erweiterte SAR**-Methode, diese Arbeit.

5.7.3 Diskussion der eigenen SAR**-Methode

5.7.3.1 Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 298K

Insgesamt können die neuen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach SAR** sehr gut die experimentellen Werte wiedergeben. Bezogen auf ihre SAR-Methode geben Kwok und Atkinson einen Fehler von Faktor 2 an (Kapitel 5.7.1). Dies bedeutet, daß wenn man eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach der SAR-Methode berechnet, dann liegt der berechnete Wert in einem Intervall von -50% bis +100% des experimentell ermittelten Wertes. Die offenkettigen Dialkoxymethane zeigen nach der neuen SAR**-Methode eine Abweichung von maximal $\pm 30\%$. Lediglich bei den zyklischen Dialkoxymethanen tritt ein Fehler von maximal +191% auf. Bei der von Kwok und Atkinson angepaßten SAR*-Methode sind die Abweichungen zu den experimentellen Daten höher und liegen zum Teil bei fast 300% (1,3,5-Trioxan), wie in der Tab. 15 zu sehen ist.

Folgerung:

Die eigene SAR**-Methode kann gegenüber der SAR*-Methode von Kwok und Atkinson nun fast alle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten richtig voraussagen.

5.7.3.2 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

In der Tab. 17 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit den in dieser Arbeit untersuchten Dialkoxymethanen bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die nach SAR* (Kwok und Atkinson [49]) bzw. SAR** (diese Arbeit) berechnet wurden, aufgeführt. In Klammern sind die relativen Abweichungen zu den experimentellen Werten angegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit DMM bzw. DEM, die bereits von Porter et al. [13] bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurden, sind in der Tab. 18 im Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach SAR* und SAR** aufgelistet. Bei allen

aufgelisteten Reaktionen liegen die nach der eigenen SAR**-Methode berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten innerhalb der von Kwok und Atkinson selbst angegebenen Fehlergrenzen von -50% bis +100% des experimentell ermittelten Wertes. Dieses Kriterium wird nach der SAR** immer erfüllt und mit der Ausnahme von 1,3-Dioxolan liegen die SAR**-Werte sogar innerhalb von $\pm 40\%$ der experimentell ermittelten Werte. Nach der SAR*-Methode werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von DMM bzw. 1,3-Dioxolan mit OH-Radikalen überschätzt und liegen deutlich über +100% gegenüber den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten.

Auch das Vorzeichen der Temperaturabhängigkeiten wird nach der SAR* und SAR**-Methode meist richtig wiedergegeben.

Bei der Reaktion von DiPM mit OH-Radikalen findet man experimentell bei ca. 500 K die kleinste Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Der Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu tieferen Temperaturen hin wird von beiden SAR-Methoden innerhalb nur kleiner Abweichungen von $\pm 20\%$ richtig wiedergegeben. Bei Temperaturen oberhalb von 500 K findet man experimentell immer höher werdende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dies findet man auch nach den beiden SAR-Methoden, allerdings wird der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante schwächer vorausgesagt. Trotzdem weichen die SAR-berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur zwischen -20% und -30% von den experimentell ermittelten ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit DnBM zeigt in der Arrhenius-Auftragung ein Minimum bei ca. 400 K. Die eigene SAR**-Methode kann fast innerhalb der experimentellen Fehlerbalken die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu höheren Temperaturen hin richtig wiedergeben. Die nach der SAR*-Methode berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei

Temperaturen größer als 400 K liegen zwar außerhalb der Fehlerbalken der experimentell ermittelten Werte, die maximale Abweichung beträgt aber trotzdem nur +30% (siehe Tab. 17). Zu tieferen Temperaturen hin sagen beide SAR-Methoden einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante voraus, experimentell findet man allerdings einen stärkeren Anstieg der Konstante. Trotzdem beträgt die Abweichung auch hier lediglich -20% bis -40%.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von DsBM mit OH-Radikalen bei den verschiedenen Temperaturen zeigen im Vergleich zu den nach der SAR* bzw. SAR**-Methode berechneten Geschwindigkeitskonstanten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten. Die meisten berechneten Geschwindigkeitskonstanten liegen zwar außerhalb der experimentellen Fehlerbalken, die Abweichungen liegen allerdings nur bei maximal +43% bei der SAR*-Methode und bei +25% bei der SAR**-Methode. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird bei dieser Reaktion nach beiden SAR-Methoden richtig wiedergegeben.

Die nur sehr schwach temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von 1,3-Dioxolan mit OH-Radikalen wird von beiden SAR-Methoden richtig vorausgesagt. Beide Methoden sagen systematisch zu hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten voraus. Die Abweichung bei der SAR*-Methode liegt bei +83% bis +160% über den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Die SAR**-Methode hingegen zeigt eine kleinere Abweichung von +52% bis +99%.

Die aus der Literatur bekannte sehr schwach negative Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von DMM mit OH-Radikalen [13] konnte nach der SAR*-Methode richtig vorausgesagt werden, obwohl die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im untersuchten Temperaturbereich um ca. +110% von den experimentell ermittelten abweichen (siehe Tab. 18). Die SAR**-Methode konnte

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen wesentlich besser voraussagen (maximale Abweichung -44%), allerdings wird eine sehr schwach positive Temperaturabhängigkeit vorausgesagt.

