

# Thermische Stabilität von Carbonylradikalen in der Gasphase

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**Stefan Jagiella**  
aus Nagold

Hauptberichter: Prof. Dr. F. Zabel  
Mitberichter: Prof. Dr. E. Roduner  
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 2005

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2005



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>13</b>
2.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	13
2.1.1	Temperierbarer Edelstahlphotoreaktor . . . . .	14
2.1.2	Temperierbarer Quarzphotoreaktor . . . . .	15
2.1.3	FTIR-Messsystem . . . . .	16
2.2	Durchführung der Experimente . . . . .	17
2.2.1	Erzeugung der Carbonylradikale . . . . .	17
2.2.2	Durchführung der kinetischen Messungen . . . . .	18
	Messungen im Edelstahlreaktor . . . . .	18
	Messungen im Quarzreaktor . . . . .	18
2.3	Bestimmung von Konzentrationen . . . . .	19
2.3.1	IR-Spektren . . . . .	19
2.3.2	Kalibrier- und Referenzspektren . . . . .	19
2.3.3	Bestimmung der Konzentrationen von CO und CO <sub>2</sub> . . . . .	20
	Bestimmung im Edelstahlreaktor . . . . .	20
	Bestimmung im Quarzreaktor . . . . .	21
2.4	Referenzspektren der Acylperoxynitrate . . . . .	21
2.5	Synthesen . . . . .	22
2.5.1	Monochloracetaldehyd . . . . .	22
2.5.2	Dichloracetaldehyd . . . . .	22
2.5.3	Methylglyoxal . . . . .	22

<b>3</b>	<b>Grundlagen der Auswertung</b>	<b>23</b>
3.1	Auswertung ohne angeregte Carbonylradikale . . . . .	23
3.2	Berücksichtigung angeregter Carbonylradikale . . . . .	26
3.3	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls	29
<b>4</b>	<b>Theoretische Berechnungen</b>	<b>33</b>
4.1	Quantenchemische Berechnungen . . . . .	33
4.1.1	Geometrien und Frequenzen . . . . .	35
4.1.2	Energien . . . . .	36
4.2	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>39</b>
5.1	Alkylische Carbonylradikale . . . . .	39
5.1.1	Primäre Carbonylradikale . . . . .	40
	<i>n</i> -Butanoyl und <i>n</i> -Pentanoyl . . . . .	40
	3-Methylbutanoyl . . . . .	43
5.1.2	Sekundäre Carbonylradikale . . . . .	45
	2-Methylpropanoyl und 2-Methylbutanoyl . . . . .	45
5.1.3	Tertiäre Carbonylradikale . . . . .	49
	Pivaloyl . . . . .	49
5.2	Chlorsubstituierte Acetylradikale . . . . .	55
5.2.1	Monochloracetyl . . . . .	56
5.2.2	Dichloracetyl . . . . .	60
5.2.3	Trichloracetyl . . . . .	67
5.3	Methylglyoxyl . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>81</b>
6.1	Abhängigkeit von $k_1/k_2$ vom Rest R . . . . .	81
6.2	Absolutwerte für $k_1$ . . . . .	83
6.3	Theoretische Berechnungen . . . . .	84
6.4	Angeregte Carbonylradikale . . . . .	88
6.5	Auswirkungen auf die Atmosphäre . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>

<b>8 Abstract</b>	<b>99</b>
<b>A IR-Spektren der Acylperoxynitrate</b>	<b>103</b>
<b>B Berechnete Enthalpien für die H-Abstraktion an Aldehyden</b>	<b>111</b>
<b>C Verwendete Chemikalien</b>	<b>115</b>

## *Inhaltsverzeichnis*

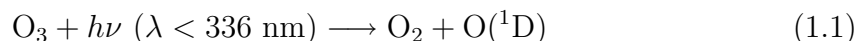
# 1 Einleitung

In die Troposphäre werden große Mengen flüchtiger organischer Verbindungen (*Volatile Organic Compounds*, VOC) emittiert. Diese Emissionen setzen sich zusammen aus biogenen Verbindungen, wie zum Beispiel das von Bäumen emittierte Isopren, und anthropogenen Verbindungen, wie sie zum Beispiel aus Lösemitteln in die Luft gelangen. Die VOC werden in der Troposphäre abgebaut. Diesen Abbauprozess gilt es zu untersuchen, wenn man Vorhersagen über die Auswirkungen von Emissionen auf die Atmosphäre treffen will.

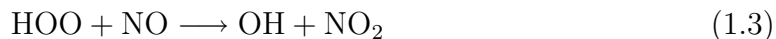
Um die Folgen zu bestimmen, die sich aus dem Eintrag einer Verbindung in die Atmosphäre ergeben, müssen Computer-Modellrechnungen durchgeführt werden, die meteorologische Bedingungen, Emissionsdaten und chemische Reaktionen berücksichtigen. Um die chemischen Umsetzungen in solchen Modellen angemessen zu beschreiben, benötigt man die Geschwindigkeitskonstanten der relevanten Reaktionen aller beteiligten Spezies.

Der vielstufige Abbauprozess von VOC wird zum einen durch Photolyse, zum anderen durch Reaktionen mit in der Troposphäre vorhandenen reaktiven Radikalen in Gang gesetzt. Das wichtigste dieser Radikale ist das Hydroxylradikal.

Hydroxylradikale werden während des Tages durch die Reaktion von angeregten O(<sup>1</sup>D)-Atomen mit Wasser gebildet. O(<sup>1</sup>D) entsteht aus der Photolyse von Ozon:



Eine weitere wichtige Quelle für Hydroxylradikale ist die Reaktion von Hydroperoxidradikalen mit Stickstoffmonoxid:

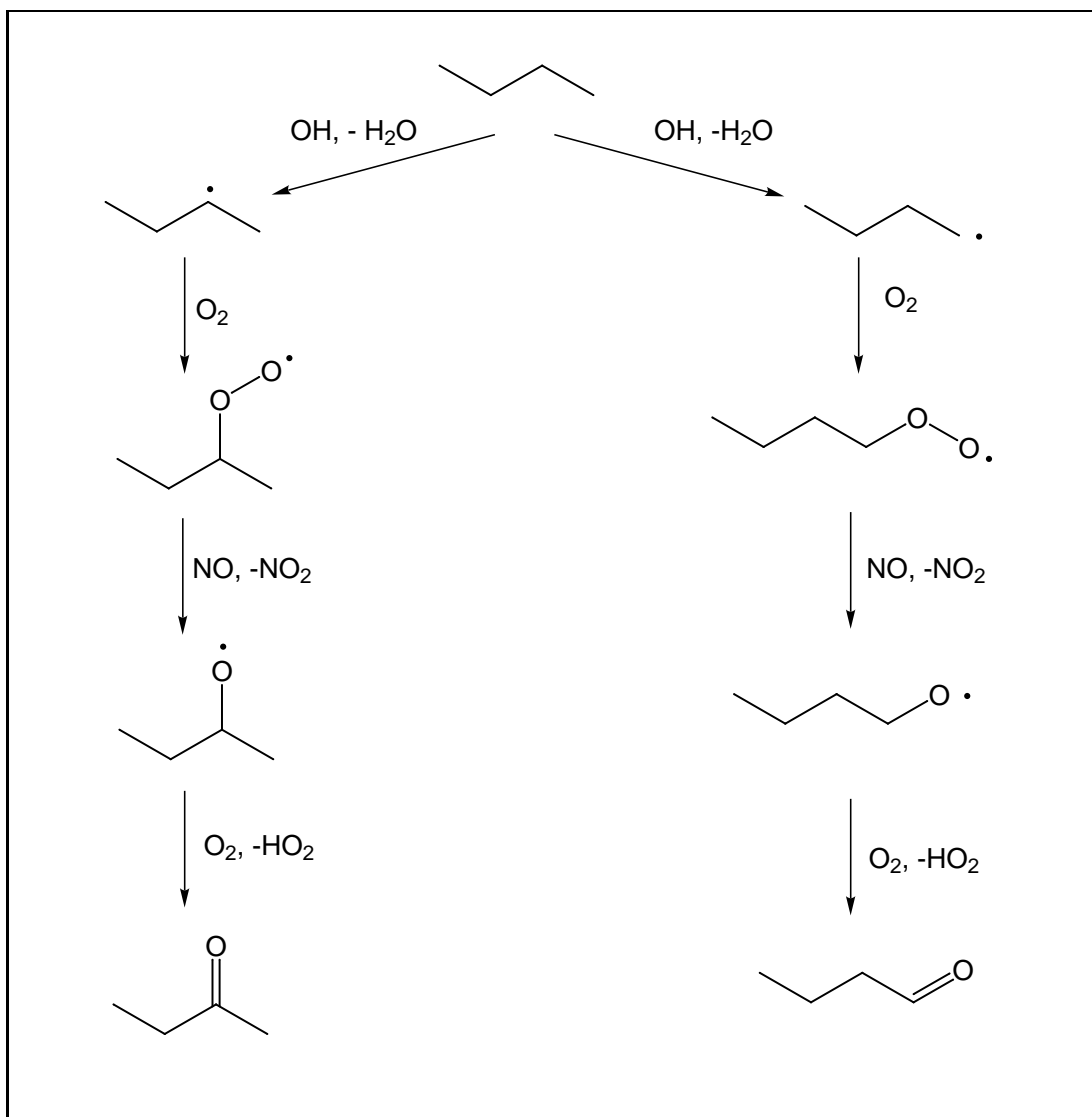


## 1 Einleitung

Die Hydroxylradikale reagieren mit den organischen Verbindungen in der Troposphäre durch Abstraktion eines H-Atoms zu reaktiven organischen Radikalen und Wasser:



Der Abbau verläuft dann, nach Rekombination der organischen Radikale R mit  $\text{O}_2$ , weiter über die entsprechenden Alkoxyradikale zu Ketonen bzw. Aldehyden sowie über weitere Zwischenstufen bis zum  $\text{CO}_2$ . In Abbildung 1.1 ist die Reaktionsfolge für den Abbau des Butans bis zur Aldehyd- bzw. Ketonstufe schematisch dargestellt.

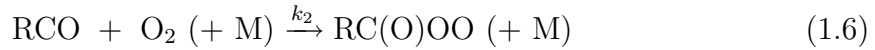
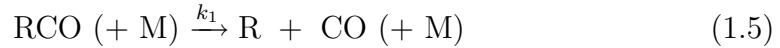


**Abbildung 1.1:** Abbau von Butan in der Atmosphäre bis zum Aldehyd bzw. Keton.



Aus den im Zuge dieses Abbauprozesses entstehenden Aldehyden bilden sich durch Reaktion mit Hydroxylradikalen Carbonylradikale.

Carbonylradikale haben in der Atmosphäre im wesentlichen zwei Reaktionsmöglichkeiten, den thermischen Zerfall und die Rekombination mit Sauerstoff:



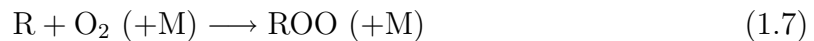
Die Rekombinationsreaktion 1.6 sollte eine geringe Aktivierungsenergie besitzen und so im wesentlichen von den Stoßparametern abhängen. Für das Acetylradikal sind verlässliche Werte für  $k_2$  bekannt [1, 2], die sich auch auf die Rekombination anderer Acylradikale mit  $\text{O}_2$  übertragen lassen sollten.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Decarboxylierungsreaktion 1.5 sind nur für wenige Carbonylradikale bekannt; sie können sich je nach Natur des Restes R um viele Zehnerpotenzen unterscheiden.

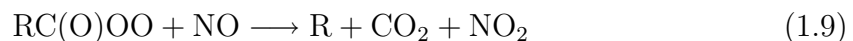
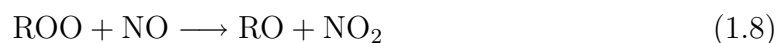
Von besonderem Interesse für die Atmosphärenchemie ist das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ , da dieser Wert das Schicksal der Carbonylradikale unter atmosphärischen Bedingungen bestimmt.

Da also  $k_2$  für verschiedene Acylradikale ähnlich groß ist,  $k_1$  jedoch stark von der Natur des Restes R abhängt, ist für das Verhältnis  $k_1/k_2$  die Größe von  $k_1$  entscheidend. Damit erlaubt die experimentelle Bestimmung von  $k_1/k_2$  die Bestimmung der experimentell nicht leicht zugänglichen Zerfallskonstanten  $k_1$ .

Das Verhältnis von Decarboxylierung zu Reaktion mit  $\text{O}_2$  ist relevant für die troposphärische Ozonbildung. Die Alkylradikale, die sich über den Weg der Decarboxylierung aus den Acylradikalen bilden, reagieren mit atmosphärischem Sauerstoff zu Alkylperoxyradikalen; die Acylradikale rekombinieren mit Sauerstoff zu Acylperoxyradikalen:

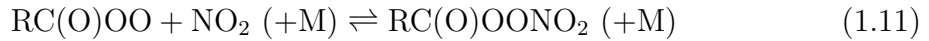
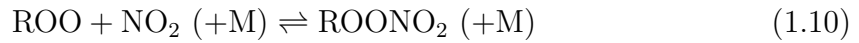


Diese reagieren mit Stickstoffmonoxid:



## 1 Einleitung

Dabei wird Stickstoffmonoxid in Stickstoffdioxid verwandelt. Die Peroxyradikale können auch reversibel mit Stickstoffdioxid rekombinieren:

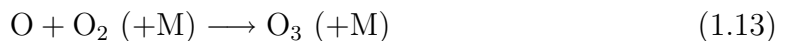


Die Acylperoxynitrate besitzen eine höhere thermische Lebensdauer als die Alkylperoxynitrate. Sie können als Reservoir für Stickoxide dienen und  $\text{NO}_2$  über lange Strecken von belasteten Regionen in entfernte Reinluftgebiete transportieren.

Stickstoffdioxid wird durch Sonnenlicht zum Teil photolysiert:



Der so gebildete atomare Sauerstoff kann nun mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagieren:



Ozon bildet mit NO wieder Sauerstoff und  $\text{NO}_2$ :



Dies bedeutet, dass die Ozonkonzentration entscheidend davon abhängt, ob NO auf andere Weise als in Reaktion 1.14 wieder in  $\text{NO}_2$  umgewandelt wird, nämlich in den Reaktionen 1.8 bzw. 1.9 (einschließlich  $\text{R} = \text{H}$ ). Die Ozonbildung durch einen bestimmten Kohlenwasserstoff in bodennahen Schichten wird danach näherungsweise durch die Zahl der Reaktionsschritte 1.8 bzw. 1.9 bestimmt, die während des Abbaus dieses Kohlenwasserstoffs auftreten.

Wegen der Vielzahl der Verbindungen von atmosphärischer Bedeutung ist es nicht möglich, für alle interessanten Verbindungen Werte für  $k_1$  und  $k_2$  zu bestimmen. Daher benötigt man sogenannte Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, die es erlauben, aus der Struktur einer Verbindung die relative Bedeutung der Reaktionen 1.5 und 1.6 für einzelne Carbonylradikale abzuschätzen, ohne dass Messwerte für die Geschwindigkeitskonstanten von 1.5 und 1.6 vorhanden sein müssen. Um solche Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufstellen zu können, benötigt man verlässliche Messungen an Modellverbindungen.

In dieser Arbeit sollte das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für den thermischen Zerfall zu der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Rekombination mit Sauerstoff für verschiedene Carbonylradikale RCO untersucht werden. Dabei sollte besonders darauf geachtet werden, ob dieses Verhältnis systematisch von der Art des Restes R abhängt. Zu diesem Zweck wurden Carbonylradikale mit verschiedenartigen Resten R in einer kontinuierlichen Photolyse erzeugt und aus der Produktanalyse durch Infrarotspektroskopie auf das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten geschlossen. Aus den Verhältnissen  $k_1/k_2$  wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  des thermischen Zerfalls bestimmt.

Es wurden alle möglichen Isomere der Acylradikale mit gesättigtem alkyli-schen Rest R und 4 oder 5 Kohlenstoffatomen untersucht. Damit sollte die Abhängigkeit des Verhältnisses  $k_1/k_2$  vom Verzweigungsgrad der alkyli-schen Carbonylradikale geklärt werden. Weiterhin wurde die Reihe der chlo-rsubstituierten Acetylradikale, Monochloracetyl, Dichloracetyl und Trichloracetyl, betrachtet, um den Einfluss von Chlo-rsubstituenten auf den thermischen Zerfall zu ermitteln. Schließlich wurde der Einfluss einer weiteren Carbonylfunktion in Nachbarschaft zum radikalischen Zentrum am Beispiel des Methylglyoxy-radikals untersucht.

Über quantenchemische Berechnungen sollte weiterhin geklärt werden, inwieweit sich die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls heute bereits zuverlässig theoretisch vorhersagen lässt und ob die Rechnungen Einblicke in die Chemie der Carbonylradikale erlauben, die über die Ergebnisse der experimentellen Bestimmungen hinausgehen.

## *1 Einleitung*

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Experimenteller Aufbau

Alle Experimente dieser Arbeit wurden in einem Messsystem durchgeführt, das aus zwei temperierbaren Photoreaktoren besteht. Es bietet die Möglichkeit, sowohl UV- als auch IR-Spektren von Gasgemischen aufzunehmen. In dieser Arbeit wurden zur Analyse der Experimente ausschließlich IR-Spektren genutzt, die Beschreibung im folgenden beschränkt sich daher auf den IR-Teil des Systems. Das gesamte Messsystem ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

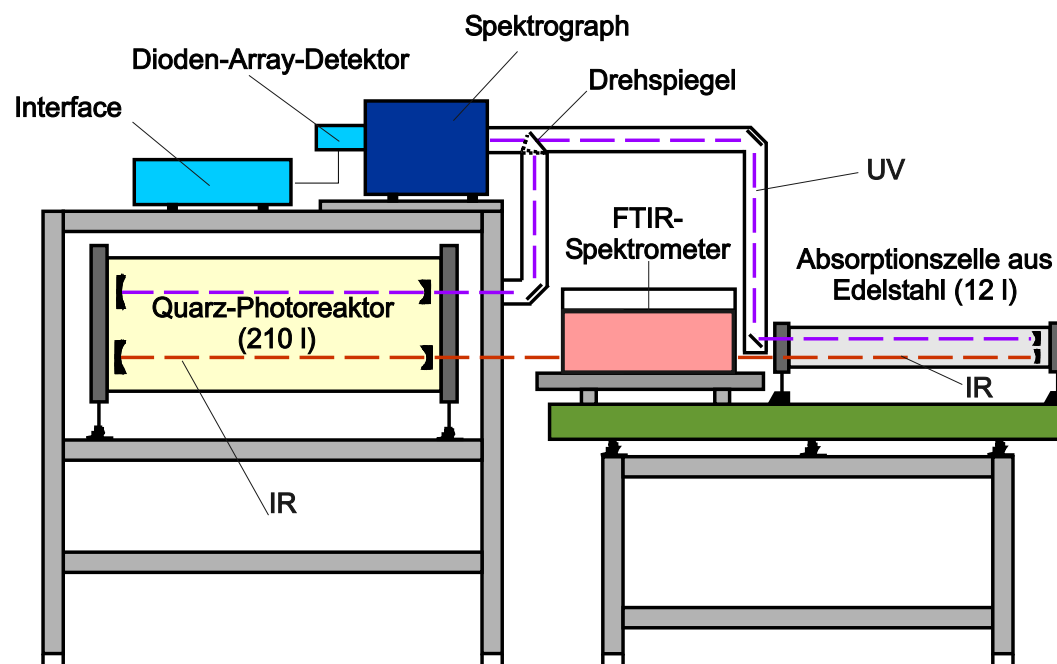


Abbildung 2.1: Schematische Übersicht über das Messsystem.