Die Reaktion von DEM mit OH-Radikalen ist von Porter et al. [13] temperaturabhängig untersucht worden. Die negative Temperaturabhängigkeit konnte nach beiden SAR-Methoden richtig vorausgesagt werden. Die größten Abweichungen liegen bei der SAR*-Methode bei +43% und bei der SAR**-Methode bei -33% (siehe Tab. 18). Beide Methoden können also die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion richtig wiedergeben.

Die Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxan ist von Dagaut et al. [15] untersucht worden. Beide SAR-Methoden sagen im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten voraus. Dabei liegen die höchsten relativen Abweichungen zu den experimentellen Werten bei +287% nach der SAR*-Methode und bei +199% nach der eigenen SAR**-Methode (siehe Tab. 18). Die Reaktion ist im angegebenen Temperaturbereich temperaturunabhängig. Beide SAR-Methoden sagen aber eine leicht negative Temperaturabhängigkeit voraus.

Die Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3,5-Trioxan ist von Zabarnick et al. [16] untersucht worden. Die SAR*-Methode von Kwok und Atkinson sagen eine fast temperaturunabhängige Reaktion voraus. Zabarnick et al. beobachteten allerdings eine positive Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion. Dies wird in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von der eigenen SAR**-Methode vorausgesagt. Auch die relative Abweichung beträgt nach der SAR**-Methode maximal -21% des experimentellen Wertes. Die SAR*-Methode hingegen sagt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten um bis zu +300% falsch voraus (siehe Tab. 18).

Folgerung:

Bei allen untersuchten Reaktionen werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten über den gesamten Temperaturbereich hinweg mit einer Abweichung zu den gemessenen Konstanten von $\pm 40\%$ und besser beschrieben. Lediglich die zyklischen Verbindungen 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxan weisen eine etwas größere Abweichung von den experimentell ermittelten Werten auf: bis zu +287% nach der SAR*-Methode von Kwok und Atkinson und +199% nach der eigenen SAR***-Methode. Die nach der SAR*-Methode ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden für DsBM fast immer zu hoch ermittelt, werden aber innerhalb nur kleiner Abweichungen richtig wiedergeben. Auch die fast temperaturunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxolan wird richtig wiedergeben, obwohl auch hier ein systematisch zu hoher Wert für die Geschwindigkeitskonstanten berechnet wird. Die eigene SAR***-Methode ist in der Lage, immer innerhalb von -50% und +100% die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen richtig vorauszusagen (siehe Tab. 17 und Tab. 18). Die Vorzeichen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden bei beiden SAR-Methoden immer richtig wiedergegeben. Lediglich bei der Reaktion von OH-Radikalen und DMM wird bei der eigenen SAR***-Methode die sehr schwach negative Temperaturabhängigkeit der Reaktion falsch wiedergegeben. Die maximale Abweichung zum experimentellen Wert liegt aber auch hier nur bei -44% (siehe Tab. 18). Die eigene SAR***-Methode ergibt in fast allen untersuchten Fällen bessere Vorhersagen als die SAR*-Methode von Kwok und Atkinson.

Nach beiden SAR-Methoden wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,3-Dioxan falsch vorhergesagt. Die Temperaturabhängigkeiten der Reaktion von OH-Radikalen mit zyklischen Verbindungen kann man scheinbar keiner der SAR-Methoden befriedigend erklären. Dies ist bei der SAR-Methode ein allgemeines Problem, daher existieren sogar Substituentenfaktoren ($F(\text{Ring})$) für die verschiedenen Ringgrößen. Während Atkinson [48] 1987 noch für $F(5\text{-Ring})$ 0,64

angab, lag dieser Wert in der späteren überarbeiteten Version von Kwok und Atkinson [49] 1995 bei 0,8. Andere Substituentenfaktoren sind hingegen gleich geblieben oder haben eine nur schwache Änderung erfahren. Kwok und Atkinson [49] geben in einer Liste Verbindungen an, bei denen die experimentell ermittelten OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten deutlich von denen nach der SAR*-Methode berechneten abweichen. Unter diesen Verbindungen sind viele zyklische Verbindungen. Zyklische Verbindungen scheinen also generell nicht immer nach der SAR-Methode gleich gut erfaßt zu werden.

5.7.3.3 Voraussage der Produktausbeuten

In der Tab. 16 sind die experimentell ermittelten und nach den verschiedenen SAR-Methoden berechneten Anteile des OH-Angriffs auf die zentrale CH₂-Gruppe der O-CH₂-O-Gruppe an der Gesamtreaktion gegenübergestellt. Nach der SAR*-Methode wird vorausgesagt, daß der OH-Angriff hauptsächlich an der zentralen O-CH₂-O-Gruppe stattfindet (siehe Tab. 16). Diese Voraussage widerspricht den experimentell ermittelten Werten. Nur nach der SAR**-Methode werden die experimentellen Werte richtig vorhergesagt.

Die Berechnungen nach der SAR und SAR*-Methode hätten auch mit experimentellen Daten von neu ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit anderen Acetalen keine besseren Ergebnisse geliefert. Dies liegt daran, daß man nach der SAR-Methode einen neuen F(O-R)-Wert bestimmen müßte. Dies bedeutet aber, daß alle Verbindungen, die eine O-R-Gruppe an einer CH₂-Gruppe haben, eine Änderung erfahren würden. Man kann aber nicht einen möglichst kleinen Wert für die Acetale bestimmen, damit die Acetale richtig beschrieben werden, denn dann sind die Berechnungen für die einfachen Ether auch verändert. Umgekehrt kann man zwar den F(O-R)-Faktor so wählen, daß damit die Ether vernünftig beschrieben werden, allerdings verändert man damit automatisch das Ergebnis für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Acetale. Nur dadurch,

daß ein doppelsubstituierter Faktor neu dazukommt, kann dieses Problem behoben werden.