### 2.1.1 Temperierbarer Edelstahlphotoreaktor

Die Messungen an den alkylichen Carbonylradikalen wurden vor der kompletten Fertigstellung des Quarzphotoreaktors abgeschlossen und daher im temperierbaren Edelstahlreaktor ( $V = 12200 \text{ cm}^3$ ) durchgeführt (Abbildung 2.2). Er besteht aus einem Edelstahlrohr von 1 m Länge, dessen Innenseite elektropoliert ist, um die Oberfläche und damit Adsorption und Nebenreaktionen auf der Wand zu minimieren. Der Reaktor lässt sich über ein Pumpensystem, bestehend aus einer Drehschiebervakuumpumpe (Pfeiffer UNO 005) und einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TSH 064D), bis zu einem Enddruck von  $1 \times 10^{-4}$  mbar evakuieren.

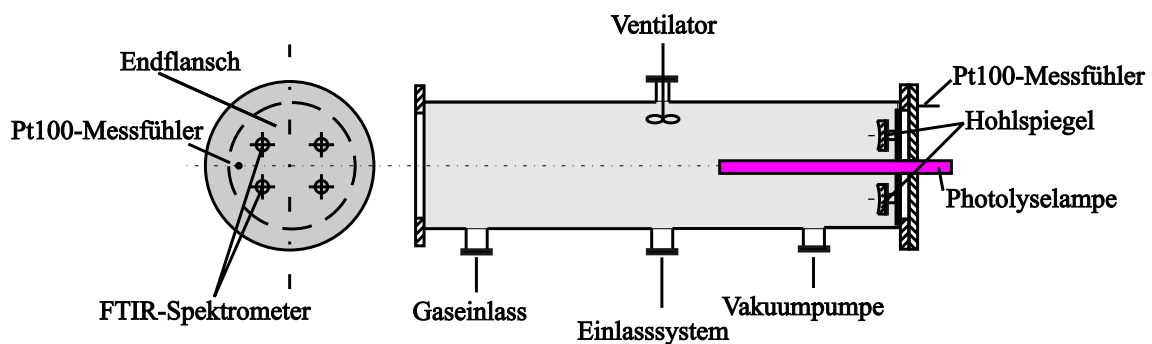


Abbildung 2.2: Aufbau der Edelstahlphotoreaktors.

Zur Druckmessung sind zwei kapazitive Druckaufnehmer (MKS-Baratron) mit den Anzeigebereichen 0–1000 mbar (Typ 122,  $\pm 0.5$  % vom Messwert) und 0–1 mbar (Typ 622,  $\pm 0.25$  % vom Messwert) eingebaut. Der Reaktor lässt sich über Kupferwärmetauscherschlangen, die das gesamte Reaktorrohr umgeben, von  $-10$  °C bis  $+50$  °C temperieren. Als Temperierflüssigkeit wird Silikonöl (Bayer KT3) verwendet, das von einem Thermostaten (Lauda RE307) auf  $\pm 0.15$  °C genau temperiert wird.

Zur Temperaturkontrolle sind an den beiden Endflanschen zwei Widerstandsmessfühler (Typ Pt100  $\pm 0.1$  K) angebracht, die in Edelstahlröhrchen eingeschlossen sind und ca. 8 cm in den Gasraum ragen. Zur Durchmischung des Volumens dient ein Ventilator mit Edelstahlflügeln, der von außen über eine vakuumdichte Magnetkuppelung angetrieben wird. Der Reaktor kann über drei Membranventile mit Stickstoff, Sauerstoff und synthetischer Luft befüllt werden.

Zum Eindosieren von Flüssigkeiten und Gasen mit Hilfe von Präzisionsglasspritzen sind am Reaktor zwei Septen angebracht. Leicht verdampfbare Flüssigkeiten können

auch über ein Einlasssystem mit einem kalibrierten Kolben ( $V = 1055.4 \text{ ml}$ ) oder direkt in den Gasraum des Reaktors unter Messung des Dampfdruckes eindosiert werden. Das Einlasssystem kann über eine Drehschiebervakuumpumpe (Pfeiffer DUO 010) getrennt vom Reaktionsraum evakuiert werden. Zur Druckkontrolle ist ein kapazitiver Druckaufnehmer mit einem Messbereich von 0–10 mbar (MKS Baratron Typ 622,  $\pm 0.25 \%$ ) angebracht.

An einem der Endflansche ist ein an einem Ende verschlossenes Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 2.3 cm angebracht, das ca. 25 cm in den Reaktorinnenraum hineinragt. In dieses Quarzrohr kann eine Leuchtstoffröhre (8 W) eingebracht werden. Zur Ein- und Auskopplung des IR-Messstrahls sind in den anderen Endflansch zwei Kaliumbromidfenster eingelassen. Der Messstrahl wird an der anderen Innenseite des Reaktors von einem goldbeschichtetem Hohlspiegel ( $f = 1016 \text{ mm}$ ) reflektiert. Die so erreichte Absorptionsweglänge beträgt 192 cm.

### 2.1.2 Temperierbarer Quarzphotoreaktor

Die Messungen an den chlorierten Acetylradikalen und am Methylglyoxyradikal wurden in einem temperierbaren Photoreaktor aus Quarz durchgeführt (siehe Abbildung 2.3).

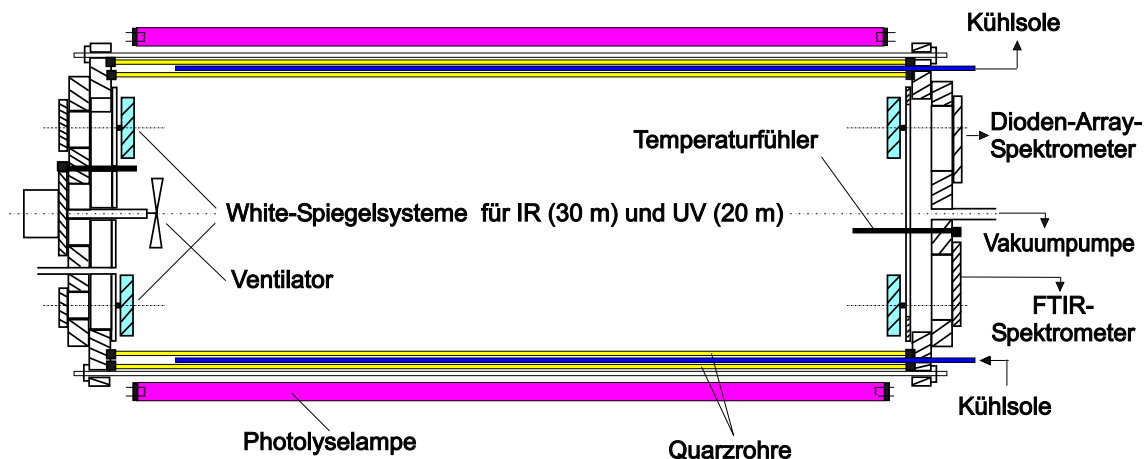


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Quarzphotoreaktors.

Der Reaktor ( $V = (209.4 \pm 1.6) \text{ l}$ ) besteht aus zwei konzentrischen Quarzrohren von 1.3 m Länge (Innendurchmesser 45.8 und 50.8 cm, Wandstärke 0.5 cm); durch den

## 2 Experimenteller Teil

2 cm dicken Zwischenraum wird temperiertes Silikonöl gepumpt. Die zwei Quarzrohre werden von zwei Edelstahlfanschen zusammengehalten, die von 12 Spannstäben gegen die Quarzrohre gepresst werden; die Fansche werden ebenfalls von temperiertem Silikonöl durchflossen. Die Temperatur des Silikonöls wird von einem Kryostaten vom Typ Haake KT90W auf  $\pm 0.5$  °C konstant gehalten. Auf diese Weise lassen sich Messtemperaturen von  $-20$  °C bis  $+50$  °C einstellen. Die Temperatur des Silikonöls kann durch vier Widerstands-Messfühler (Typ Pt100  $\pm 0.1$  K) kontrolliert werden. An jeder Seite sind in die Endfansche ein Pt100-Messfühler und ein Thermoelement eingelassen, die ca. 10 cm in den Gasraum ragen. Die Temperatur-Messfühler werden in einstellbarem Takt (wenige Sekunden bis einige Minuten) regelmäßig abgefragt, dabei werden die Pt100-Elemente nur für jeweils 0.2 Sekunden vom Messstrom ( $I = 1$  mA) durchflossen, so dass auch bei einer Temperaturmessung bei niedrigem Gesamtdruck nicht mit einer Verfälschung durch Eigenerwärmung zu rechnen ist. Zwei Ventilatoren sorgen für eine Durchmischung des Reaktionsvolumens und gleichen Temperaturinhomogenitäten aus. Der Reaktor kann mittels zweier Vakuumpumpen (Drehschieberpumpe Pfeiffer DUO35, Turbomolekularpumpe Pfeiffer TMH260SG) auf einen Enddruck von  $10^{-5}$  mbar evakuiert werden. Der Reaktor ist von 24 austauschbaren 40 W-Leuchtstoffröhren konzentrisch umgeben; diese Anordnung sorgt für eine konstante Lichtintensität im durchstrahlten Gasraum. Das zur Temperierung verwendete Silikonöl (Bayer KT3) hat für Licht einer Wellenlänge  $\lambda > 250$  nm bei einer Schichtdicke von 2 cm eine Durchlässigkeit von mehr als 70 %. Im Inneren des Reaktors ist für Infrarotmessungen ein White-Spiegelsystem mit einer optischen Weglänge von 29.0 m, bestehend aus drei goldbeschichteten sphärischen Hohlspiegeln (Krümmungsradius 1205 mm), eingebaut. Der Infrarotmessstrahl wird durch seitlich angebrachte KBr-Fenster ein- und ausgekoppelt. Ein zweites White-System mit einer optischen Weglänge von 19.4 m dient UV-Messungen, es besteht aus drei aluminiumbeschichteten sphärischen Hohlspiegeln mit einem Krümmungsradius von 1205 mm.

### 2.1.3 FTIR-Messsystem

Beide Reaktoren sind mit dem selben FTIR-Spektrometer (Nicolet Magna 560) gekoppelt. Über ein in das Spektrometer eingebautes Spiegelumschaltssystem und einen zusätzlichen, drehbaren Spiegel kann zwischen den beiden Reaktoren umge-



schaltet werden. Das Spektrometer und alle Teile des Strahlengangs werden ständig mit Stickstoff gespült. Das Spektrometer ist mit einer Widerstands-Lichtquelle (Typ *ever-glo*), einem KBr-Strahlteiler und einem flüssigstickstoffgekühlten Quecksilber-Cadmiumtellurid(MCT)-Detektor ausgestattet, der von 650 bis 11000  $\text{cm}^{-1}$  verwendbar ist.

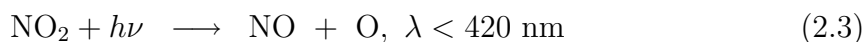
## 2.2 Durchführung der Experimente

### 2.2.1 Erzeugung der Carbonylradikale

Die untersuchten Carbonylradikale wurden *in situ* durch die Reaktion der entsprechenden Aldehyde mit photolytisch erzeugten Bromatomen, Chloratomen und, in einem Fall, Hydroxylradikalen erzeugt.



Zur Photolyse von Brom wurde Licht mit einer Wellenlänge  $> 420 \text{ nm}$  verwendet, da bei dieser Energie die Photolyse von  $\text{NO}_2$  thermodynamisch nicht möglich ist [3, 4].



Im Edelstahlreaktor wurde dies durch eine Halogenlampe (12 V, 50 W) mit Kondensator erreicht, die durch einen Glas-Kantenfilter (Schott GG 420) durch das Quarzrohr in den Reaktionsraum strahlt, bei dem Quarzreaktor durch die Verwendung von entsprechenden gelben Leuchtstoffröhren (Philips 36W/16 yellow).

Chlor kann auf diese Weise nicht photolysiert werden, da es bei Wellenlängen oberhalb von 400 nm nur noch einen sehr kleinen Absorptionsquerschnitt besitzt. Um Chlor in Chloratome zu spalten müssen daher Lampen verwendet werden, bei denen die Gefahr besteht, dass gleichzeitig anwesendes Stickstoffdioxid photolysiert wird. Chlor wurde daher als Radikalquelle nur in zwei Fällen verwendet: zum einen, um Carbonylradikale aus solchen Aldehyden zu erzeugen, die zu langsam mit Bromatomen reagieren, und zum anderen, um Vergleichsmessungen durchzuführen. Wasserstoffperoxid wurde zur Herstellung von OH-Radikalen durch Quecksilber-Niederdrucklampen

## 2 Experimenteller Teil

( $\lambda = 254$  nm, Philips TUV 36W) photolysiert. Bei 254 nm ist der Absorptionsquerschnitt des  $\text{NO}_2$  nur sehr klein, so dass die Photolysegeschwindigkeit vernachlässigbar ist.

### 2.2.2 Durchführung der kinetischen Messungen

#### Messungen im Edelstahlreaktor

Der Thermostat wurde 2–4 h vor den Messungen eingeschaltet. Mit den Messungen wurde erst begonnen, wenn Temperaturkonstanz bei der gewünschten Mess-temperatur erreicht war. Anschließend wurden 0.025 mbar ( $(5.9\text{--}6.1)\times 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ ) des Aldehydes in den evakuierten Gasraum eindosiert. Über Glasspritzen wurden dann zunächst  $(6\text{--}20)\times 10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  Stickstoffdioxid und danach  $(2\text{--}4)\times 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  Brom zugegeben. Anschließend wurde der Reaktor mit dem gewünschten Gasmisch (0.25–1000 mbar Sauerstoff, aufgefüllt mit Stickstoff bis zu einem Gesamtdruck von 1000 mbar) befüllt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit dem Ventilator durchmischt, bis die von den beiden Pt100-Messfühlern ermittelte Temperatur auf weniger als 0.5 K an die Messtemperatur angeglichen war. Danach wurde ein Infrarotspektrum bei ausgeschaltetem Ventilator aufgenommen, um Störungen durch Erschütterungen der Messzelle zu vermeiden, die sich auf die Qualität der Spektren auswirken. Nun wurde bei eingeschaltetem Ventilator 120–240 s photolysiert und anschließend wieder ohne Ventilator ein Infrarotspektrum aufgenommen.

#### Messungen im Quarzreaktor

Der Thermostat wurde 2–4 h vor den Messungen eingeschaltet. Mit den Messungen wurde erst begonnen, wenn Temperaturkonstanz an den vier Messstellen im Silikonöl erreicht war und sich die Temperatur des Gasraums auf weniger als 1 K an die Temperatur des Silikonöls bei der gewünschten Messtemperatur angeglichen hatte. Der Aldehyd ( $(1\text{--}3)\times 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ ) wurde durch Druckmessung über die kalibrierten Kolben des Einlasssystems in den evakuierten Gasraum eindosiert. Anschließend wurde mittels einer Glasspritze  $\text{NO}_2$  ( $(0.5\text{--}1.5)\times 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ ) zugegeben und danach wieder über das Einlasssystem über Druckmessung Brom oder Chlor ( $(4\text{--}10)\times 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ ) hinzugefügt. Der Reaktor wurde mit dem gewünschten Gasmisch (0.25–1000 mbar

Sauerstoff, mit Stickstoff aufgefüllt bis zu einem Gesamtdruck von 1000 mbar) befüllt und das Gemisch mit den zwei Ventilatoren durchmischt, bis der Temperaturunterschied zwischen den beiden Temperaturmessstellen im Gasraum kleiner als 0.5 K war. Nun wurde bei den Experimenten mit Brom mit 24 Lampen (Philips TUV 36W) und bei den Experimenten mit Chlor mit 4 Lampen (Philips TL 40W/05) photolysiert.

## 2.3 Bestimmung von Konzentrationen

### 2.3.1 IR-Spektren

Alle IR-Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  von 650 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Um ein Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, das auch eine Auswertung schwacher Absorptionen erlaubt, wurden für ein Spektrum jeweils 128 Interferogramme akkumuliert (Zeitbedarf ca. 2 min) und gemittelt. Für die Hintergrundspektren (256 Interferogramme) wurde der Reaktor mit den später für die Kalibriermessungen oder die kinetischen Messungen verwendeten Füllgasgemischen (Stickstoff und Sauerstoff in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen) gefüllt. Da in Stickstoff und Sauerstoff jeweils unterschiedliche Mengen von Kohlendioxid und Wasser vorhanden sind, ist so gewährleistet, dass im Hintergrundspektrum die gleichen Mengen an Verunreinigungen vorhanden sind wie in den eigentlichen Messungen. Zudem vermeidet man auf diese Weise das Problem, dass Stickstoff und Sauerstoff eine zwar kleine, aber bei 30 m Absorptionsweglänge und 1 bar durchaus noch erkennbare Infrarotabsorption durch stoßinduzierte Dipolmomente besitzen, die zu Störungen in der Grundlinie führen kann.

### 2.3.2 Kalibrier- und Referenzspektren

Um eine Identifizierung und quantitative Bestimmung von Produkten und Edukten zu ermöglichen, wurden Referenz- und Kalibrierspektren für die verwendeten Substanzen und (wenn die Verbindung verfügbar war) von den erwarteten Produkten aufgezeichnet.

Gasförmige Substanzen wurden mit Präzisionsglasspritzen oder über einen Glaskolben mit kalibriertem Volumen ( $V = 1075.6 \text{ ml}$ ) ins Vakuum eindosiert, anschlie-

## 2 Experimenteller Teil

ßend wurde mit Stickstoff auf 1000 mbar Gesamtdruck aufgefüllt. Flüssige Substanzen wurden über ein Einlasssystem in einen evakuierten, kalibrierten Kolben verdampft und durch Messung des Dampfdrucks dosiert. Anschließend wurde mit Stickstoff auf 1000 mbar aufgefüllt. Aus Spektren bei mehreren unterschiedlichen Konzentrationen wurden unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes,  $\lg(I_0/I) = \varepsilon cd$ , Absorptionskoeffizienten bestimmt.

### 2.3.3 Bestimmung der Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub>

Kohlenmonoxid dient in dieser Arbeit als Maß für den thermischen Zerfall der Carbonylradikale, daher musste der Bestimmung seiner Konzentration besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Im Falle des Methylglyoxylradikals dient das Produkt Kohlenstoffdioxid als Maß für die Rekombination der Carbonylradikale mit Sauerstoff.

Bei der Bestimmung von Konzentrationen aus Gasphasen-IR-Spektren muss berücksichtigt werden, dass die beschränkte Auflösung bei stärkeren Absorptionen zu einer Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz führt [5]. Bei CO und CO<sub>2</sub> macht sich diese Abweichung schon bei kleinen Konzentrationen, wie sie in den Experimenten dieser Arbeit auftreten, bemerkbar und muss berücksichtigt werden. Mit Hilfe von Verdünnungsreihen wurden daher Spektren bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen, so dass für gegebene Produktkonzentrationen jeweils ein Referenzspektrum für nahezu die gleiche CO- oder CO<sub>2</sub>-Konzentration verfügbar war.

#### Bestimmung im Edelstahlreaktor

In dem bei den Messungen im Edelstahlreaktor (R = Alkyl) gewählten Konzentrationsbereich von CO ( $(1-9) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) folgt die Absorption dem Lambert-Beerschen Gesetz. Um auch kleine Konzentrationen zuverlässig bestimmen zu können, wurden die P(5)-P(9)-Linien (2124, 2120, 2116, 2112 und 2107  $\text{cm}^{-1}$ ) der Rotationsstruktur gemittelt und daraus ein effektiver Absorptionskoeffizient bestimmt. Dieser Absorptionskoeffizient wurde bei 298 K und bei 318 K ermittelt und erwies sich bei 318 K um 1.5% kleiner als bei 298 K. Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten bei anderen Temperaturen wurde ausgehend von diesen Werten linear inter- oder extrapoliert.

### Bestimmung im Quarzreaktor

Aufgrund der längeren Absorptionsweglänge macht sich im Quarzreaktor die Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz schon sehr früh bemerkbar. Es wurden daher über mehrere Verdünnungsreihen Referenzspektren für CO und CO<sub>2</sub> bei 298 K und unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen. Diese Spektren wurden dann verwendet, um die Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> in den Produktspektren der Experimente zu bestimmen. Um die Konzentrationen einer der beiden Komponenten in einem gegebenen Produktgemisch zu ermitteln, wurden die Absorptionen der beiden Referenzspektren mit der nächstniedrigeren und der nächsthöheren Absorption von der Absorption im Produktgemisch subtrahiert. Aus den auf diese Weise erhaltenen beiden Konzentrationen wurde die gesuchte Konzentration durch Interpolation bestimmt.

## 2.4 Referenzspektren der Acylperoxynitrate

Die Acylperoxynitrate wurden als quantitatives Maß für die Rekombination der Acylradikale mit Sauerstoff verwendet (siehe Gleichungen 3.4 und 3.6). Da die Acylperoxynitrate in reiner Form synthetisch nur schwer zugänglich sind, wurden die Referenzspektren *in situ* durch Photolyse eines Aldehyd/Br<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisches erzeugt. Es wurden Experimente durchgeführt, die denen zur Ermittlung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten entsprachen. Die Sauerstoffkonzentration wurde allerdings so hoch gewählt, dass mit einer vollständigen Umsetzung des Carbonylradikals zu dem entsprechenden Acylperoxynitrat zu rechnen ist. Nach Subtraktion der Spektren des Aldehyds, von NO<sub>2</sub> und HBr erhält man auf diese Weise ein Referenzspektrum des Acylperoxynitrates. Auf die beschriebene Weise konnten Spektren für die Acylperoxynitrate ausgehend von allen Aldehyden RCHO mit alkyliischen R sowie ausgehend vom Monochloracetaldehyd erhalten werden. Die Vorgehensweise für Dichloracetaldehyd und Trichloracetaldehyd (Chloral) ist in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 beschrieben. Im Anhang A finden sich die auf diese Weise erhaltenen Spektren der Acylperoxynitrate.

## 2.5 Synthesen

### 2.5.1 Monochloracetaldehyd

Monochloracetaldehyd ist als 50%ige wässrige Lösung erhältlich (Aldrich). Diese Lösung wird mit Pentan im Scheidetrichter mehrfach extrahiert (insgesamt mit ca. dem dreifachen Volumen). Die organische Phase wird anschließend mit wasserfreiem Natriumsulfat über Nacht getrocknet, danach wird das Pentan abkondensiert und der verbleibende Chloracetaldehyd unter Stickstoff-Atmosphäre destilliert (Sdp. 110 °C).

### 2.5.2 Dichloracetaldehyd

30 g Dichloracetaldehyd-diethylacetal (Aldrich) werden zusammen mit 40 g Benzoesäureanhydrid in einem 100 ml-Rundkolben vorgelegt. Nach Zugabe von 1.5 ml konz. Schwefelsäure wird langsam in einem Ölbad über 2 Stunden bis auf 200 °C erhitzt. Dabei destillieren beginnend bei einer Badtemperatur von 160 °C ca. 10 ml Dichloracetaldehyd (Spd. 85–90 °C) über eine kurze Vigreux-Kolonnen über [6,7].

### 2.5.3 Methylglyoxal

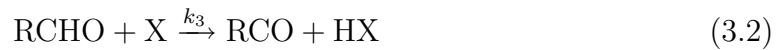
Methylglyoxal ist nur als 40%ige Lösung in Wasser erhältlich (Aldrich). Um reines Methylglyoxal zu erhalten, werden 10 Tropfen der Lösung in eine zweiteilige Ampulle gegeben. Zu dieser Lösung werden 20 ml eines Gemisches aus einem Teil Phosphor-pentoxid und zwei Teilen trockenen Seesandes hinzugefügt. Die Ampulle wird mit Eiswasser gekühlt und an einer Vakuumapparatur kurz evakuiert, anschließend wird mit einem Heißluftgebläse erhitzt und in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr unkondensiert. Um eventuell entstandenes Kohlenstoffmonoxid abzutrennen, wird das grün-gelbe Methylglyoxal anschließend durch mehrmaliges Einfrieren und Auftauen im Vakuum entgast.

# 3 Grundlagen der Auswertung

## 3.1 Auswertung ohne angeregte Carbonylradikale

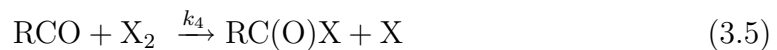
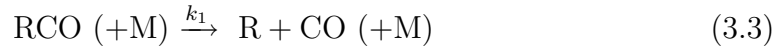
Die Experimente dieser Arbeit hatten zum Ziel, die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  des thermischen Zerfalls von Carbonylradikalen (RCO) in Abhängigkeit vom Rest R und, wenn möglich, von der Temperatur zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das Verhältnis von  $k_1$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Rekombination von Carbonylradikalen mit Sauerstoff bestimmt.

Dazu werden in einer Atmosphäre von Stickstoff und Sauerstoff in variablen Mischungsverhältnissen und in Gegenwart von  $\text{NO}_2$  Acylradikale (RCO) durch die Reaktion von photolytisch gebildeten Halogenatomen (X) mit Aldehyden erzeugt:



In Tabelle 3.1 sind experimentelle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 3.2 für einige der in dieser Arbeit untersuchten Aldehyde angegeben.

Die so entstandenen Carbonylradikale haben unter diesen Bedingungen drei Möglichkeiten der Weiterreaktion:



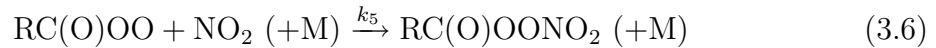
Das Verhältnis  $k_4/k_2$  beträgt für das Acetylradikal nach Kaiser *et al.*  $7.9 \pm 0.5$  (296 K, 700 Torr) [11]. Die Reaktion der Carbonylradikale mit elementarem Halogen (Reaktion 3.5) spielt nur bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen eine Rolle und ist im folgenden vernachlässigt.

### 3 Grundlagen der Auswertung

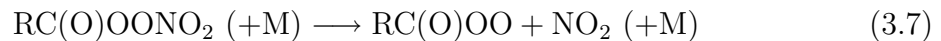
Aldehyd	X	$k_3/\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Lit.
2-Methylpropanal	Br	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	[8]
	Cl	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	[9]
	OH	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-11}$	[9]
Pivalinaldehyd	Br	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	[8]
	Cl	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	[9]
	OH	$(2.7 \pm 0.4) \times 10^{-11}$	[9]
Monochloracetaldehyd	Cl	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-11}$	[10]
	OH	$(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	[10]
Dichloracetaldehyd	Cl	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	[10]
	OH	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	[10]
Chloral	Br	$\leq 1.7 \times 10^{-15}$	[8]
	Cl	$(7.1 \pm 0.5) \times 10^{-12}$	[10]
	OH	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	[10]

**Tabelle 3.1:** Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{RCHO} + \text{X} \rightarrow \text{RCO} + \text{HX}$  für verschiedene Aldehyde bei 298 K.

Die Acylperoxyradikale werden durch Reaktion mit Stickstoffdioxid abgefangen:



Die auf diese Weise gebildeten Acylperoxynitrate sind in Gegenwart von Stickstoffdioxid und in Abwesenheit von Stickstoffmonoxid auf der Zeitskala der Experimente stabil. Die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall nach

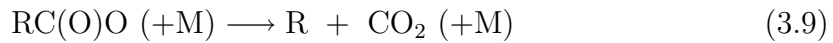
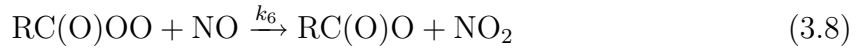


beträgt beim Acetylperoxynitrat ( $\text{R} = \text{CH}_3$ )  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (298 K, 1 bar) [12], das entspricht einer thermischen Lebensdauer von ca. 40 min. In Gegenwart von Stickstoffdioxid können die Acylperoxynitrate außerdem über Reaktion 3.6 zurückgebildet werden, so dass sie unter diesen Bedingungen über längere Zeit stabil sind. Mit eventuell vorhandenem Stickstoffmonoxid reagieren die Acylperoxyradikale zu den analogen



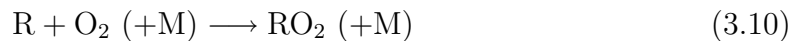
### 3.1 Auswertung ohne angeregte Carbonylradikale

Carboxylradikalen, die anschließend decarboxylieren und somit Alkylradikale bilden:



Da die Geschwindigkeitskonstanten  $k_5$  und  $k_6$  in der gleichen Größenordnung sind, ist die Stabilität der Acylperoxynitrate wesentlich vom Konzentrationsverhältnis Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid abhängig (für das Acetylperoxyradikal ist  $k_5/k_6 = 0.45 \pm 0.05$  bei 304 K, 1000 mbar [13]). Die Experimente dieser Arbeit wurden in Abwesenheit von NO durchgeführt. Durch die Wahl entsprechender Photolyselampen wurde darauf geachtet, dass möglichst kein NO aus der Photolyse des  $\text{NO}_2$  entsteht. Wenn, um Chlor zu photolysieren, Lampen gewählt werden mussten, bei denen die Gefahr besteht, dass  $\text{NO}_2$  photolysiert, wurde die Stickstoffdioxidkonzentration möglichst klein gewählt (ca. das 1.5fache der erwarteten Menge an Acylperoxynitrat, siehe Kapitel 2). Auf diese Weise wurde die Ausbeute an NO so klein gehalten, dass, selbst wenn alles durch die Photolyse gebildete NO mit den Acylperoxyradikalen reagiert, die Auswirkungen auf die Ausbeute an Acylperoxynitrat vernachlässigbar blieben.

Die aus dem Zerfall der Carbonylradikale entstandenen Radikale R (in dieser Arbeit Alkyl, Chlormethyl) reagieren, durch Rekombination mit Sauerstoff und  $\text{NO}_2$ , zu den im Vergleich zu den Acylperoxynitraten thermisch weniger stabilen (Chlor-)Alkylperoxynitraten:



Die Alkylperoxynitrate sind als Nebenprodukte immer dann zu erwarten, wenn auch Kohlenstoffmonoxid entsteht.

Für die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls über Reaktion 3.3 erhält man:

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{RCO}] \quad (3.12)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Acylperoxynitrat über die Reaktionsfolge 3.4 und 3.6 lautet für den hier gegebenen Fall, dass die Rekombination mit Sauerstoff 3.4 geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$\frac{d[\text{RC(O)OONO}_2]}{dt} = k_2 \cdot [\text{RCO}] \cdot [\text{O}_2] \quad (3.13)$$

### 3 Grundlagen der Auswertung

Führt man die Photolyse des Aldehyd/ $X_2$ / $NO_2$ / $O_2$ / $N_2$ -Gemisches nun in Gegenwart eines genügend großen Überschusses an Sauerstoff durch, so dass die Sauerstoffkonzentration als konstant angesehen werden kann, ergibt sich durch Integration

$$\begin{aligned} [\text{CO}]_t &= \int_{[\text{CO}]_0=0}^{[\text{CO}]_t} d[\text{CO}] \\ &= k_1 \cdot \int_0^t [\text{RCO}] dt \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} [\text{RC(O)OONO}_2]_t &= \int_{[\text{RC(O)OONO}_2]_0=0}^{[\text{RC(O)OONO}_2]_t} d[\text{RC(O)OONO}_2] \\ &= k_2 \cdot [\text{O}_2] \cdot \int_0^t [\text{RCO}] dt \end{aligned} \quad (3.15)$$

Aus Gleichung 3.14 und Gleichung 3.15 folgt:

$$\frac{[\text{CO}]_t}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t} = \frac{k_1}{k_2 \cdot [\text{O}_2]} \quad (3.16)$$

Das Verhältnis

$$\frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.17)$$

sollte also für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen konstant sein.

## 3.2 Berücksichtigung angeregter Carbonylradikale

Verwendet man Bromatome zur Erzeugung der Carbonylradikale, können die Messungen wie im vorherigen Abschnitt beschrieben ausgewertet werden. Erzeugt man die Carbonylradikale allerdings mit Chloratomen oder OH-Radikalen, so erweist sich das Verhältnis

$$\frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$$

als abhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Dieses Verhalten kann man mit der Annahme erklären, dass ein Teil der Carbonylradikale angeregt entsteht und spontan zerfällt.

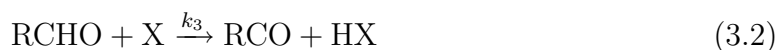
Reaktion 3.2 ist für  $X = \text{Br}$  nahezu thermoneutral, besitzt aber für Chloratome und noch deutlicher für Hydroxylradikale eine große Überschussenergie (siehe Tabelle 3.2).

### 3.2 Berücksichtigung angeregter Carbonylradikale

RCHO	X	$\Delta_r H_{298}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
Acetaldehyd	Br	7.5
	Cl	-57.8
	OH	-123.2
Propionaldehyd	Br	5.0
	Cl	-60.3
	OH	-125.7
Benzaldehyd	Br	-2.8
	Cl	-68.0
	OH	-133.4

**Tabelle 3.2:** Enthalpien für die Reaktion 3.2,  $\text{RCHO} + \text{X} \longrightarrow \text{RCO} + \text{HX}$ , berechnet aus den experimentellen Dissoziationsenergien für  $\text{RC(O)-H}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H-OH}$  [14].

Ein Teil der in dieser Reaktion entstehenden Carbonylradikale kann mit so viel Überschussenergie entstehen (Reaktion 3.18), dass die Aktivierungsbarriere überschritten wird und das Radikal zerfällt, bevor es durch Stöße mit dem Badgas deaktiviert werden kann (durchschnittlich werden pro Stoß mit  $\text{N}_2$  ca. 1.5 kJ/mol zum Stickstoff übertragen [15]).

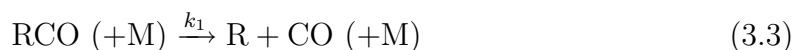


Diese angeregten Carbonylradikale zerfallen spontan, ohne dass eine Konkurrenz zur Rekombination mit Sauerstoff möglich wäre (nur ca. jeder hundertste Stoß mit Sauerstoff führt zur Rekombination mit Sauerstoff):



Es gilt  $k'_1 \gg k_1$  und  $k'_1 \gg k_2 \cdot [\text{O}_2]$ .

Der restliche Teil der Radikale zerfällt mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ :



### 3 Grundlagen der Auswertung

Diese Reaktion steht mit der Rekombination von RCO mit Sauerstoff in Konkurrenz:



Aus diesem Mechanismus erhält man die Geschwindigkeitsgesetze für RCO und RCO\*:

$$\frac{d[\text{RCO}]}{dt} = k_3[\text{RCHO}][\text{X}] - k_1[\text{RCO}] - k_2[\text{O}_2][\text{RCO}] \quad (3.20)$$

$$\frac{d[\text{RCO}^*]}{dt} = k'_3[\text{RCHO}][\text{X}] - k'_1[\text{RCO}^*] \quad (3.21)$$

Mit Hilfe des Quasistationaritätsprinzips

$$\frac{d[\text{RCO}]}{dt} \approx 0 \quad (3.22)$$

$$\frac{d[\text{RCO}^*]}{dt} \approx 0 \quad (3.23)$$

folgt:

$$[\text{RCO}] = \frac{k_3[\text{RCHO}][\text{X}]}{k_1 + k_2[\text{O}_2]} \quad (3.24)$$

$$[\text{RCO}^*] = \frac{k'_3[\text{RCHO}][\text{X}]}{k'_1} \quad (3.25)$$

Damit ergibt sich für die Produkte CO und RC(O)OONO<sub>2</sub>:

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_1[\text{RCO}] + k'_1[\text{RCO}^*] \quad (3.26)$$

$$= \frac{k_1 k_3 [\text{RCHO}] [\text{X}]}{k_1 + k_2 [\text{O}_2]} + k'_3 [\text{RCHO}] [\text{X}] \quad (3.27)$$

$$\frac{d[\text{RC(O)OONO}_2]}{dt} = k_2[\text{RCO}][\text{O}_2] \quad (3.28)$$

$$= \frac{k_2 k_3 [\text{RCHO}] [\text{X}] [\text{O}_2]}{k_1 + k_2 [\text{O}_2]} \quad (3.29)$$

und nach Integration:

$$[\text{CO}]_t = \frac{k_1 k'_3 + k_2 k'_3 [\text{O}_2] + k_1 k_3}{k_1 + k_2 [\text{O}_2]} \int_0^t [\text{RCHO}] [\text{X}] dt \quad (3.30)$$

$$[\text{RC(O)OONO}_2]_t = \frac{k_2 k_3 [\text{O}_2]}{k_1 + k_2 [\text{O}_2]} \int_0^t [\text{RCHO}] [\text{X}] dt \quad (3.31)$$

Für den Quotienten von  $[\text{CO}]_t$  und  $[\text{RC(O)OONO}_2]_t$  erhält man aus den Gleichungen 3.30 und 3.31:

$$\frac{[\text{CO}]_t}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t} = \frac{k_1 k'_3 + k_2 k'_3 [\text{O}_2] + k_1 k_3}{k_2 k_3 [\text{O}_2]} \quad (3.32)$$

### 3.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls

$$\frac{[\text{CO}]_t [\text{O}_2]}{[\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2]_t} = \frac{(k_3 + k'_3)k_1}{k_2 k_3} + \frac{k'_3}{k_3} [\text{O}_2] \quad (3.33)$$

Mit  $c = \frac{(k_3 + k'_3)k_1}{k_2 k_3}$  und  $m = \frac{k'_3}{k_3}$  ergibt sich:

$$\frac{[\text{CO}]_t [\text{O}_2]}{[\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2]_t} = c + m [\text{O}_2] \quad (3.34)$$

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Auftragung von  $\frac{[\text{CO}]_t [\text{O}_2]}{[\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2]_t}$  gegen die Sauerstoff-Konzentration erhält man so für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall und der Rekombination mit Sauerstoff

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c}{m + 1} \quad (3.35)$$

und für den Anteil  $P$  der angeregten Carbonylradikale

$$P \equiv \frac{k'_3}{k_3 + k'_3} = \frac{m}{m + 1} \quad (3.36)$$

Wertet man diese Messungen wie im Abschnitt 3.1 beschrieben aus (also ohne die Beteiligung aktivierter Radikale anzunehmen), so erhält man analog zu Gleichung 3.17 ein effektives Verhältnis  $\frac{k_{1,\text{eff}}}{k_2}$ :

$$\frac{k_{1,\text{eff}}}{k_2} \equiv \frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2]_t} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{1}{1 - P} + \frac{P}{1 - P} \cdot [\text{O}_2] \quad (3.37)$$

Dieses effektive Verhältnis ist von der Sauerstoffkonzentration abhängig; sein Wert bei atmosphärischen Bedingungen (Luft, X=OH) ist es, der für das atmosphärische Verhalten von Carbonylradikalen bestimmend ist. Kennt man bei einer Sauerstoffkonzentration  $k_1/k_2$  und  $k_{1,\text{eff},X}/k_2$ , so kann man daraus den Anteil der angeregten Carbonylradikale bestimmen:

$$P = \frac{(k_{1,\text{eff},X}/k_2) - (k_1/k_2)}{(k_{1,\text{eff},X}/k_2) + [\text{O}_2]} \quad (3.38)$$

## 3.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls

Aus der Auswertung der Messwerte dieser Arbeit ergibt sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls  $k_1$  zu der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination mit Sauerstoff  $k_2$  bei 1000 mbar Gesamtdruck. Um daraus die

### 3 Grundlagen der Auswertung

Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls  $k_1$  zu erhalten, benötigt man die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Referenzreaktion. Für  $k_2$  finden sich in der Literatur nur zu wenigen verschiedenen Carbonylradikalen verlässliche Messungen (siehe Tabelle 3.3).