Folgerung:

Mit Hilfe eines neuen Substituenten F(OR,OR) können zum ersten Mal bei den Acetalen die Produktausbeuten nach dem ersten oxidativen Schritt bei der Reaktion von Acetalen mit OH-Radikalen richtig vorausgesagt werden.

6 Bedeutung der Ergebnisse für die Atmosphäre

Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann man die atmosphärische Lebensdauer der untersuchten Dialkoxymethane berechnen. In der Tab. 19 sind die atmosphärischen Lebensdauern ausgerechnet worden unter der Annahme, daß die OH-Radikalkonzentration im globalen Mittel in der unteren Troposphäre $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ beträgt [29]. Die atmosphärischen Lebensdauern liegen bei einigen Stunden. Damit werden die untersuchten Substanzen hauptsächlich zur lokalen Atmosphärenchemie beitragen. Lediglich 1,3-Dioxolan könnte durch Ferntransport die Atmosphärenchemie fernab der Emissionsquellen beeinflussen. An wolkenlosen Sommertagen kann die OH-Radikalkonzentration durchaus $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ betragen [52], so daß die atmosphärischen Lebensdauern sogar noch kürzer werden.

Tab. 19: OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und atmosphärische Lebensdauer t der untersuchten Dialkoxymethane mit einer OH-Radikalkonzentration von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [29].

Substanz	$k_{298K} [10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	$t [h]$
DiPM	$34,6 \pm 1,8$	$8,0 \pm 0,4$
DnBM	$33,9 \pm 4,6$	$8,2 \pm 1,1$
DsBM	$41,7 \pm 1,4$	$6,7 \pm 0,2$
1,3-Dioxolan	$7,9 \pm 0,4$	$35,2 \pm 1,8$

In Kapitel 3 wurde schon darauf hingewiesen, daß bei der atmosphärischen Oxidation der Dialkoxymethane auch PAN und PPN entstehen können [51]. Diese sind in der Lage NO_2 über weite Strecken zu transportieren und dort die Atmosphärenchemie zu beeinflussen.

Die primären Abbausubstanzen der offenkettigen Dialkoxymethane sind Carbonate, Alkoxymethylester (bzw. Alkoxymethylformiate) und Aldehyde. Bei den zyklischen

Verbindungen 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan sind die Abbauprodukte Methylenglykoldiformiat und Ethylencarbonat. Während die Dialkoxymethane relativ schnell abgebaut werden, haben die primären Abbausubstanzen in der Regel eine wesentlich höhere Lebensdauer (Kapitel 3). Damit ist die Atmosphärenchemie nicht von den Dialkoxymethanen selbst, sondern weitgehend von deren Abbausubstanzen geprägt. Die Bildung von Aldehyden bei der atmosphärischen Oxidation der offenkettigen Dialkoxymethanen könnten eine wichtige Rolle spielen (Kapitel 3), da diese, wie z.B. im Falle des Formaldehyds, am Tag leicht photolysiert werden können und zusätzlich HO_x-Radikale bilden. Die Dialkylcarbonate und Alkoxy-methylester sind in der Regel wasserlöslich, so daß diese Verbindungen auch durch nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgewaschen werden.

Thüner [24] hat die mögliche Ozonbildung bei der Oxidation von offenkettigen Dialkoxymethanen unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Dabei stellte er in einer Außenlicht-Smogkammer fest, daß DEM und DiPM verstärkt zur Bildung von Photooxidantien und damit Ozon beitragen. Er führte dies darauf zurück, daß bei diesen zwei Substanzen als Primärabbausubstanz Formaldehyd entsteht, das, wie bereits erwähnt, leicht photolysiert werden kann.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von OH-Radikalen mit Di-*iso*-propoxymethan (DiPM), Di-*n*-butoxymethan (DnBM) und Di-*sec*-butoxymethan (DsBM) und 1,3-Dioxolan im Temperaturbereich von 250 bis 710 K untersucht. Die meisten Versuche wurden bei 400 Torr durchgeführt. Zusätzliche Messungen bei 50 und 100 Torr zeigten in diesem Druckbereich für alle Reaktionen keine Druckabhängigkeit.

Die beobachteten Temperaturabhängigkeiten lassen sich mit einer 3-Parameter-Arrheniusgleichung gut beschreiben.

$$k(T) = A \cdot \left(\frac{T}{298 \text{ K}} \right)^n \cdot e^{-\frac{E_0}{R \cdot T}}$$

	A [cm³ s⁻¹]	n	-E_#/R [K]	E_# [kJ mol⁻¹]
1,3-Dioxolan	(1,4 ± 1,2) · 10 ⁻¹²	1,6 ± 0,7	505 ± 238	4,2 ± 2,0
DiPM	(6,2 ± 8,5) · 10 ⁻¹⁴	4,3 ± 1,0	1905 ± 390	15,8 ± 3,2
DsBM	(3,9 ± 2,8) · 10 ⁻¹³	2,6 ± 0,5	1379 ± 104	11,5 ± 0,9
DnBM	(1,4 ± 0,7) · 10 ⁻¹³	3,6 ± 0,4	1650 ± 141	13,7 ± 1,2

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der offenkettigen Dialkoxymethane (DiPM, DnBM und DsBM) mit OH-Radikalen zeigen eine nicht stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Zwischen 400 und 500 K konnte ein Minimum in der Arrhenius-Auftragung beobachtet werden. Eine leicht negative Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen konnte nur damit erklärt werden, daß neben der direkten

Abstraktionsreaktion auch eine Abstraktionsreaktion über einem stabilen aktivierten Komplex stattfindet. Dieser Reaktionspfad ist bei tiefen Temperaturen dominierend. Bei höheren Temperaturen ist die einfache Abstraktionsreaktion dominierend (positive Temperaturabhängigkeit). Beim 1,3-Dioxolan konnte bei tiefen Temperaturen kein deutlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beobachtet werden. Da die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von 1,3-Dioxolan mit OH-Radikalen sehr gering ist, kann man auch eine temperaturunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $(8,3 \pm 0,5) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Fehler: 2σ) angeben.

Durch eine empirische Anpassung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten konnte ein neuer Substituentenfaktor für SAR-Berechnungen bestimmt werden. Dieser kann die Geschwindigkeitskonstante vieler Reaktionen besser beschreiben und einige Temperaturabhängigkeiten besser voraussagen. Die größte Verbesserung wird bei der Vorhersage der Produktverteilungen bzw. der Verzweigungsverhältnisse der Reaktion von Dialkoxymethanen mit OH-Radikalen erreicht.

Die untersuchten offenkettigen Dialkoxymethane haben im Vergleich zu den Abbauprodukten eine relativ kurze atmosphärische Lebensdauer von ca. 7 bis 8 h. Die Dialkylcarbonate und Alkoxymethylester haben als Abbauprodukte der offenkettigen Dialkoxymethane eine wesentlich höhere atmosphärische Lebensdauer von mehreren Tagen bis Wochen (Kapitel 3), sind aber in der Regel wasserlöslich, so daß diese auch durch nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Weitere Abbauprodukte sind Aldehyde. Formaldehyd, das aus dem Abbau von DiPM entstehen kann, wird am Tag leicht photolysiert und kann somit zusätzlich HO_x-Radikale bilden. Von den längerkettigen Aldehyden wie z.B. Ethanal oder Propanal ist bekannt, daß ihr Abbau in stickoxidhaltiger Luft zu Peroxyacetylnitrat (PAN) und Peroxypropionylnitrat (PPN) führt. PAN und PPN dienen als NO_x-Zwischenspeicher, und können deshalb die Atmosphärenchemie fernab der Emissionsquellen beeinflussen.

Bei den zyklischen Verbindungen 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan sind die Abbauprodukte Methylenglykoldiformiat und Ethylencarbonat. Auch diese Abbauprodukte haben im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen eine wesentlich höhere atmosphärische Lebensdauer (Kapitel 3). Methylenglykoldiformiat wird allerdings schnell photolysiert.

8 Anhang

8.1 Reinheit und Herkunft der verwendeten Substanzen

8.1.1 Reaktanden und Trägergase

DiPM, DsBM und DnBM: Lambiotte & Cie (destilliert und entgast), >99%

1,3-Dioxolan: Aldrich, >99%

H₂O₂: Peroxid-Chemie, 85 gew.%, stabilisiert

Ar: Messer-Griesheim; 99,998%

8.1.2 Laserbetriebsgase

XeCl-Pumplaser (Lambda Physik LPX 202i)

Xe	99,99 %
He/HCl (5%)	99,996 % / 99,9994 %
Ne	99,99%

KrF-Photolyse laser (Lambda Physik Compex 102)

Kr	99,99%
He/F ₂ (5%)	99,999 % / 99,5 %
Ne	99,99 %

8.1.3 Laserfarbstoffe und deren Lösemittel

Farbstofflaser

Typ: Lambda Physik Scanmate 1
mit Frequenzverdoppler SHG Crystal FL 37.3

Farbstoff: Coumarin 153 (Radiant Dyes Chemie)

Vorverstärker: 4,2 g/l Methanol,

Verstärker: 1,4 g/l Methanol

8.2 Ergebnisse der kinetischen Einzelexperimente

8.2.1 Reaktion OH + DnBM

Tab. 20: Ergebnisse der kinetischen Einzelexperimente für die Reaktion OH + DnBM von 260 bis 300 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
260	400	48,6 ± 0,4
260	401	50,0 ± 0,6
260	401	45,0 ± 1,3
260	401	46,5 ± 3,6
261	400	52,4 ± 1,8
261	400	52,5 ± 0,7
270	401	46,6 ± 1,5
270	401	46,8 ± 0,7
270	401	42,3 ± 0,8
270	401	43,5 ± 0,8
270	400	47,6 ± 1,0
270	401	47,8 ± 1,6
270	400	48,3 ± 1,0
279	400	35,5 ± 2,5
279	400	34,8 ± 1,8
279	400	42,7 ± 1,4
279	400	41,7 ± 1,2
279	400	45,6 ± 1,5
279	401	37,4 ± 1,8
279	401	38,9 ± 1,7
294	98	23,4 ± 2,2
295	97	23,0 ± 1,2
297	97	35,7 ± 1,9
297	98	42,4 ± 1,7
296	97	26,2 ± 1,0
299	99	41,4 ± 0,8
300	98	39,9 ± 1,0
297	98	24,6 ± 1,4
296	98	33,7 ± 1,6
298	53	37,6 ± 1,2