RCO	$k_{2,298\text{ K}}/10^{-12}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$	$p_{\text{tot}}/\text{mbar}$	Lit.
CH <sub>3</sub> CO	$2.0 \pm 0.4$	1.3–5	[1]
	$3.0 \pm 0.6$	930	[11]
	$3.2 \pm 0.6$	400–1460	[16]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	$5.7 \pm 1.4$	2.6–5.2	[1]

**Tabelle 3.3:** Literaturwerte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Rekombination von Carbonylradikalen mit Sauerstoff.

Tyndall *et al.* [16] geben für das Acetylradikal bei 298 K für  $k_2$  einen Wert von  $(3.2 \pm 0.6) \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$  an, der sich bei Gesamtdrücken von über 400 mbar (gemessen bis 1450 mbar) nicht mehr mit dem Druck ändert. Sie bestimmten die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  relativ zu der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{RCO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{RC(O)Cl} + \text{Cl}$ , die als druck- und temperaturunabhängig angenommen wurde. Für 228 K erhalten sie einen innerhalb der Fehlergrenzen identischen Hochdruckwert von  $3.3 \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ . Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Rekombinationsreaktion mit Sauerstoff bei 1 bar keine (oder nur eine sehr kleine) Aktivierungsenergie besitzt und sich nahe am Hochdruckbereich befindet.

Ein einheitlicher Wert

$$k_2 = 3.2 \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$$

wurde für alle in dieser Arbeit untersuchten Carbonylradikale RCO angenommen, um aus den Messwerten für  $k_1/k_2$  die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  des thermischen Zerfalls und über eine Arrheniusauftragung die Aktivierungsenergien für die Reaktion  $\text{RCO} \longrightarrow \text{R} + \text{CO}$  bei 1000 mbar Gesamtdruck zu erhalten. Das entspricht den Annahmen, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  unabhängig von der Art des Restes R im Carbonylradikal RCO ist, und dass sich die Rekombinationsreaktion bei 1000 mbar am Hochdruckbereich befindet und eine Aktivierungsenergie  $E_a = 0$  besitzt. Die letzten beiden Annahmen lassen sich gut mit den Ergebnissen von Tyndall *et al.* [16]

### *3.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls*

für das Acetylradikal vereinbaren. Sie sollten bei den in dieser Arbeit untersuchten größeren Molekülen noch besser erfüllt sein. Die Unsicherheiten, die sich aus diesen Annahmen ergeben, sind in den später angegebenen Fehlern nicht berücksichtigt.

### 3 Grundlagen der Auswertung



# 4 Theoretische Berechnungen

## 4.1 Quantenchemische Berechnungen

Um Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen mit einem starren Übergangszustand vorherzusagen, benötigt man die Energiedifferenz zwischen Reaktand und Übergangszustand  $E_0$  sowie die Schwingungsfrequenzen von Reaktand und Übergangszustand [15]. Um einen sinnvollen Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, müssen vor allem die Aktivierungsenergien  $E_a \equiv -R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)}$  mit hoher Genauigkeit bestimmt werden, da bei 298 K bereits eine Änderung von 4 kJ mol<sup>-1</sup> in der Aktivierungsenergie zu einer um den Faktor 5 anderen Geschwindigkeitskonstanten führt. Die oft eingesetzten (Hybrid-)Dichtefunktionalmethoden [17], die Berechnungen auch an großen Molekülen mit moderatem Aufwand an Zeit und Ressourcen erlauben, eignen sich zu diesem Zweck nicht, da mit ihnen die nötige Genauigkeit der Energien nicht zu erreichen ist. Die Ergebnisse dieser Methoden lassen sich nicht systematisch durch die Wahl eines größeren Basissatzes oder einer besseren Variante der Methode verbessern, vielmehr lässt sich in der Regel nur im Nachhinein durch den Vergleich mit dem Experiment entscheiden, ob eine Methode für einen bestimmten Anwendungsfall geeignet ist. Diese Eigenschaft macht Dichtefunktionalmethoden für eine quantitative Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten wenig geeignet. Die Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP [18] wird allerdings häufig erfolgreich zur Optimierung von Molekülgeometrien und zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen eingesetzt, da sie für diese Anwendungsfälle im allgemeinen zuverlässige Ergebnisse liefert.

Im Unterschied dazu bieten *ab-initio*-Methoden die Möglichkeit, die Genauigkeit der berechneten Energien durch Wahl eines größeren Basissatzes und durch Wahl einer die Elektronenkorrelationseffekte besser berücksichtigenden Methode (so z.B. in dieser Reihenfolge HF, MP2, MP4, CCSD, CCSD(T)) systematisch zu verbessern.

## 4 Theoretische Berechnungen

Mit der *coupled-cluster*-Methode [19] mit Einfach- und Doppelanregungen und störungstheoretischer Berücksichtigung von Dreifachanregungen (CCSD(T)) kann man bei Einsatz eines größeren Basissatzes (cc-pV5Z) die erforderliche *chemische* Genauigkeit ( $\pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) erreichen, zumindest solange das untersuchte System nicht den Einsatz von Multireferenzmethoden erfordert. Der Aufwand an Rechenzeit und Ressourcen (Arbeitsspeicher und Plattenplatz) steigt allerdings mit der Molekülgröße so stark an, dass auf diese Weise nur Moleküle mit 3 bis 4 Atomen der 2. Periode behandelt werden können.

Man versucht sich daher so zu behelfen, dass man das systematische Verhalten bezüglich des Basissatzes, und oft auch das bezüglich der Methode, ausnutzt, um aus weniger aufwendigen Rechnungen zu extrapolieren und sich auf diese Weise den Ergebnissen der aufwendigeren, nicht durchführbaren Rechnungen anzunähern.

Häufig wird die von Pople *et al.* entwickelte Gaussian-2-Methode (G2) mit ihren Varianten [20–23] verwendet. Diese beruht auf einer Extrapolation sowohl nach der Basissatzgröße als auch nach der verwendeten Methode, das heißt, es werden Rechnungen mit verschiedenen Methoden und verschieden großen Basissätzen durchgeführt und aus den Differenzen der Energien die Einflüsse von Basis und Methode getrennt bestimmt. Zusätzlich wird ein empirischer, durch Anpassung von berechneten an experimentell bekannte Atomisierungsenergien eines Satzes von Molekülen ermittelter und von der Zahl der Valenzelektronen abhängiger Korrekturterm für die Energie berücksichtigt (sogenannte *higher level correction*, HLC). Damit ist G2 im strengen Sinne keine *ab-initio*-Methode mehr. Sie verdankt ihre große Popularität auch der Tatsache, dass sie im Gaussian-Programmpaket [24] enthalten ist.

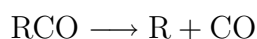
Eine weitere Möglichkeit der Extrapolation von Energien ist die Anwendung einer Methode, die prinzipiell geeignet ist, bei Verwendung eines hinreichend großen Basissatzes die gewünschte Genauigkeit zu erreichen (z. B. CCSD(T)) und, unter Verwendung der korrelations-konsistenten Basissätze von Dunning (cc-pVXZ, X=D, T, Q, 5, 6...) [25], zum Basissatzlimit (der besten Energie, die mit einer gegebenen Methode zu erreichen ist) zu extrapolieren [26–28]. Dazu benötigt man mindestens zwei Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen der Reihe cc-pVXZ. Für eine genaue Extrapolation wäre es wünschenswert, Rechnungen bis mindestens zur cc-pVQZ-Basis durchzuführen, um dann ausgehend von den Ergebnissen mit cc-pVDZ-, cc-pVTZ-

und cc-pVQZ-Basis oder auch nur aus den cc-pVTZ- und cc-pVQZ-Werten für die Energien zu extrapolieren [28]. Dies ist allerdings häufig, wie auch in dieser Arbeit, wegen der Größe der untersuchten Moleküle nicht möglich. Fast *et al.* [29] beschreiben für diese Fälle eine Methode, die Extrapolationen von CCSD(T)-Energien ausgehend von Berechnungen mit cc-pVDZ und cc-pVTZ mit guten Ergebnissen zum Basissatzlimit ermöglicht; diese Methode wurde in dieser Arbeit angewandt.

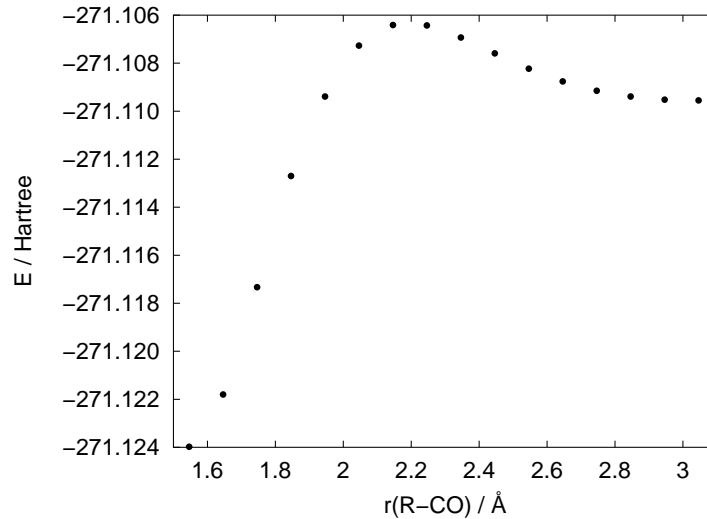
### 4.1.1 Geometrien und Frequenzen

Die Geometrien der beteiligten Moleküle im Gleichgewichts- und im Übergangszustand sowie die harmonischen Schwingungsfrequenzen konnten nicht mit CCSD(T) bestimmt werden, da der Rechenaufwand dafür zu groß ist. Daher wurden Gleichgewichtsgeometrien und Übergangszustände (ÜZ) unter Verwendung von Hybrid-Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) mit 6-31G(d)-Basissatz sowie MP2(Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung) mit 6-31G(d,p)-Basissatz bestimmt und mit diesen Methoden jeweils auch die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet. Für alle diese Rechnungen wurde das Programmpaket Gaussian 98 [24] verwendet. Für diese Methoden sind empirisch bestimmte Korrekturfaktoren für die Frequenzen verfügbar [30].

Der Zerfall von Carbonylradikalen



geht im wesentlichen mit einer Verlängerung der R-CO-Bindung einher. Um die Übergangszustände für den Zerfall aufzufinden, wurde diese Bindungslänge  $r$  als Leitkoordinate gewählt und sukzessive in 0.05–0.1 Å-Schritten verlängert und eingefroren, während alle anderen Freiheitsgrade in einer Geometrieoptimierung relaxieren konnten. Auf diese Weise erhält man einen eindimensionalen Schnitt durch die Potentialhyperfläche entlang der Reaktionskoordinate (als Beispiel in Abbildung 4.1 für den Zerfall des Pivaloylradikals). Die Geometrie am Energiemaximum dieses Schnittes ist die Geometrie des Übergangszustandes, daher wurde die Geometrie des Punktes, der dem Maximum am nächsten liegt, anschließend auf einen Sattelpunkt 1. Ordnung optimiert.



**Abbildung 4.1:** Eindimensionaler Schnitt durch die Potentialhyperfläche am Beispiel des Zerfalls des Pivaloylradikals (B3-LYP/6-31G(d)).

### 4.1.2 Energien

Auf Grundlage der optimierten Strukturen wurden mit dem Programmpaket MOLPRO [31] CCSD(T)- und für Radikale UCCSD(T)-Einzelpunkt-Rechnungen durchgeführt. Energien wurden jeweils mit cc-pVDZ- und cc-pVTZ-Basissatz bestimmt, als Referenz wurde eine *spin-restricted*-Hartree-Fock(RHF)-Wellenfunktion verwendet. Zusätzlich wurde noch jeweils eine RHF-Rechnung mit cc-pVQZ-Basissatz durchgeführt.

Bei der von Fast *et al.* [29] angegebenen Extrapolations-Methode werden Hartree-Fock- ( $E^{\text{HF}}$ ) und Korrelations-Energie ( $E^{\text{corr}}$ ) getrennt nach folgendem Ansatz extrapoliert:

$$E_n^{\text{HF}} = E_\infty^{\text{HF}} + A^{\text{HF}} n^{-\alpha} \quad (4.1)$$

$$E_n^{\text{corr}} = E_\infty^{\text{corr}} + A^{\text{corr}} n^{-\beta} \quad (4.2)$$

Dabei ist  $n$  die sogenannte Kardinalzahl des verwendeten Basissatzes (d.h. 2 für cc-pVDZ und 3 für cc-pVTZ), und  $\alpha$  und  $\beta$  sind die für die jeweilige Methode gültigen molekülunabhängigen Koeffizienten, die durch Rechnungen mit größerer Basis an kleinen Molekülen erhalten wurden.

## 4.2 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Für  $n = 2, 3$  ergibt sich mit  $a = \frac{3^{-\alpha}}{2^{-\alpha}}$  und  $b = \frac{3^{-\beta}}{2^{-\beta}}$  :

$$E_{\infty}^{\text{HF}} = \frac{E_3^{\text{HF}} - a \cdot E_2^{\text{HF}}}{1 - a} \quad (4.3)$$

$$E_{\infty}^{\text{corr}} = \frac{E_3^{\text{corr}} - b \cdot E_2^{\text{corr}}}{1 - b} \quad (4.4)$$

Fast *et al.* geben für CCSD(T)  $\alpha = 3.39$  und  $\beta = 2.02$  an. Damit ergibt sich  $a=0.253$  und  $b=0.441$ . Die Gesamtenergie ist die Summe aus beiden Anteilen:

$$E_{\infty} = E_{\infty}^{\text{HF}} + E_{\infty}^{\text{corr}} \quad (4.5)$$

Im Unterschied zum beschriebenen Verfahren wurde auf eine Extrapolation der HF-Energien in dieser Arbeit verzichtet, um die Unsicherheit der Extrapolation zu vermeiden. Stattdessen wurden die HF-Energien direkt aus einer RHF-Rechnung mit cc-pVQZ-Basis übernommen und dafür auf den Anteil, der noch zum Basissatzlimit fehlt, verzichtet. Der Unterschied zwischen diesen beiden Vorgehensweisen erwies sich allerdings für die Aktivierungsenergien und die Reaktionsenthalpien als vernachlässigbar und beträgt nur weniger als  $0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Korrelations-Energien wurden in der angegebenen Art extrapoliert.

Die Reaktionsenthalpie erhält man aus den so berechneten Energien und der thermischen Korrektur  $\Delta\Delta H_{298,\text{therm}}$ , diese beinhaltet die Nullpunktenergien, den Schwingungsbeitrag (aus den Frequenzen, Skalierungsfaktor 0.9989 für B3LYP/6-31G(d), 1.0084 für MP2/6-31G(d,p) [30]), den rotatorischen (aus den Rotationskonstanten) und die translatorischen Beiträge ( $3/2 RT$ ):

$$\Delta_r H_{298\text{K}}^0 = \sum_n [E(\text{Produkt } n) + \Delta\Delta H_{298,\text{therm}}(\text{Produkt } n)] \quad (4.6)$$

$$- \sum_n [E(\text{Edukt } n) + \Delta\Delta H_{298,\text{therm}}(\text{Edukt } n)] \quad (4.7)$$

Entsprechend ergibt sich für die Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta_r H_{298\text{K}}^{\#} = E(\ddot{\text{ÜZ}}) + \Delta\Delta H_{298,\text{therm}}(\ddot{\text{ÜZ}}) - [E(\text{Edukt}) + \Delta\Delta H_{298,\text{therm}}(\text{Edukt})] \quad (4.8)$$

## 4.2 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls im Hochdruckbereich lassen sich im allgemeinen in einem begrenzten Temperaturbereich gut mit dem Arrhe-

#### 4 Theoretische Berechnungen

niusgesetz beschreiben:

$$k_{\infty} = A_{\infty} e^{-E_{a,\infty}/RT} \quad (4.9)$$

Über die einfache Theorie des Übergangszustandes [15] wurden aus den berechneten Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien die Hochdruckparameter für den unimolekularen Zerfall der Carbonylradikale jeweils bei 298 K bestimmt:

$$A_{\infty} = \frac{eRT}{h} e^{\frac{\Delta S_{298\text{K}}^{\#}}{R}} \quad (4.10)$$

$$E_{a,\infty} = \Delta_r H_{298\text{K}}^{\#} + RT \quad (4.11)$$

Die zur Ermittlung der Aktivierungsentropien verwendeten Frequenzen wurden mit den von Scott und Radom [30] bestimmten Faktoren skaliert (1.0015 für B3LYP/6-31G(d) und 1.0232 für MP2/6-31G(d,p)).

# 5 Ergebnisse

## 5.1 Alkylische Carbonylradikale

Ziel der Untersuchung der alkylischen Carbonylradikale war insbesondere, die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls vom Verzweigungsgrad des alkylischen Restes R zu ermitteln. Daher wurden für die Untersuchungen alle Isomere der gesättigten C4- und C5-Carbonylradikale gewählt: Die primären unverzweigten *n*-Butanoyl- und *n*-Pentanoylradikale, das in 3-Position verzweigte primäre 3-Methylbutanoylradikal, die in 2-Position verzweigten 2-Methylpropanoyl- (Isobutanoyl-) und 2-Methylbutanoylradikale und schließlich das tertiäre 2,2-Dimethylpropanoyl-(Pivaloyl-)Radikal. Die Carbonylradikale können aus den entsprechenden Aldehyden ohne Nebenprodukte durch Reaktion mit photolytisch erzeugten Bromatomen erhalten werden. In Tabelle 3.1 sind einige Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Aldehyden mit Br-Atomen angegeben. Im Anhang B, Tabelle B.1 finden sich berechnete Reaktionsenthalpien für die Wasserstoff-Abstraktion durch Br, Cl und OH. Die Reaktion mit Br ist im Rahmen der Genauigkeit der Rechnungen thermoneutral. Die berechnete Bindungsenergie der RC(O)-H-Bindung ist, unabhängig vom Rest R, für alle untersuchten Aldehyde nahezu gleich, die kleinen Unterschiede sind nicht systematisch. Durch die nahezu thermoneutrale Bildungsreaktion kann die Entstehung angeregter Carbonylradikale (siehe Kapitel 3.2), wie man sie in der Reaktion mit Chloratomen erhält, vermieden werden. Weiterhin werden auf diese Weise Nebenreaktionen durch die Abstraktion anderer H-Atome weitgehend verhindert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse bereits in *Phys. Chem. Chem. Phys.* veröffentlicht [32].

### 5.1.1 Primäre Carbonylradikale

#### n-Butanoyl und n-Pentanoyl

Das *n*-Butanoyl- und das *n*-Pentanoylradikal zerfallen so langsam, dass in den Produktspektren der Systeme RC(O)H/Br<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/hν außer den entsprechenden Acylperoxynitraten und HBr auch bei der höchsten Temperatur von 317 K und dem kleinsten Sauerstoffpartialdruck (0.25 mbar) kein Kohlenstoffmonoxid und auch keine anderen Produkte nachweisbar waren. Die Spektren des Butanoylperoxynitrats und des Pentanoylperoxynitrats sind in Anhang A in den Abbildungen A.1 und A.2 dargestellt. Das Spektrum des Butanoylperoxynitrats stimmt mit dem von Niki *et al.* [33] auf ähnliche Weise erhaltenen IR-Spektrum überein.