Tab. 21: Ergebnisse der kinetischen Einzelerperimente für die Reaktion OH + DnBM von 410 bis 710 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
414	99	25,3 ± 0,8
414	98	30,6 ± 2,8
418	97	23,1 ± 0,8
417	97	24,4 ± 0,7
414	98	27,1 ± 0,7
416	97	32,7 ± 1,2
418	99	20,4 ± 1,8
416	98	31,0 ± 2,7
500	400	22,8 ± 1,0
500	400	22,1 ± 0,9
500	400	26,4 ± 1,2
500	400	27,1 ± 0,6
500	400	25,7 ± 0,6
500	400	26,7 ± 0,6
503	53	26,7 ± 1,1
509	53	27,6 ± 1,6
588	52	25,3 ± 1,6
594	51	23,8 ± 1,6
594	51	24,3 ± 2,3
593	52	26,0 ± 3,0
609	50	40,6 ± 2,1
609	50	36,0 ± 1,6
705	52	33,2 ± 2,9
708	53	32,4 ± 2,1
708	53	29,7 ± 1,6
704	52	35,6 ± 1,1
707	52	42,0 ± 0,8
708	52	16,9 ± 2,3
705	52	18,8 ± 1,1

8.2.2 Reaktion OH + DiPM

Tab. 22: Ergebnisse der kinetischen Einzelerperimente für die Reaktion OH + DiPM von 250 bis 350 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
250	400	53,2 ± 1,0
250	400	56,2 ± 1,4
250	400	54,0 ± 1,4
250	400	55,3 ± 1,4
250	400	57,2 ± 1,0
270	400	51,2 ± 0,6
270	400	58,1 ± 0,8
270	400	54,9 ± 2,9
270	400	55,6 ± 0,2
270	400	56,1 ± 1,6
270	400	56,6 ± 0,5
293	51	39,6 ± 0,3
293	410	40,7 ± 1,1
294	401	35,3 ± 3,6
294	401	32,8 ± 1,9
298	52	31,9 ± 1,0
298	52	32,8 ± 1,0
296	51	32,3 ± 0,9
296	51	32,1 ± 0,7
295	51	35,0 ± 0,9
295	51	34,0 ± 0,1
297	51	39,3 ± 0,8
297	51	40,9 ± 0,5
296	400	32,6 ± 1,0
296	400	42,3 ± 0,8
295	399	42,3 ± 2,2
295	399	39,4 ± 0,7
349	401	30,0 ± 1,2
348	402	30,0 ± 2,2
352	400	26,8 ± 0,8
352	400	27,1 ± 0,7
348	401	28,1 ± 1,1
348	401	28,2 ± 0,2

Tab. 23: Ergebnisse der kinetischen Einzelerperimente für die Reaktion OH + DiPM von 410 bis 700 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
409	406	$21,0 \pm 0,9$
409	407	$20,6 \pm 0,7$
410	405	$22,8 \pm 0,5$
410	406	$22,8 \pm 0,8$
411	408	$22,9 \pm 0,9$
411	408	$23,2 \pm 0,8$
503	408	$20,0 \pm 0,5$
504	408	$20,4 \pm 1,0$
505	408	$20,3 \pm 0,5$
502	402	$24,9 \pm 0,4$
502	402	$24,4 \pm 0,1$
504	401	$20,2 \pm 0,1$
604	51	$26,4 \pm 1,2$
604	51	$26,8 \pm 0,9$
598	400	$32,0 \pm 0,7$
598	400	$32,2 \pm 0,3$
606	51	$32,7 \pm 0,4$
698	408	$33,0 \pm 0,9$
697	408	$32,7 \pm 0,5$
697	408	$33,1 \pm 0,6$
698	407	$34,3 \pm 0,1$
698	406	$34,4 \pm 0,1$

8.2.3 Reaktion OH + DsBM

Tab. 24: Ergebnisse der kinetischen Einzelerperimente für die Reaktion OH + DsBM von 260 bis 295 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
261	401	$53,5 \pm 2,2$
261	401	$54,0 \pm 1,3$
261	401	$51,2 \pm 1,8$
260	400	$53,1 \pm 1,7$
261	400	$57,1 \pm 0,8$
261	400	$54,5 \pm 1,3$
270	400	$47,6 \pm 2,8$
270	400	$46,0 \pm 2,4$
270	401	$47,4 \pm 2,1$
270	401	$47,7 \pm 0,8$
270	400	$48,6 \pm 1,1$
270	401	$50,0 \pm 2,5$
270	400	$51,2 \pm 2,2$
270	401	$52,3 \pm 1,8$
294	400	$37,9 \pm 0,9$
294	400	$38,4 \pm 0,8$
295	400	$36,8 \pm 0,9$
295	400	$37,4 \pm 0,7$
295	401	$40,5 \pm 0,5$
296	401	$40,7 \pm 0,4$
296	401	$43,8 \pm 0,3$
296	401	$45,1 \pm 0,3$
295	161	$44,0 \pm 2,1$
295	291	$41,8 \pm 2,0$
295	291	$42,0 \pm 2,5$
295	400	$42,7 \pm 0,5$
296	400	$43,4 \pm 0,8$
295	400	$43,8 \pm 1,5$
296	400	$35,6 \pm 0,4$

Tab. 25: Ergebnisse der kinetischen Einzelerperimente für die Reaktion OH + DsBM von 400 bis 700 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
402	401	$26,5 \pm 0,4$
402	401	$26,7 \pm 0,5$
401	400	$32,7 \pm 0,9$
402	400	$32,4 \pm 0,7$
401	401	$30,9 \pm 1,8$
401	400	$31,2 \pm 1,5$
505	400	$33,8 \pm 0,6$
505	400	$33,9 \pm 0,5$
499	400	$17,3 \pm 0,7$
499	400	$16,7 \pm 0,4$
499	400	$17,3 \pm 0,9$
499	400	$17,3 \pm 0,6$
503	400	$19,9 \pm 0,3$
503	400	$20,2 \pm 0,5$
499	400	$21,4 \pm 0,3$
499	400	$21,2 \pm 0,4$
604	400	$29,2 \pm 1,7$
604	400	$29,3 \pm 1,3$
602	400	$26,6 \pm 0,7$
602	400	$28,2 \pm 1,4$
599	400	$24,1 \pm 0,7$
599	400	$23,3 \pm 0,8$
704	400	$16,1 \pm 0,7$
704	401	$16,5 \pm 0,8$
699	401	$28,6 \pm 0,2$
699	402	$28,5 \pm 0,6$
700	400	$27,0 \pm 0,2$
699	400	$27,4 \pm 0,4$
697	400	$27,5 \pm 0,3$

8.2.4 Reaktion OH + 1,3-Dioxolan

Tab. 26: Ergebnisse der kinetischen Einzelerperimente für die Reaktion OH + 1,3-Dioxolan von 250 bis 350 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
250	400	8,2 ± 0,6
250	400	8,3 ± 0,4
250	400	8,3 ± 0,4
250	400	7,6 ± 0,2
250	400	7,6 ± 0,2
250	400	7,4 ± 0,3
270	400	7,7 ± 0,3
270	400	7,9 ± 0,2
270	400	7,9 ± 0,2
270	400	7,9 ± 0,2
270	400	8,0 ± 0,3
270	400	7,9 ± 0,4
279	400	8,9 ± 0,2
279	400	8,3 ± 0,2
280	400	8,8 ± 0,3
280	400	8,8 ± 0,4
280	400	9,0 ± 0,2
280	401	8,5 ± 0,7
295	400	8,0 ± 0,2
295	401	8,3 ± 0,1
295	400	8,2 ± 0,2
295	400	8,0 ± 0,1
296	400	7,3 ± 0,3
296	400	7,5 ± 0,4
350	400	7,8 ± 0,4
350	400	7,9 ± 0,3
350	400	7,8 ± 0,4
350	400	7,7 ± 0,3
350	401	7,9 ± 0,3
350	401	7,8 ± 0,3

Tab. 27: Ergebnisse der kinetischen Einzelerperimente für die Reaktion OH + 1,3-Dioxolan von 400 bis 550 K.

Temperatur [K]	Druck [Torr]	k [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]
399	401	$7,9 \pm 0,2$
399	401	$7,4 \pm 0,1$
400	401	$8,0 \pm 0,2$
400	401	$7,4 \pm 0,4$
400	400	$7,4 \pm 0,3$
402	401	$7,8 \pm 0,5$
490	400	$8,6 \pm 0,4$
500	400	$7,9 \pm 0,4$
499	401	$9,1 \pm 0,3$
500	400	$8,8 \pm 0,1$
501	400	$8,9 \pm 0,2$
500	400	$8,9 \pm 0,3$
550	400	$9,5 \pm 0,2$
550	400	$9,9 \pm 0,3$
550	400	$9,3 \pm 0,1$
550	400	$9,1 \pm 0,1$
550	400	$9,5 \pm 0,2$
550	400	$9,4 \pm 0,3$

8.3 Verwendete Abkürzungen

DEM	Diethoxymethan
DiPM	Di- <i>iso</i> -propoxymethan
DMC	Dimethylcarbonat
DMM	Dimethoxymethan
DnBM	Di- <i>n</i> -butoxymethan
DsBM	Di- <i>sec</i> -butoxymethan
ELP-LIF	Excimer-Laser-Photolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz
FP-RF	Blitzphotolyse/ Resonanzfluoreszenz
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
LP-LIF	Laser-Photolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz
MF	Methylformiat
MMF	Methoxymethylformiat
NMVOC	leichtflüchtige organische Substanzen, ohne Methan („non-methane volatile organic compounds“)
OVOC	sauerstoffhaltige, leichtflüchtige organische Substanzen („oxygenated volatile organic compounds“)
PAN	Peroxyacetylnitrat
PLP-LIF	gepulste Laser-Photolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz
PPN	Peroxypropionylnitrat
PR-LIF	gepulste Radiolyse/ laserinduzierte Fluoreszenz
PR-UV	gepulste Radiolyse/ UV-Absorption
RM	Relativmethode
VOC	leichtflüchtige organische Substanzen („volatile organic compounds“)