Da sich keine Produkte des thermischen Zerfalls nachweisen ließen, konnten für das Butanoyl- und für das Pentanoylradikal keine Werte für  $k_1/k_2$  und damit auch keine Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls ermittelt werden. Aus der Nachweisgrenze für Kohlenstoffmonoxid ergibt sich allerdings eine untere Grenze für  $k_1/k_2$ . Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten erhält man

$$k_1/k_2 < 0.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, 317 \text{ K}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$$

und mit der Geschwindigkeitskonstanten der Referenzreaktion (siehe Kapitel 3.3) eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  von

$$k_1 < 2300 \text{ s}^{-1}, 317 \text{ K}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$$

für beide Spezies.

Aus den theoretischen Daten in den Tabellen 5.1 und 5.2 (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie) ergibt sich bei 317 K  $k_{1,\infty} = 7400 \text{ s}^{-1}$  für Butanoyl und  $k_{1,\infty} = 2600 \text{ s}^{-1}$  für Pentanoyl. Die Hochdruckwerte lassen sich nicht direkt mit der experimentellen Abschätzung bei 1 bar vergleichen. Méreau *et al.* [34] haben RRKM-Rechnungen auf der Grundlage von G2(MP2)-Ergebnissen für den thermischen Zerfall der ebenso großen Carbonylradikale 2-Methylpropanoyl ( $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.73$ ) und Pivaloyl ( $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.76$ ) durchgeführt. Nimmt man an, dass der Druckeffekt auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für Butanoyl und Pentanoyl ähnlich groß ist, so lassen sich die experimentellen Ergebnisse mit denen der Berechnungen in Einklang bringen.



Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,317}$ /s <sup>-1</sup>
B3LYP/6-31G(d) (1)	59.1	68.6	$1.1 \times 10^{15}$	1100	5500
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	44.3	66.5	$1.1 \times 10^{15}$	2500	12000
MP2/6-31G(d,p) (2)	40.5	77.0	$4.1 \times 10^{14}$	13	84
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	45.4	65.2	$4.1 \times 10^{14}$	1600	7400

**Tabelle 5.1:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Butanoylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,317}$ /s <sup>-1</sup>
B3-LYP/6-31G(d) (1)	58.7	68.1	$3.9 \times 10^{14}$	460	2400
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	44.3	66.1	$3.9 \times 10^{14}$	1000	5000
MP2/6-31G(d,p) (2)	40.4	76.5	$3.1 \times 10^{14}$	12	76
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	45.5	67.2	$3.1 \times 10^{14}$	520	2600

**Tabelle 5.2:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Pentanoylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

Für diese beiden Carbonylradikale haben Cadman *et al.* druckabhängige Messungen von  $k_1$  relativ zur Rekombination der Acylradikale mit  $\text{NF}_2$ , das auch zur Erzeugung der Carbonylradikale aus den Aldehyden verwendet wurde, durchgeführt [35, 36]. Die Messungen wurden bei höheren Temperaturen (353–448 K für das Butanoylradikal und 373–448 K für das Pentanoylradikal) als die Messungen dieser Arbeit durchgeführt. Cadman *et al.* geben für den thermischen Zerfall des Butanoyl- und des Pentanoylradikals Hochdruck-Aktivierungsenergien von  $49.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $39.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  und Vorfaktoren von  $3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  und  $1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  an. Extrapoliert man damit die die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  auf 317 K, so ergeben sich für  $k_{1,\infty}$  Werte, die zwei Größenordnungen höher sind als die in dieser Arbeit als gemessene obere Grenze für

## 5 Ergebnisse

$k_{1,1 \text{ bar}}$ . Die Geschwindigkeitskonstante der Referenzreaktion von  $\text{RCO} + \text{NF}_2$  ist nicht sicher bekannt und wurde als sehr hoch angenommen ( $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Auch erscheinen die Aktivierungsenergien und Vorfaktoren von Cadman *et al.* im Vergleich zu den berechneten Hochdruckparametern (siehe Tabellen 5.1 und 5.2) zu klein.

Für das Verhältnis  $k_1/k_2$  für Butanoyl und Pentanoyl sind keine Literaturwerte verfügbar.

### 3-Methylbutanoyl

3-Methylbutanoyl besitzt ebenso viele C-Atome wie *n*-Pentanoyl und ist an dem an die Carbonylfunktion angrenzenden Kohlenstoffatom primär. Bei 298 K kann auch bei diesem Radikal im Produktspektrum des Systems 3-Methylbutanal/Br<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/*hν* außer dem entsprechenden Acylperoxynitrat und HBr kein anderes Produkt nachgewiesen werden. Das Spektrum des 3-Methylbutanoylperoxynitrats findet sich im Anhang A, Abbildung A.3.

Erhöht man die Temperatur auf 317 K, können bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0.25 mbar allerdings reproduzierbar Spuren von Kohlenmonoxid beobachtet werden (ca. das 1.5fache der Nachweisgrenze). Die Verzweigung in 3-Position hat einen vergrößernden Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls, der sich schon qualitativ aus der Tatsache ableiten lässt, dass bei den unverzweigten Carbonylradikalen die Menge des gebildeten Kohlenstoffmonoxids bei 317 K unter gleichen experimentellen Bedingungen unter der Nachweisgrenze liegt. Daraus lässt sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  zu

$$\frac{k_1}{k_2} = (1.0 \pm 0.5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}, 317 \text{ K}$$

bestimmen. Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  für die Referenzreaktion erhält man für den thermischen Zerfall bei 317 K:

$$k_1 = 3200 \text{ s}^{-1}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}, 317 \text{ K}$$

Aus den berechneten Arrheniusparametern für  $k_1$  im Hochdruckbereich aus Tabelle 5.3 (UCCSD(T)/cc-PV(DT)T auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie) ergibt sich  $k_{1,\infty} = 1900 \text{ s}^{-1}$  bei 317 K. Dieser Wert ist kleiner als die für die primären Carbonylradikale berechneten Werte (vgl. Tabellen 5.1 und 5.2), was qualitativ dem experimentellen Befund widerspricht (wenn man für den thermischen Zerfall von 3-Methylbutanoyl, Butanoyl und Pentanoyl einem ähnlich starken Druckeffekt annimmt). Diese Diskrepanz liegt allerdings im erwarteten Fehlerbereich der Berechnungen, da schon ein Fehler von  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  in der berechneten Aktivierungsenergie bei 298 K zu einer um den Faktor 5 anderen Geschwindigkeitskonstante führt. Die Berechnung der Vorfaktoren beruht auf den berechneten Frequenzen. Besonders die niedrigen Frequenzen, die sich nur ungenau bestimmen lassen, besitzen einen großen Einfluss auf den Vorfaktor.

## 5 Ergebnisse

Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,317}$ /s <sup>-1</sup>
B3-LYP/6-31G(d) (1)	58.2	66.3	$1.7 \times 10^{14}$	410	2000
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	44.8	64.4	$1.7 \times 10^{14}$	890	4200
MP2/6-31G(d,p) (2)	43.3	76.6	$1.6 \times 10^{14}$	6	38
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	46.9	66.3	$1.6 \times 10^{14}$	390	1900

**Tabelle 5.3:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des 3-Methylbutanoylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

## 5.1.2 Sekundäre Carbonylradikale

### 2-Methylpropanoyl und 2-Methylbutanoyl

Das 2-Methylpropanoyl- (C4, Isobutanoyl) und das 2-Methylbutanoylradikal (C5) sind im an die Carbonylgruppe angrenzenden C-Atom sekundär. Diese verzweigten Radikale zerfallen schneller als die primären Carbonylradikale. Es entsteht bei 317 K auch mit höheren Sauerstoffpartialdrücken als 0.25 mbar noch genügend Kohlenstoffmonoxid, um das Verhältnis  $k_1/k_2$  bestimmen zu können. Im Anhang A finden sich in den Abbildungen A.4 und A.5 die Spektren des 2-Methylpropanoylperoxynitrats und des 2-Methylbutanoylperoxynitrats. Die Ergebnisse für  $k_1/k_2$  bei 317 K und unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen sind in Abbildung 5.1 angegeben.  $k_1/k_2$  ist, wie nach dem in Abschnitt 3.1 angegebenen Mechanismus zu erwarten, unabhängig von der Sauerstoffkonzentration. Bei 317 K ergibt sich ( $2\sigma$ -Fehler)

$$\frac{k_1}{k_2} = (12.6 \pm 1.8) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}, 317 \text{ K} \quad \text{2-Methylpropanoyl}$$

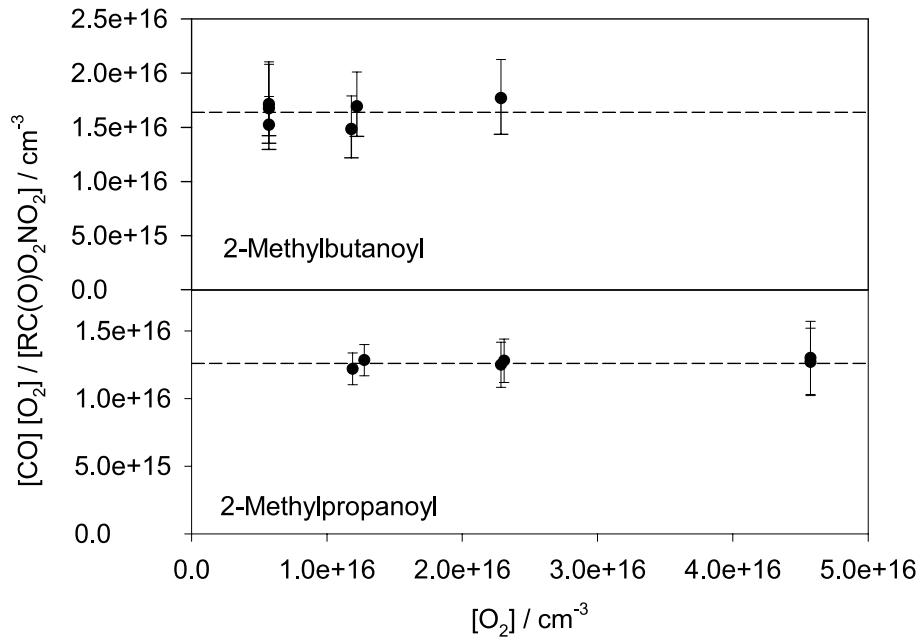
$$\frac{k_1}{k_2} = 16.4_{-3.1}^{+4.1} \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}, 317 \text{ K} \quad \text{2-Methylbutanoyl}$$

Mit der Geschwindigkeitskonstante der Referenzreaktion  $k_2$  erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls:

$$k_1 = 40300 \text{ s}^{-1}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}, 317 \text{ K} \quad \text{2-Methylpropanoyl}$$

$$k_1 = 52500 \text{ s}^{-1}, p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}, 317 \text{ K} \quad \text{2-Methylbutanoyl}$$

Tomas *et al.* [37] haben im Temperaturbereich 413–503 K bei 1 bar Gesamtdruck blitzlichtphotolytische Messungen der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für das 2-Methylpropanoylradikal durchgeführt [37], ebenfalls relativ zur Rekombination mit Sauerstoff. Da zur Bestimmung von  $k_1$  aus dem Verhältnis  $k_1/k_2$  der gleiche Wert für  $k_2$  wie in dieser Arbeit verwendet wird, lassen sich die Ergebnisse nach Extrapolation zur gleichen Temperatur gut miteinander vergleichen. Für einen Gesamtdruck von 1 bar erhalten Tomas *et al.* eine Aktivierungsenergie von  $(49.6 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$  und einen Vorfaktor von  $3.8 \times 10^{12 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  ( $2\sigma$ -Fehler). Extrapoliert man ihre Werte auf 317 K, so ergibt sich  $k_1 = 25000 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist um 40 % kleiner als der experimentelle Wert der vorliegenden Arbeit, diese Abweichung liegt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen beider Bestimmungen.



**Abbildung 5.1:**  $k_1/k_2 = \frac{[\text{CO}][\text{O}_2]}{[\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2]}$  in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration für 2-Methylpropanoyl und 2-Methylbutanoyl bei 317 K,  $p_{\text{tot}} = 1$  bar,  $M=N_2$ .

Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,317}$ /s <sup>-1</sup>
B3-LYP/6-31G(d) (1)	43.3	52.2	$2.3 \times 10^{14}$	160000	580000
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	37.8	55.5	$2.3 \times 10^{14}$	43000	160000
MP2/6-31G(d,p) (2)	35.0	65.2	$1.0 \times 10^{14}$	380	1800
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	39.6	55.2	$1.0 \times 10^{14}$	21000	80000

**Tabelle 5.4:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des 2-Methylpropanoylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,317}$ /s <sup>-1</sup>
B3-LYP/6-31G(d) (1)	44.0	51.8	$3.7 \times 10^{13}$	31000	110000
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	40.3	54.2	$3.7 \times 10^{13}$	12000	43000
MP2/6-31G(d,p) (2)	36.6	64.4	$1.2 \times 10^{14}$	630	2900
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	39.9	53.7	$1.2 \times 10^{14}$	47000	170000

**Tabelle 5.5:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des 2-Methylbutanoylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

Le Crâne *et al.* [38] geben für das 2-Methylpropanoylradikal bei 298 K und 1 bar Gesamtdruck ein  $k_1$  von ca. 4000 s<sup>-1</sup> an. Dieser Wert wurde relativ zur Reaktion des 2-Methylpropanoylradikals mit Cl<sub>2</sub> bestimmt. Extrapoliert man den Wert für  $k_1$  bei 317 K, der in dieser Arbeit bestimmt wurde, mit der Aktivierungsenergie von Tomas *et al.* [37] auf 298 K, so erhält man  $k_1 = 12000$  s<sup>-1</sup>. Angesichts der unterschiedlichen Referenzreaktionen in beiden Arbeiten und der notwendigen Extrapolation mit der Aktivierungsenergie von Tomas *et al.* stimmen die Werte von Le Crâne *et al.* gut mit denen der vorliegenden Arbeit überein.

Cadman *et al.* erhalten für den thermischen Zerfall des 2-Methylpropanoylradikals im Temperaturbereich 353-423 K (Referenzreaktion ist die Rekombination von RCO mit NF<sub>2</sub>) eine Hochdruckaktivierungsenergie von 40.8 kJ mol<sup>-1</sup> und einen Hochdruckvorfaktor von  $1.1 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> [35]. Damit erhält man ertrapoliert auf 317 K eine sehr hohe Hochdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_{1,\infty} = 2.1 \times 10^6$  s<sup>-1</sup> (siehe Diskussion zu *n*-Butanoyl und *n*-Pentanoyl im Abschnitt 5.1.1).

Lipscher und Fischer [39] erhalten  $k_1 = 10^{14 \pm 0.5} \exp(-54.5 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$  s<sup>-1</sup> aus ESR-Messungen für den thermischen Zerfall des 2-Methylpropanoylradikals in Tetraethoxysilan, entsprechend  $k_1 = 1.0 \times 10^5$  s<sup>-1</sup> bei 317 K und  $k_1 = 2.8 \times 10^4$  s<sup>-1</sup> bei 298 K.

Aus den theoretisch berechneten Werten (UCCSD(T)/cc-PV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie, siehe Tabelle 5.4) ergibt sich bei 317 K eine Hochdruckgeschwindigkeitskonstante von  $k_{1,\infty} = 80000$  s<sup>-1</sup> für 2-Methylpropanoyl. Méreau

## 5 Ergebnisse

*et al.* [34] erhalten für 2-Methylpropanoyl nach der G2(MP2)-Methode eine Aktivierungsenergie von  $55.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  und einen Vorfaktor von  $8.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Daraus ergibt sich für 317 K  $k_{1,\infty} = 59000$  und  $k_{1,\infty} = 16000$  bei 298 K. Aus RRKM-Rechnungen (aus den Ergebnissen ihrer G2(MP2)-Berechnungen) für 298 K erhalten Méreau *et al.*  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.73$  für das 2-Methylpropanoylradikal, damit erhält man  $k_{1,1\text{bar}} = 11000 \text{ s}^{-1}$ .

Für das 2-Methylbutanoylradikal sind keine anderen experimentellen Bestimmungen von  $k_1/k_2$  oder von  $k_1$  verfügbar. Aus den theoretisch berechneten Werten (UCCSD(T)/cc-PV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie, siehe Tabelle 5.5) ergibt sich bei 317 K eine Hochdruck-Geschwindigkeitskonstante von  $k_{1,\infty} = 170000 \text{ s}^{-1}$  für 2-Methylbutanoyl. Nimmt man einen ähnlich großen Druckeffekt an wie für 2-Methylpropanoyl ( $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.73$ , [34]), so erhält man  $k_{1,1\text{bar}} = 120000 \text{ s}^{-1}$ .



### 5.1.3 Tertiäre Carbonylradikale

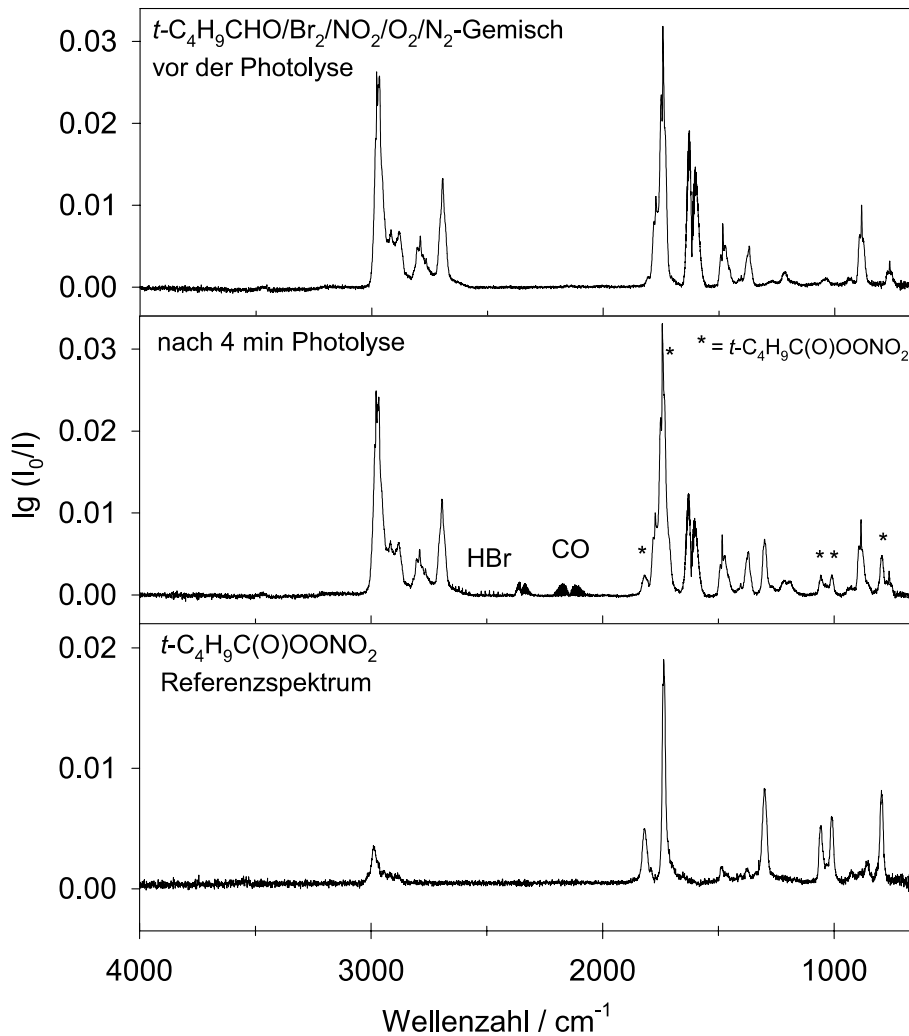
#### Pivaloyl

Das tertiäre 2,2-Dimethylpropanoyl (Pivaloyl) zerfällt gerade so schnell, dass sich die Referenzreaktion im ganzen Temperaturbereich (293 K–317 K) über die Sauerstoffkonzentration so einstellen lässt, dass sie ähnlich schnell ist wie der thermische Zerfall. Auf diese Weise erhält man vergleichbare Produktausbeuten an CO und Pivaloylperoxynitrat, und das Verhältnis  $k_1/k_2$  lässt sich bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen genau bestimmen. Abbildung 5.2 zeigt die Ausgangs- und Produktspektren eines typischen Photolyseexperiments. Außer CO und Pivaloylperoxynitrat, HBr und Spuren von CO<sub>2</sub> lassen sich Banden des *tert*-Butylperoxynitrats erkennen, das aus dem Folgeprodukt des thermischen Zerfalls, dem *tert*-Butylradikal, entsteht und von dem kein Referenzspektrum verfügbar ist. Ein Spektrum des Pivaloylperoxynitrats findet sich in Anhang A, Abbildung A.6. Abbildung 5.3 zeigt, dass  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  in Übereinstimmung mit dem Reaktionsmechanismus ohne angeregte RCO-Radikale (siehe Abschnitt 3.1) von der Sauerstoffkonzentration unabhängig ist, also  $k_{1,\text{eff}}/k_2 = k_1/k_2$ . In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse für die 6 Messtemperaturen angegeben, die in Abbildung 5.4 als Arrhenius-Darstellung wiedergegeben sind. Die angegebenen Fehler ( $2\sigma$ ) beziehen sich auf die Bestimmung von  $k_1/k_2$  und schließen die Unsicherheit, die durch die Referenzreaktion eingeführt wird, nicht ein. Aus der Auftragung ergibt sich

$$k_1 = 6.0 \times 10^{12} \exp((-41.6 \pm 5.9) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

$T/\text{K}$	$k_1/k_2 / 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$k_1 / 10^3 \text{ s}^{-1}$
293	$77.5 \pm 13$	$248 \pm 42$
298	$93.7^{+23}_{-15}$	$300^{+74}_{-48}$
303	$112 \pm 14$	$358 \pm 45$
307	$155 \pm 17$	$496 \pm 54$
312	$204 \pm 30$	$653 \pm 96$
317	$275^{+50}_{-30}$	$880^{+160}_{-96}$

**Tabelle 5.6:** Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen für den Zerfall des Pivaloylradikals,  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ ,  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  aus [16].