9 Literaturverzeichnis

- [1] F. Fiedler, K.H. Becker, H. Geiger und R. Koppmann, Feldexperimente zur Untersuchung von Photosmogepisoden (z.B. TRACT, BERLIOZ, POPCORN), *promet*, 2000, **26**, 132-179.
- [2] T.J. Wallington, M.D. Naegeli, J.C. Ball, A.M. Straccia, J. Platz, L.K. Christensen, J. Sehested and O.J. Nielsen, Atmospheric Chemistry of Dimethoxymethane ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$): Kinetics and Mechanism of Its Reaction with OH Radicals and Fate of the Alkoxy Radicals $\text{CH}_3\text{OCHO}(\cdot)\text{OCH}_3$ and $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}(\cdot)$, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5302-5308.
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bericht 1999 der Bundesrepublik Deutschland über ein System zur Beobachtung der Emissionen von CO_2 und anderen Treibgasen, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Referat Öffentlichkeitsarbeit, Berlin, 2000.
- [4] E. Browing, *Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents*, Elsevier Publishing Company, New York, 1965.
- [5] R.G. Derwent, M.E. Jenkin and S.M. Saunders, Photochemical Ozone Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 181-199.
- [6] F.S. Rowland, Der Abbau des stratosphärischen Ozons durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (Nobel-Vortrag), *Angewandte Chemie*, 1996, **108**, 1908-1923.

- [7] J. Fabri, W. Dabelstein and A. Reglizky, Motor Fuels, in: B. Elvers (executive ed.): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 1990, **A16** (5. completely rev. ed.), 719-753.
- [8] H. Guttmann and K.P. Schug, Results of Exhaust Emission Measurements with Oxygenated Motor Gasolines, SAE Technical Paper Series, No. 900274, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA, 1990.
- [9] L.J. Dolislager, The Effect of California's Wintertime Oxygenated Fuels Program on Ambient Carbon Monoxide Concentrations, J. Air & Waste Manage. Assoc., 1997, **47**, 775-783.
- [10] CONCAWE Automotive Emissions Management Group, Alternative Fuels in the Automotive Market, Report No. 2/95, Brussels, Belgium, 1995.
- [11] L. Dodge and D.W. Naegeli, Combustion Characterization of Methylal in Reciprocating Engines, Final Report No. NREL/-TP-425-6345, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA, 1994.
- [12] T.E. Graedel und P.J. Crutzen, Chemie der Atmosphäre, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994.
- [13] E. Porter, J. Wenger, J. Treacy, H. Sidebottom, A. Mellouki, S. Téton and G. Le Bras, Kinetic Studies on the Reactions of Hydroxyl Radicals with Diethers and Hydroxyethers, J. Phys. Chem. A, 1997, **101**, 5770-5775.

- [14] P. Dagaut, R. Liu, T.J. Wallington and M.J. Kurylo, The Gas Phase Reactivity of Aliphatic Polyethers towards OH Radicals: Measurements and Predictions, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1989, **21**, 1173-1180.
- [15] P. Dagaut, R. Liu, T.J. Wallington and M.J. Kurylo, Flash Photolysis Resonance Fluorescence Investigation of the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with Cyclic Ethers, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1881-1883.
- [16] S. Zabarnick, J.W. Fleming and M.C. Lin, Kinetics of Hydroxyl Radical Reactions with Formaldehyde and 1,3,5-Trioxane between 290 and 600 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1988, **20**, 117-129.
- [17] L.P. Thüner, I. Barnes, T. Maurer, C.G. Sauer and K.H. Becker, Kinetic Study of the Reaction of OH with a Series of Acetals at 298 ± 4 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1999, **31**, 797-803.
- [18] C.G. Sauer, I. Barnes, K.H. Becker, H. Geiger, T.J. Wallington, L.K. Christensen, J. Platz and O.J. Nielsen, Atmospheric Chemistry of 1,3-Dioxolane: Kinetic, Mechanistic, and Modeling Study of OH Radical Initiated Oxidation, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5959-5966.
- [19] J. Platz, L.K. Christensen, J. Sehested, O.J. Nielsen, T.J. Wallington, C.G. Sauer, I. Barnes, K.H. Becker and R. Vogt, Atmospheric Chemistry of 1,3,5-Trioxane: UV Spectra of $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\cdot)$ and $(c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}_2(\cdot)$ Radicals, Kinetics of the Reactions of $(c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}_2(\cdot)$ Radicals with NO and NO₂, and Atmospheric Fate of the Alkoxy Radical $(c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}(\cdot)$, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 4829-4838.

- [20] J. Arey, S.M. Aschmann, E.S.C. Kwok and R. Atkinson, Alkyl Nitrate, Hydroxyalkyl Nitrate, and Hydroxycarbonyl Formation from the NO_x-Air Photooxidations of C₅-C₈ n-Alkanes, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 1020-1027.
- [21] H. Geiger, I. Barnes, K.H. Becker and C. Sauer, Tropospheric Degradation of Dimethoxymethane Under Urban Conditions: Validation of the Chemical Mechanism, in: P.M. Borrell and P. Borrell (eds.): *Proceedings of the EUROTRAC Symposium '98*, WIT Press, Southampton and Boston, 1999, 58-62.
- [22] H. Geiger and K.H. Becker, Degradation Mechanisms of Dimethoxymethane and Dimethoxyethane in the Presence of NO_x, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 2883-2891.
- [23] C.G. Sauer, Atmosphärischer Abbau von C₃-Formaldehydacetale, 2000, *Berichte der Physikalischen Chemie*, Bericht Nr. **49**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal.
- [24] L.P. Thüner, Untersuchungen zum atmosphärenchemischen Verhalten von Formaldehydacetale R-OCH₂O-R: Kinetische Untersuchungen, Produktanalysen und Ozonbildung, 2000, *Berichte der Physikalischen Chemie*, Bericht Nr. **51**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal.
- [25] T. Maurer, Troposphärische Abbaumechanismen ausgesuchter Glykoldiether und Formaldehydacetale, 2000, *Berichte der Physikalischen Chemie*, Bericht Nr. **50**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal.