**Abbildung 5.2:** Spektren aus der Photolyse eines Gemisches von Pivalinaldehyd,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und 5 mbar  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  bei 298 K, Gesamtdruck 1000 mbar.

Tomas *et al.* [37] erhalten aus Blitzlichtphotolyse-Messungen mit zeitaufgelöster UV-spektroskopischer Detektion der entstehenden Acylperoxy- und Alkylperoxyradikale bei 323–453 K und 1 bar Gesamtdruck  $k_1 = 1.65 \times 10^{12 \pm 1} \exp((-40.5 \pm 2.5) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$  ( $2\sigma$ -Fehler). Es handelt sich auch in diesem Fall um Relativmessungen bezogen auf die Rekombination mit Sauerstoff als Referenzreaktion; zur Erzeugung der Pivaloylradikale aus dem Aldehyd kommen Bromatome zum Einsatz. Um aus den gemessenen Werten für  $k_1/k_2$  zu dem angegebenen Arrhenius-Ausdruck zu kommen, verwenden Tomas *et al.* den gleichen Wert für  $k_2$ , der auch in dieser Arbeit benutzt wurde; die Ergebnisse lassen sich daher gut vergleichen. Die Aktivierungsenergie stimmt sehr gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert überein. Der

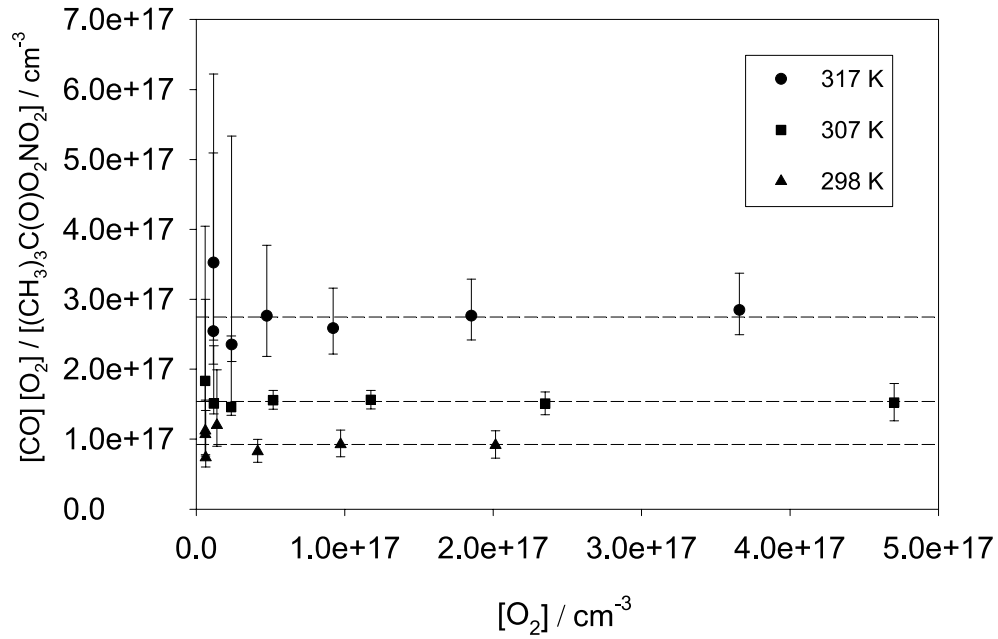


Abbildung 5.3:  $k_1/k_2 = \frac{[CO][O_2]}{[(CH_3)_3CC(O)OONO_2]}$  in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration für Pivaloyl,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $M=N_2$ .

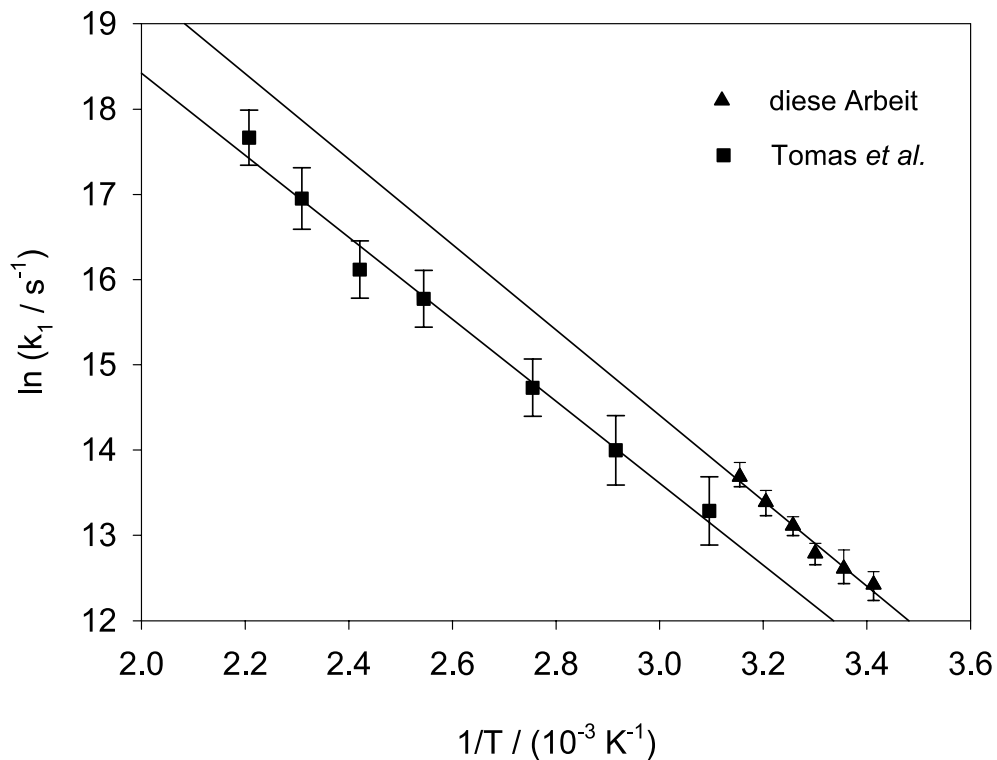
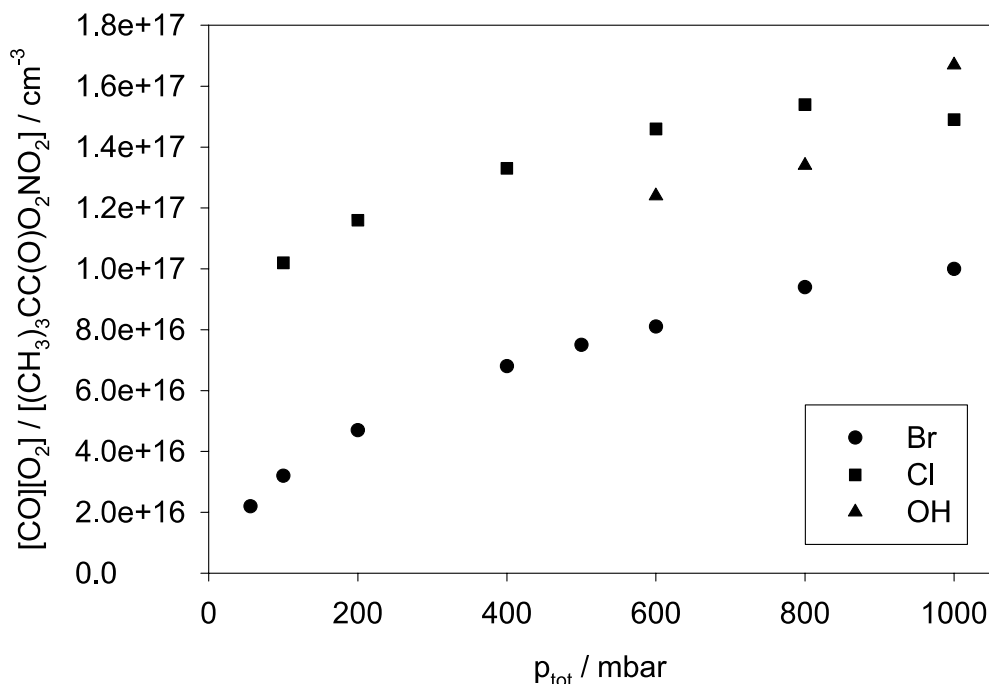


Abbildung 5.4: Arrheniusauftragung für den Zerfall des Pivaloylradikals bei 1 bar Gesamtdruck, diese Arbeit und Tomas *et al.* [37].



**Abbildung 5.5:** Druckabhängigkeit von  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für verschiedene Reaktionspartner des Pivalinaldehyds, 5 mbar Sauerstoff, 298 K.

von Tomas *et al.* nach Extrapolation auf 298 K erhaltene Wert für  $k_1$  ist um den Faktor 3.3 kleiner als das experimentelle Ergebnis dieser Arbeit. Beide Werte stimmen allerdings innerhalb der gemeinsamen Fehlergrenzen überein; eine etwas niedrigere Aktivierungsenergie ist für die Messbedingungen von Tomas *et al.* (gleicher Gesamtdruck, aber höhere Temperatur als in dieser Arbeit) nach der Theorie unimolekularer Reaktionen zu erwarten.

Le Crâne *et al.* [38] erhalten bei 298 K und 1 bar Gesamtdruck für das Pivaloylradikal aus Relativmessungen mit Pivaloyl + Cl<sub>2</sub> als Referenzreaktion  $k_1 = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Angesichts der unterschiedlichen Referenzreaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten beide nur abgeschätzt werden können, stimmt der Wert für  $k_1$  von Le Crâne *et al.* gut mit dem aus dieser Arbeit überein.

Tsentalovich und Fischer [40] bestimmen in Blitzlichtphotolyse-Experimenten in Hexan mit Di-*t*-butylketon als Radikalquelle mit Laser-UV-Nachweis von Pivaloyl bei 296 K  $k_1 = 8.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Schuh *et al.* [41] erhalten aus Messungen des thermischen Zerfalls von Pivaloyl in flüssigem Methylcyclopentan (Photolyse von Di-*t*-butylketon als Radikalquelle, ESR-Nachweis von Pivaloyl)  $k_1 = 1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  bei 298 K und  $E_a$

= 39 kJ mol<sup>-1</sup> im Temperaturbereich 153–263 K. Diese Aktivierungsenergie gleicht innerhalb der Fehlergrenzen den Werten von Tomas *et al.* [37] und dieser Arbeit für die Gasphase bei einem Gesamtdruck von 1 bar (40.5 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. 41.6 kJ mol<sup>-1</sup>).

Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>
B3-LYP/6-31G(d) (1)	30.5	40.3	$1.5 \times 10^{14}$	$1.3 \times 10^7$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	35.8	48.0	$1.5 \times 10^{14}$	$5.8 \times 10^5$
MP2/6-31G(d,p) (2)	33.8	64.4	$7.3 \times 10^{13}$	$3.8 \times 10^1$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	37.3	47.1	$7.3 \times 10^{13}$	$4.1 \times 10^5$

**Tabelle 5.7:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Pivaloylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

Die berechnete Aktivierungsenergie für  $k_{1,\infty}$  beträgt 47.1 kJ mol<sup>-1</sup> (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie, siehe Tabelle 5.7); für den Hochdruck-Vorfaktor erhält man  $A_\infty = 7.3 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> und damit für 298 K  $k_{1,\infty} = 408000$  s<sup>-1</sup>. Zu einem sehr ähnlichen Ergebnis kommen Méreau *et al.* [34] mit der G2(MP2)-Methode ( $E_a = 47.7$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $A_\infty = 5.9 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup>,  $k_{1,\infty,298} = 260000$  s<sup>-1</sup>). Mit Hilfe von RRKM-Rechnungen (auf Grundlage ihrer G2(MP2)-Ergebnisse) erhalten Méreau *et al.* für 298 K  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.76$  und damit  $k_{1,1\text{bar}} = 198000$  s<sup>-1</sup>. Mit dem berechneten *fall-off* von Méreau *et al.* [34] ergibt sich aus den berechneten Hochdruckwerten der vorliegenden Arbeit (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie)  $k_{1,1\text{bar}} = 310000$  s<sup>-1</sup>. Dieser Wert, wie auch der von Méreau *et al.*, stimmt sehr gut mit dem in dieser Arbeit experimentell ermittelten Wert für 298 K von  $k_{1,1\text{bar}} = 300000$  s<sup>-1</sup> (siehe Tabelle 5.6) überein.

Um den Einfluss der Überschussenergie in Reaktion 3.2 auf den thermischen Zerfall zu untersuchen (siehe Abschnitt 3.2), wurden weiterhin Versuche mit Chloratomen und OH-Radikalen anstelle von Bromatomen durchgeführt. In Abbildung 5.5 ist das Verhältnis  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für verschiedene Gesamtdrücke bei Verwendung von Br, Cl und OH zur Erzeugung der Carbonylradikale und ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen

(298 K, 5 mbar O<sub>2</sub>) dargestellt. Da der Druckeffekt auf die thermische Rekombination von Pivaloyl mit O<sub>2</sub> in allen Fällen gleich ist, spiegeln die Unterschiede den Einfluss des radikalischen Reaktionspartners (Br, Cl oder OH) auf den Zerfall wider. Mit Br als Reaktionspartner (und einer nahezu thermoneutralen Reaktion 3.2, siehe Tabelle B.1) verringert sich  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  bei einem Gesamtdruck von 100 mbar auf 30 % des Wertes bei 1000 mbar. Bei Cl (Überschussenergie von ca. 53 kJ mol<sup>-1</sup> in Reaktion 3.2) ist dieser Druckeffekt schwächer ausgeprägt, bei 100 mbar verringert sich das Verhältnis nur auf 70 % des Wertes bei 1000 mbar. Diese Ergebnisse sind konsistent mit der Annahme, dass in Reaktion 3.2 ein Teil der Carbonylradikale mit Überschussenergie entsteht und spontan zerfällt, ohne durch Stöße deaktiviert werden zu können. Der Anteil  $P$  dieser angeregten Carbonylradikale wird aus  $k_{1,\text{eff,Cl}}$  und  $k_{1,\text{Br}}$  (siehe Abschnitt 3.2, Seite 29) bestimmt und beträgt nach  $P = \frac{(k_{1,\text{eff,Cl}}/k_2) - (k_{1,\text{Br}}/k_2)}{k_{1,\text{eff,Cl}}/k_2 + [\text{O}_2]}$  ca. 20 % bei 1 bar Gesamtdruck. Obwohl die Überschussenergie der Reaktion mit OH um ca. 66 kJ mol<sup>-1</sup> höher ist als für Cl (siehe Tabelle B.1), führen die Experimente zu einem sehr ähnlichen Verhältnis  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  wie für Cl. Vermutlich verbleibt ein größerer Teil der Überschussenergie bei Reaktion 3.2 in der, im Vergleich zur Schwingung von HCl, weicheren Deformationsschwingung des entstehenden Wassers.

Eine andere mögliche Erklärung für das Auftreten eines von der Sauerstoffkonzentration unabhängigen Anteils von CO in den Experimenten ist die Reaktion von Cl oder OH mit einem der alkyli-schen H-Atome. Le Crâne *et al.* [38] geben als Anteil dieser Abstraktion an der gesamten Reaktion von Pivalinaldehyd mit Cl-Atomen 12 % an. Es ist allerdings nicht klar, ob als Folgeprodukt dieser Reaktion tatsächlich CO entstehen kann.

## 5.2 Chlorsubstituierte Acetylradikale

Um den Einfluss von Chlorsubstituenten auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  des thermischen Zerfalls von Carbonylradikalen zu untersuchen, wurde die Reihe der einfach bis dreifach chlorsubstituierten Acetylradikale gewählt. In Anhang B, Tabelle B.2 sind die berechneten Reaktionsenthalpien für die Abstraktion des aldehydischen Wasserstoffatoms der chlorierten Acetaldehyde durch verschiedene Radikale angegeben. Sie sind deutlich uneinheitlicher als die entsprechenden Enthalpien für die alkyllischen Aldehyde in Tabelle B.1. Nur die Reaktion von Bromatomen mit Monochloracetaldehyd ist, wie die entsprechende Reaktion bei den alkyllischen Aldehyden, thermoneutral; bei Dichloracetaldehyd und Chloral ist die analoge Abstraktionsreaktion deutlich endotherm. Tatsächlich reagiert nur das Monochloracetaldehyd unter den Reaktionsbedingungen dieser Arbeit noch genügend schnell mit Bromatomen, bei Dichloracetaldehyd und Chloral lässt sich auch bei langer Photolysedauer kein messbarer Umsatz mehr erzielen. Dies ist auch in Einklang mit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Br mit Chloral ( $k_3 \leq 1.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [8], siehe auch Tabelle 3.1). Daher mussten zur Erzeugung der Carbonylradikale aus Dichloracetaldehyd und aus Chloral Chloratome verwendet werden. Wie aus Tabelle B.2 ersichtlich, ist die Reaktion mit Chloratomen auch bei Dichloracetaldehyd und Chloral noch exotherm, so dass hier auch angeregte Carbonylradikale entstehen können (siehe Abschnitt 3.2).

### 5.2.1 Monochloracetyl

Monochloracetaldehyd ist das einzige Molekül in der Reihe der chlorierten Acetaldehyde, das noch schnell genug mit Br reagiert, um auf der Zeitskala der Experimente dieser Arbeit einen hinreichenden Umsatz zu erzielen. Da die Reaktion 3.2 in diesem Fall thermoneutral ist, müssen bei der Auswertung angeregte Carbonylradikale nicht berücksichtigt werden. Allerdings ist die Darstellung des wasserfreien Monochloracetaldehyds nicht unproblematisch und gelingt nur in kleinen Mengen und mit großem Zeitaufwand. Meist bleiben Wasser und eventuell Spuren des Hydrats als Verunreinigungen zurück. Im IR-Spektrum des Gemisches aus Monochloracetaldehyd,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  (Abbildung 5.6) lassen sich schon vor der Photolyse intensive Wasserbanden erkennen. Aus dem Produktspektrum der Photolyse des Systems Monochloracetaldehyd/ $\text{Br}_2/\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  bei 298 K und hohem Sauerstoffpartialdruck (200 mbar) kann, durch Subtraktion der Spektren von Monochloracetaldehyd und von  $\text{NO}_2$ , ein Spektrum des Monochloracetylperoxynitrats erhalten werden (siehe Anhang A, Abbildung A.7), das mit dem von Chen *et al.* [42] angegebenen übereinstimmt.

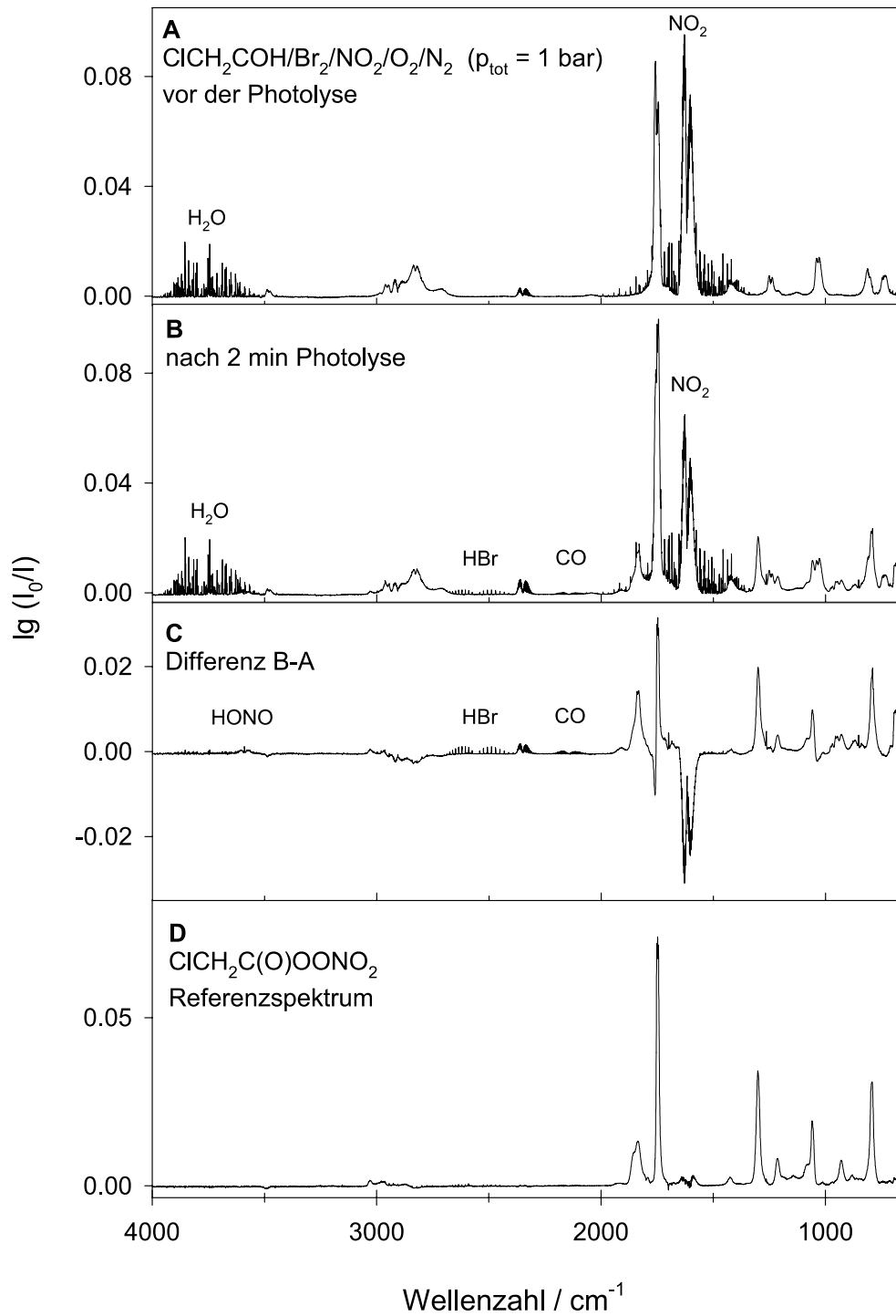
Die Monochloracetylradikale zerfallen im betrachteten Temperaturbereich (280–317 K) nur wenig schneller als die in 3-Position verzweigten alkyli-schen Acylradikale. Die zuverlässige Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  ist aufgrund der nur sehr geringen Produktausbeuten an CO nicht möglich, insbesondere wegen der Ungenauigkeit des Messwertes bei 280 K (vgl. Tabelle 5.8). Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten von 298 K nach 280 K erscheint deutlich zu klein. In Abbildung 5.7 sind die Werte für  $k_1$  nach Arrhenius aufgetragen.

Chen *et al.* [42] schließen aus der Produktanalyse von Photolyseexperimenten am System Monochloracetaldehyd/ $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  bei 298 K und 730 mbar Gesamtdruck, dass

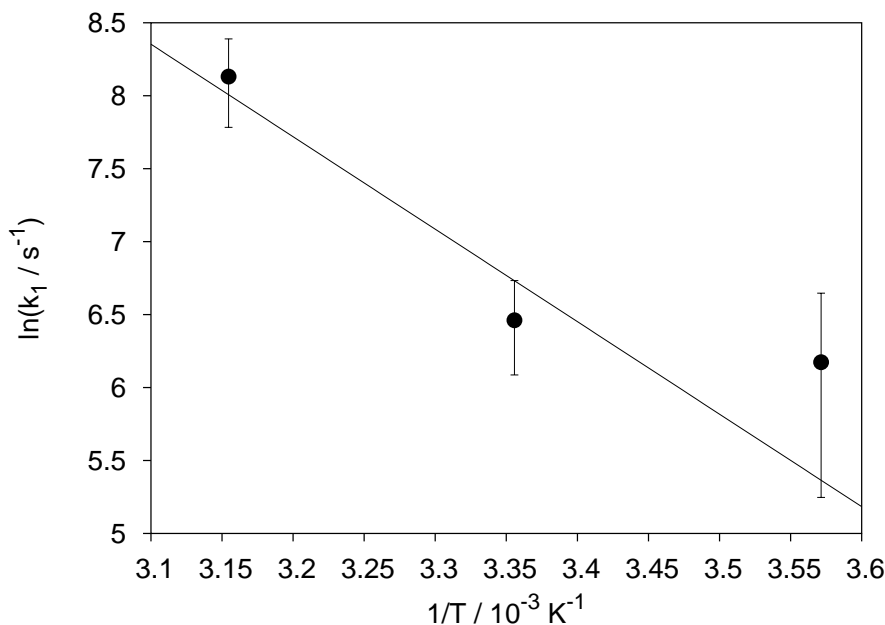
$T/\text{K}$	$k_1/k_2 / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$k_1 / \text{s}^{-1}$
280	$1.5 \pm 0.9$	$480 \pm 290$
298	$2.0 \pm 0.6$	$640 \pm 200$
317	$10.6 \pm 3.1$	$3400 \pm 1000$

**Tabelle 5.8:** Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen für den Zerfall des Monochloracetylradikals,  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ , mit  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  aus [16].





**Abbildung 5.6:** Spektren aus der Photolyse eines Gemisches von Monochloracetaldehyd,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und 1.05 mbar  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  bei 298 K, Gesamtdruck 1 bar.



**Abbildung 5.7:** Auftragung von  $k_1$  nach Arrhenius für den Zerfall des Monochloracetylradikals,  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ ;  $k_1 = 1.4 \times 10^{12} \exp(-53 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ .

der thermische Zerfall des Monochloracetylradikals langsam im Vergleich zur Reaktion mit  $\text{Cl}_2$  ist. Sie beobachten zwar  $\text{CO}$  als Produkt, legen sich allerdings nicht dahingehend fest, ob es aus dem thermischen Zerfall des Monochloracetylradikals stammt.

Die berechnete Aktivierungsenergie für  $k_{1,\infty}$  ergibt sich zu  $58.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie), für den Hochdruck-Vorfaktor erhält man  $A_\infty = 3.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und für  $298 \text{ K}$   $k_{1,\infty} = 2000 \text{ s}^{-1}$  (siehe Tabelle 5.9). Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Méreau *et al.* [34] mit der G2(MP2)-Methode ( $E_a = 56.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A_\infty = 9.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{1,\infty,298 \text{ K}} = 9880 \text{ s}^{-1}$ ).

Aus den RRKM-Rechnungen (auf Grundlage der G2(MP2)-Werte) von Méreau *et al.* [34] ergibt sich für  $298 \text{ K}$   $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.16$ .  $k_1$  ist in diesem Fall also stärker druckabhängig als beim Pivaloylradikal.

Anwendung von  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.16$  auf die berechneten Werte für  $k_{1,\infty}$  ergibt  $k_{1,1\text{bar}} = 1600 \text{ s}^{-1}$  bei Méreau *et al.* (G2(MP2)) und  $320 \text{ s}^{-1}$  in der vorliegenden Arbeit (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie), verglichen mit dem experimentellen Wert  $640 \pm 200 \text{ s}^{-1}$  der vorliegenden Arbeit (vgl. Tabelle 5.9).

Es existieren in der Literatur weder für  $k_1$  noch für  $k_1/k_2$  andere experimentelle Ergebnisse.

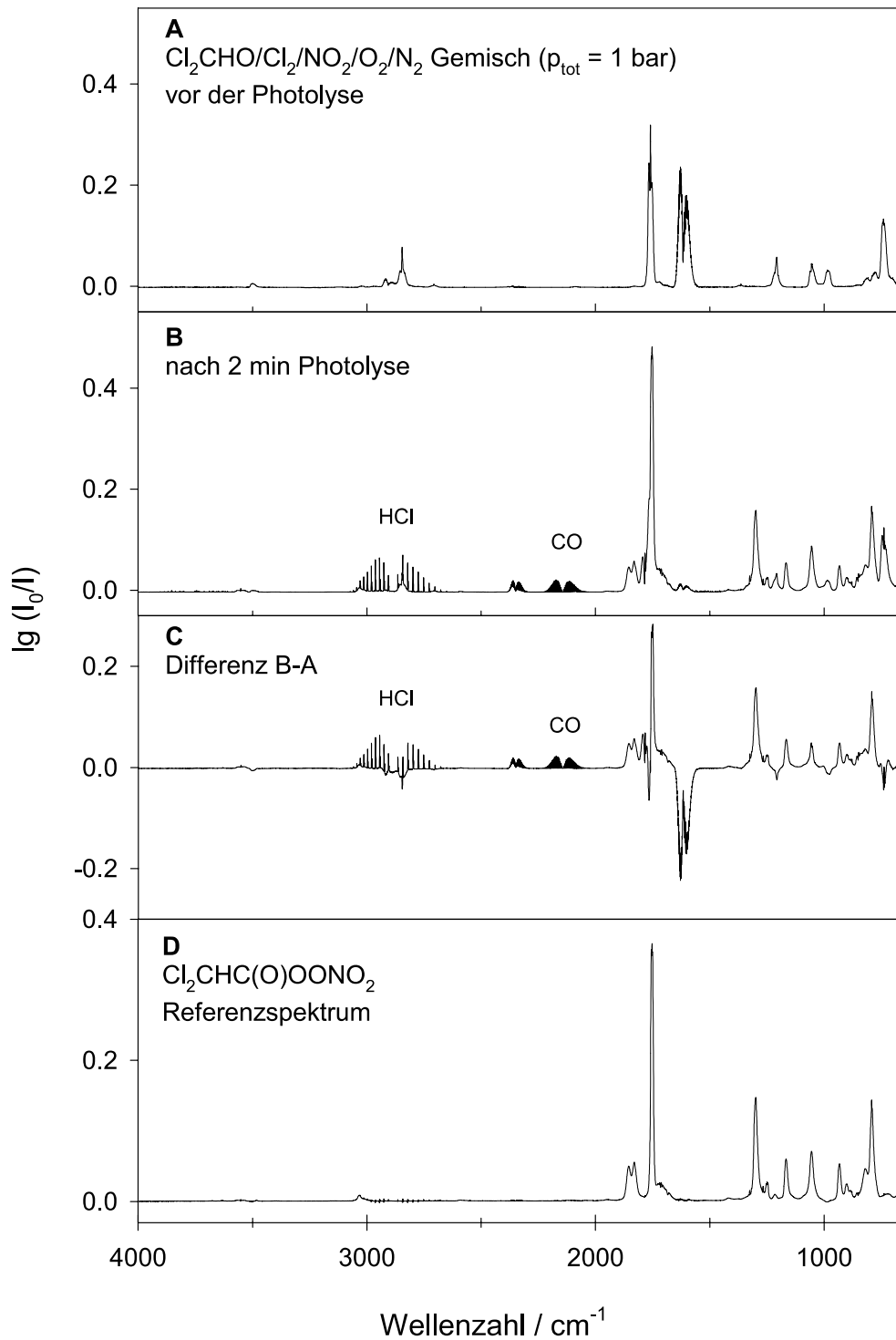
Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298 K}$ /s <sup>-1</sup>
B3-LYP/6-31G(d) (1)	46.6	63.2	$1.9 \times 10^{14}$	1600
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	24.6	56.3	$1.9 \times 10^{14}$	26000
MP2/6-31G(d,p) (2)	22.9	67.8	$3.2 \times 10^{13}$	42
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	25.7	58.2	$3.2 \times 10^{13}$	2000

**Tabelle 5.9:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien und Vorfaktoren für den Zerfall des Monochloracetylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

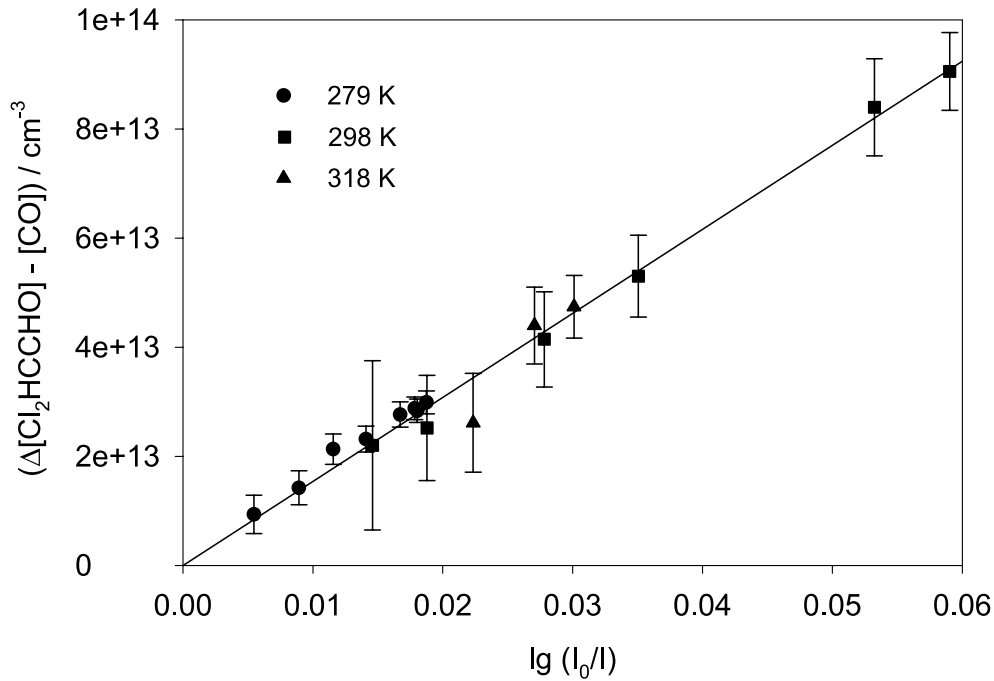
### 5.2.2 Dichloracetyl

Dichloracetylradikale zerfallen unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit so schnell in Dichlormethyl und Kohlenstoffmonoxid, dass es auch bei der maximal möglichen Sauerstoffkonzentration von 1000 mbar und der tiefsten Messtemperatur von 279 K nicht möglich ist, ein Spektrum des reinen Dichloracetylperoxynitrats zu erhalten und dessen Konzentration ausschließlich aus dem Verbrauch an Aldehyd zu bestimmen. Die Konzentration des Acylperoxynitrats wurde daher der Differenz aus dem Umsatz an Dichloracetaldehyd und der Konzentration des gebildeten CO gleichgesetzt, d.h. es wurde vollständige Umsetzung des verbrauchten Aldehydes zu CO und Acylperoxynitrat angenommen. Im Produktspektrum der Photolyse des Gemisches aus Dichloracetaldehyd, NO<sub>2</sub>, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff (siehe Abbildung 5.8) lässt sich bei 1167 cm<sup>-1</sup> eine Bande des Dichloracetylperoxynitrats identifizieren, die nicht mit Banden des Dichlormethylperoxynitrats, das als Folgeprodukt des thermischen Zerfalls entsteht und von dem kein Referenzspektrum verfügbar ist, überlappt und die deshalb zur Bestimmung der Konzentration des Dichloracetylperoxynitrats geeignet ist. Ein Spektrum des Dichloracetylperoxynitrats findet sich in Anhang A, Abbildung A.8.

Die über die Differenz  $\Delta[\text{Dichloracetaldehyd}] - [\text{CO}]$  bestimmte Menge an Dichloracetylperoxynitrat ist in Abbildung 5.9 gegen die Absorption bei 1167 cm<sup>-1</sup> aufgetragen. Es wurden alle Messpunkte für die drei verschiedenen Temperaturen und für die verschiedenen Sauerstoffpartialdrücke (5-1000 mbar) verwendet. Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bestimmen die Produktverteilung zwischen Dichloracetylperoxynitrat und CO. Die Tatsache, dass alle Punkte (innerhalb der Fehlergrenzen) auf einer Ursprungsgerade liegen, stützt die Annahme, dass der verbrauchte Aldehyd quantitativ zu Dichloracetylperoxynitrat und CO reagiert. Aus der Steigung erhält man den Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon(1167 \text{ cm}^{-1}) = (2.2 \pm 0.1) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  des Dichloracetylperoxynitrats. Die Konzentration des Dichloracetylperoxynitrats in den Einzelspektren wurde aus der Absorption bei 1167 cm<sup>-1</sup> und dem oben angegebenen Absorptionskoeffizienten bestimmt. In den Abbildungen 5.10 – 5.12 sind die Ergebnisse der Messungen bei 279 K, 298 K und 318 K dargestellt, aus denen die Verhältnisse  $k_1/k_2$  der Geschwindigkeitskonstanten und die Anteile der angeregten, spontan zerfallenden Carbonylradikale (siehe Abschnitt 3.2) bestimmt wurden. Die erhaltenen



**Abbildung 5.8:** Spektren aus der Photolyse eines Gemisches von Dichloracetaldehyd,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und 200 mbar  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  bei 298 K, Gesamtdruck 1 bar.