- [26] F. Kirchner, L.P. Thüner, I. Barnes, K.H. Becker, B. Donner and F. Zabel, Thermal Lifetime of Peroxynitrates Occuring in the Atmospheric Degradation of Oxygenated Fuel Additives, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1801-1804.
- [27] B.J. Finlayson-Pitts and J.N., Jr., Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore, 1986.
- [28] P.D. Lightfoot, R.A. Cox, J.N. Crowley, M. Destriau, G.D. Hayman, M.E. Jenkin, G.K. Moortgat and F. Zabel, Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry, *Atmos. Environ.*, 1992, **26A**, 1805-1961.
- [29] R.G. Prinn, R.F. Weiss, B.R. Miller, J. Huang, F.N. Alyea, D.M. Cunnold, P.J. Fraser, D.E. Hartley and P.G. Simmonds, Atmospheric Trends and Lifetime of CH_3CCl_3 and Global OH Concentrations, *Science*, 1995, **269**, 187-192.
- [30] M. Bilde, T.E. Møgelberg, J. Sehested, O.J. Nielsen, T.J. Wallington, M.D. Hurley, S.M. Japar, M. Dill, V.L. Orkin, T.J. Buckley, R.E. Huie and M.J. Kurylo, Atmospheric Chemistry of Dimethyl Carbonate: Reaction with OH Radicals, UV Spectra of $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2$ and $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{O}_2$ Radicals, Reactions of $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{O}_2$ with NO and NO_2 , and Fate of $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{O}$ Radicals, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3514-3525.
- [31] E. Vésine and A. Mellouki, UV Absorption Cross Sections for a Series of Formates, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1997, **94**, 1634-1641.

- [32] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite, The Ultraviolet Bands of OH Fundamental Data, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 1962, **2**, 97-199.
- [33] K.H. Becker und R. Kurtenbach, Kinetische Untersuchungen am NCO($X^2\Pi$)-Radikal, 1994, Berichte der Physikalischen Chemie, Bericht Nr. **31**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal.
- [34] E.H. Fink und V.H. Schmidt, Untersuchung von OH-Reaktionen mittels Excimerlaserphotolyse/ Farbstofflaserfluoreszenz unter troposphärischen Bedingungen, 1985, Berichte der Physikalischen Chemie, Bericht Nr. **8**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal.
- [35] L. Sachs, Angewandte Statistik (Anwendung statistischer Methoden), 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1978.
- [36] S. Noak, Statistische Auswertung von Meß- und Versuchsdaten mit Taschenrechnern und Tischcomputern, de Gruyter-Verlag, Berlin, 1980, 251-253.
- [37] R. Zellner, Non-Arrhenius Behavior in Bimolecular Reactions of the OH Radical, J. Phys. Chem., 1979, **83**, 18-23.
- [38] R. Zellner and W. Steinert, A Flash Photolysis Study of the Rate of the Reaction $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ over an Extended Temperature Range, Int. J. Chem. Kinet., 1976, **8**, 397-409.
- [39] A.A. Westenberg and N. de Haas, Rates of $\text{CO} + \text{OH}$ and $\text{H}_2 + \text{OH}$ over an Extended Temperature Range, J. Chem. Phys., 1973, **58**, 4061-4065.

- [40] I. Barnes, 2001, persönliche Mitteilung.
- [41] R. Atkinson, Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1997, **26**, 215-290.
- [42] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, Jr.R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi and J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1999, **28**, 191-393.
- [43] A. Mellouki, S. Téton and G. Le Bras, Kinetics of OH Radical Reactions with a Series of Ethers, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1995, **27**, 791-805.
- [44] L. Nelson, O. Rattigan, R. Neavyn and H. Sidebottom, 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.*, 1990, **22**, 1111-1126.
- [45] T.J. Wallington, P. Dagaut, R. Liu and M.J. Kurylo, 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.*, 1988, **20**, 541-547.
- [46] S. Téton, A. Mellouki, G. Le Bras and H. Sidebottom, Rate Constants for Reactions of OH Radicals With a Series of Asymmetrical Ethers and Tert-butyl Alcohol, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, **28**, 291-297.

- [47] R. Atkinson, 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.*, 1986, **18**, 555-568.
- [48] R. Atkinson, 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.*, 1987, **19**, 799-828.
- [49] E.S.C. Kwok and R. Atkinson, Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds using a Structure-Reactivity-Relationship: an Update, *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 1685-1695.
- [50] H. Sidebottom, Reduction of Tropospheric Ozone Formation in Europe by Employment of Alternative Industrial Solvents (EUROSOLV), Final Report of the EC Project No. ENV-4-CT97-0414, Dublin, 2000.
- [51] T. Maurer, H. Geiger, I. Barnes, K.H. Becker and L.P. Thüner, Kinetic, Mechanistic and Modeling Study of the OH Radical Initiated Oxidation of Di-n-Butoxymethane (DNBM), *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 11087-11094.
- [52] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley, New York, 1998.