**Abbildung 5.9:** Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Dichloracetylperoxynitrat bei  $1167 \text{ cm}^{-1}$ .

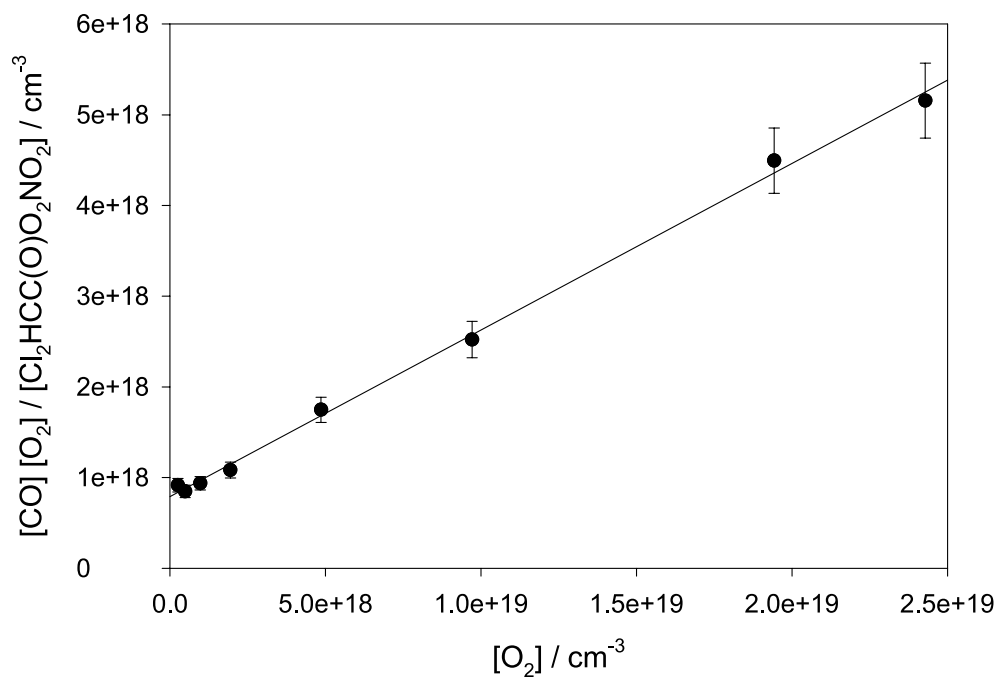
kinetischen Daten sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Aus der Auftragung nach Arrhenius (siehe Abb. 5.13) ergibt sich für  $k_1$  folgender Ausdruck ( $2\sigma$ -Fehler):

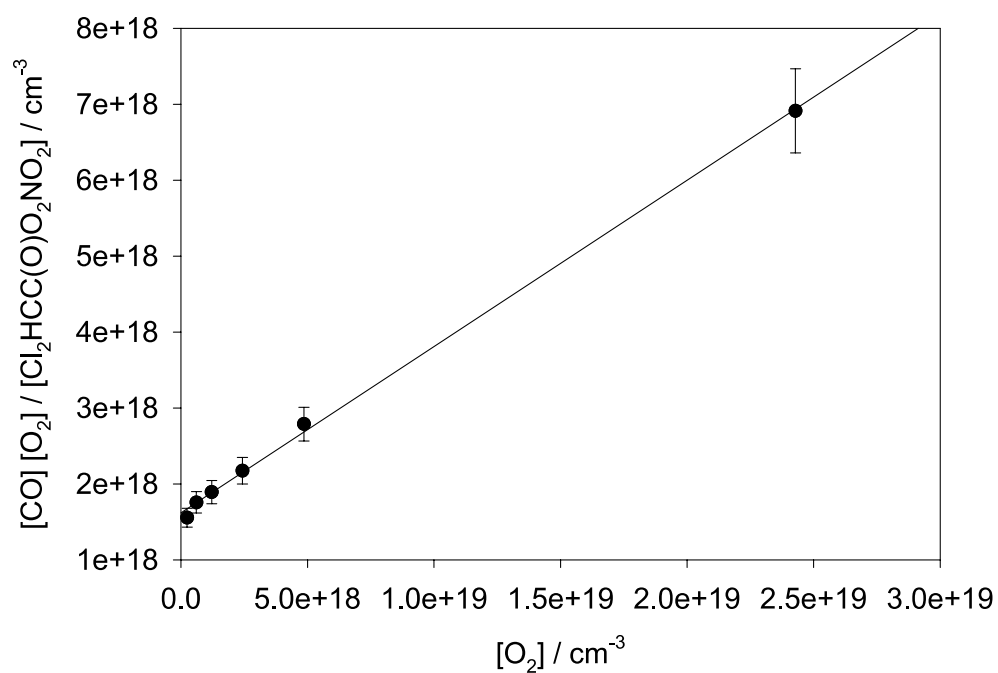
$$k_1 = 7.9 \times 10^{10 \pm 0.7} \exp((-24.4 \pm 3.9) \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}$$

Der Anteil der angeregten, spontan zerfallenden Carbonylradikale steigt wie zu erwarten mit der Temperatur an, allerdings beobachtet man von 298 K nach 318 K eine deutlich stärkere Zunahme als von 279 K nach 298 K. Da dieser Anteil sich direkt auf die Bestimmung des Verhältnisses  $k_1/k_2$  auswirkt, muss man von einem größeren Fehler für die Arrheniusparameter ausgehen als ihn Abbildung 5.13 nahelegt.

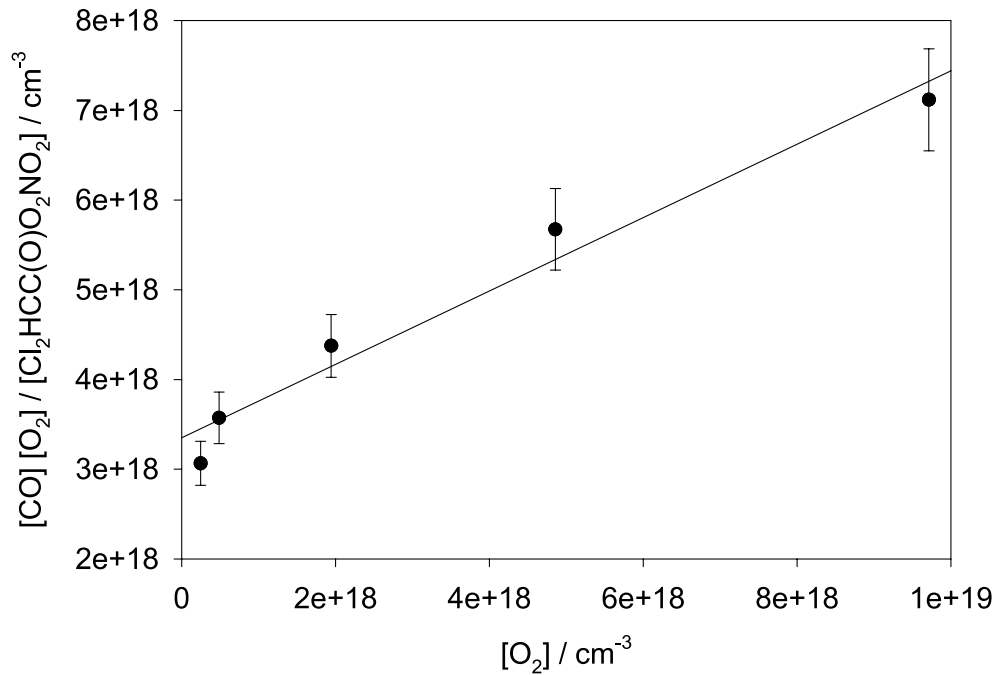
Vergleicht man die auf diese Weise erhaltenen kinetischen Parameter mit den berechneten Hochdruckwerten aus Tabelle 5.11 (UCCSD(T)/cc-PV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie), so fällt auf, dass die gemessene Aktivierungsenergie um ca.  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  kleiner ist als die berechnete und vor allem, dass der gemessene Vorfaktor um mehr als drei Größenordnungen nach unten abweicht. Die berechneten Parameter stimmen allerdings sehr gut mit denen von Méreau *et al.* [34] nach der



**Abbildung 5.10:** Auftragung von  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für Dichloracetyl bei 279 K und 1 bar Gesamtdruck ( $M = \text{N}_2$ ).



**Abbildung 5.11:** Auftragung von  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für Dichloracetyl bei 298 K und 1 bar Gesamtdruck ( $M = \text{N}_2$ ).

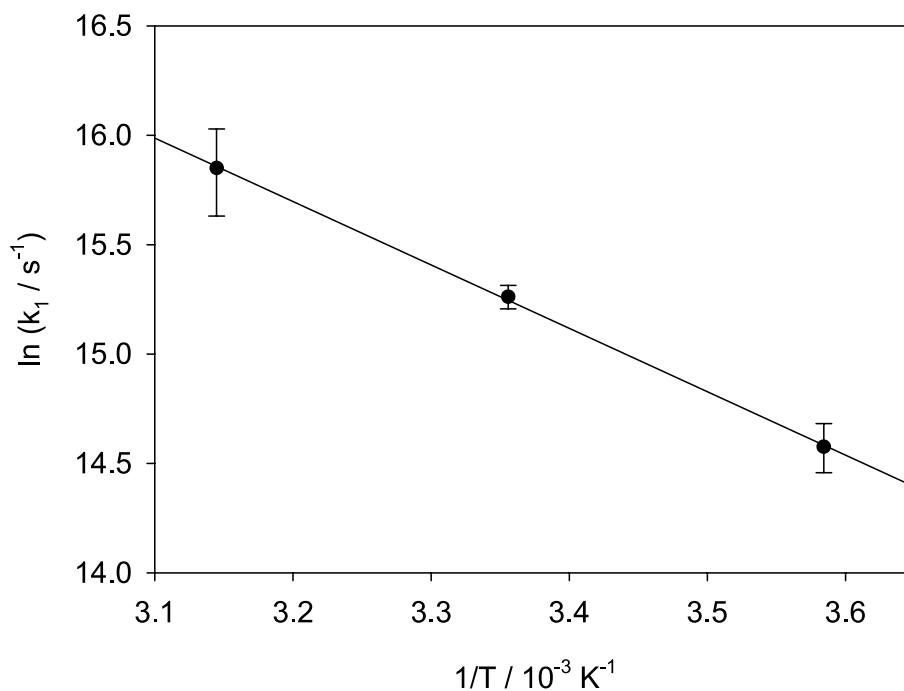


**Abbildung 5.12:** Auftragung von  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für Dichloracetyl bei 318 K und 1 bar Gesamtdruck ( $M = N_2$ ).

$T$ /K	$c$ / $10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$m$	$k_1/k_2$ / $10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$P =$ $k'_3/(k_3 + k'_3)$	$k_1$ / $10^6 \text{ s}^{-1}$
279	$7.92 \pm 0.84$	$0.184 \pm 0.007$	$6.69 \pm 0.77$	$0.16 \pm 0.01$	$2.1 \pm 0.2$
298	$16.2 \pm 0.78$	$0.218 \pm 0.008$	$13.3 \pm 0.72$	$0.18 \pm 0.02$	$4.3 \pm 0.2$
318	$33.5 \pm 4.41$	$0.401 \pm 0.087$	$23.9 \pm 4.6$	$0.29 \pm 0.04$	$7.7 \pm 1.5$

**Tabelle 5.10:** Achsenabschnitte  $c$  und Steigungen  $m$  aus den Abbildungen 5.10–5.12, Werte für  $k_1/k_2$ , die Anteile  $P$  der angeregten Carbonylradikale sowie  $k_1$  für den thermischen Zerfall des Dichloracetylradikals, bei  $p_{\text{tot}} = 1$  bar, mit  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  aus [16], alle Fehler  $2\sigma$ , siehe Kapitel 3.2.





**Abbildung 5.13:** Auftragung von  $k_1$  nach Arrhenius für den Zerfall des Dichloracetylradikals,  $p_{\text{tot}} = 1$  bar.

Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>
B3-LYP/6-31G(d) (1)	12.3	38.0	$5.9 \times 10^{13}$	$1.3 \times 10^7$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	-0.3	37.3	$5.9 \times 10^{13}$	$1.7 \times 10^7$
MP2/6-31G(d,p) (2)	-1.1	46.4	$1.6 \times 10^{14}$	$1.2 \times 10^6$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	0.3	37.0	$1.6 \times 10^{14}$	$5.3 \times 10^7$

**Tabelle 5.11:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Dichloracetylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

## 5 Ergebnisse

G2(MP2)-Methode bestimmten überein ( $E_{a,\infty} = 36.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A_\infty = 1.1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ). RRKM-Rechnungen von Méreau *et al.* sagen für das Dichloracetylradikal eine noch stärkere Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten voraus als für das Monochloracetyl,  $k_{1,1\text{ bar}}/k_{1,\infty} = 0.08$  bei 298 K.

Mit Berücksichtigung dieser Druckabhängigkeit ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten bei 1 bar und 298 K:

$$k_{1,1\text{ bar}} = 4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}, \text{UCCSD(T) auf MP2/6-31G(d)-Geometrie, diese Arbeit}$$

$$k_{1,1\text{ bar}} = 3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}, \text{G2(MP2), Méreau } et al. [34]$$

$$k_{1,1\text{ bar}} = 4.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}, \text{experimentell, diese Arbeit}$$

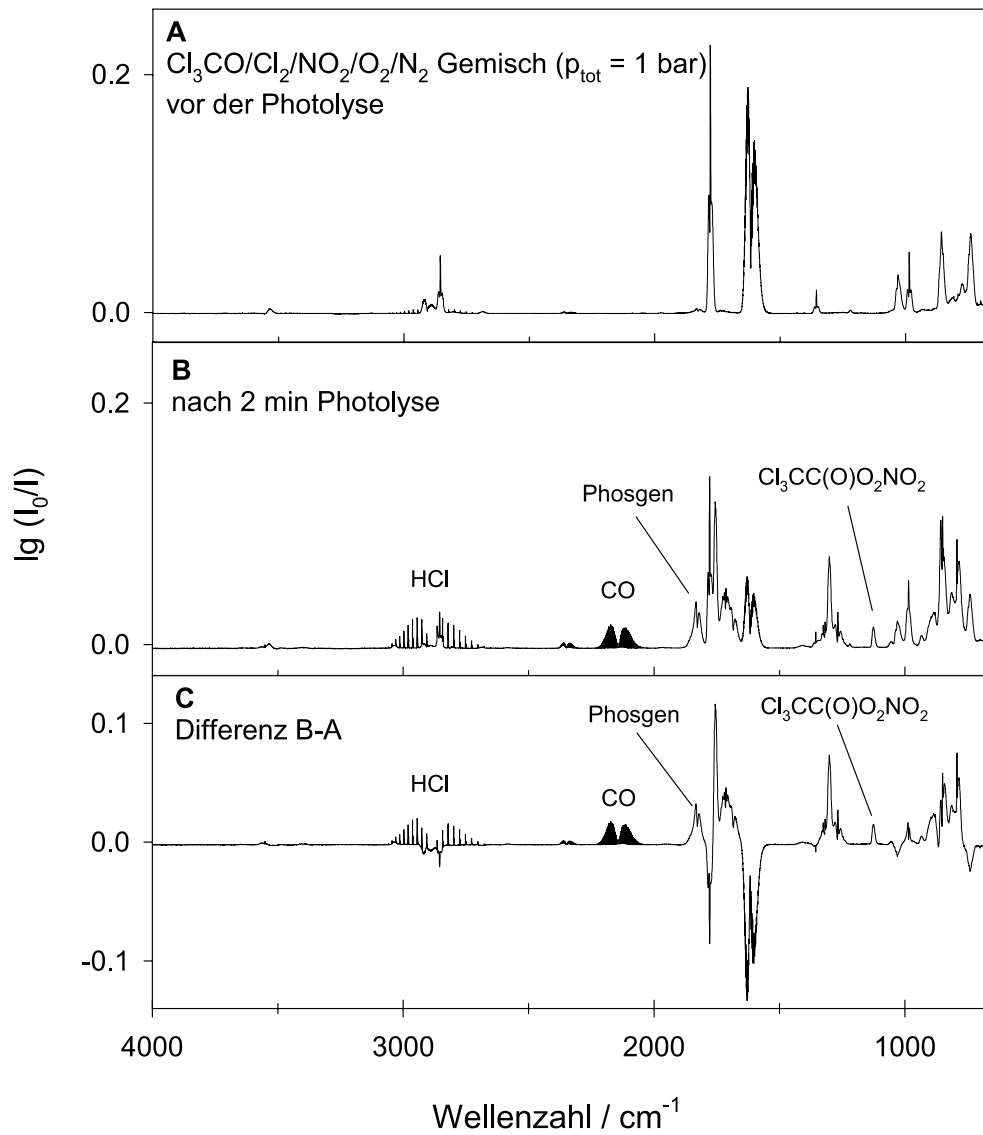
In der Literatur liegen keine Messungen von  $k_1/k_2$  oder von  $k_1$  für das Dichloracetylradikal vor.

### 5.2.3 Trichloracetyl

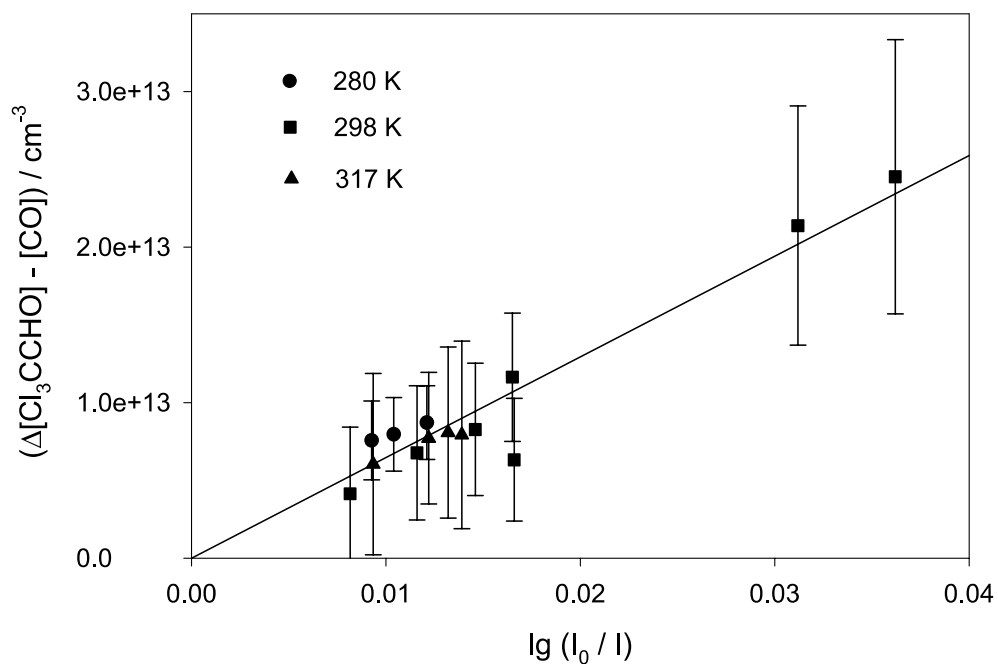
Das Trichloracetylradikal zerfällt noch schneller als das Dichloracetyl in Trichlormethyl und CO. Es war daher in diesem Fall nicht möglich, ein Referenzspektrum des Trichloracetylperoxynitrats zu erhalten und dessen Konzentration allein aus dem Umsatz zu bestimmen.

Die Konzentration des Trichloracetylperoxynitrats wurde, ebenso wie beim Dichloracetylperoxynitrat, zunächst aus der Differenz aus Umsatz und CO-Ausbeute bestimmt. Die auf den Umsatz bezogene maximale Ausbeute an Trichloracetylperoxynitrat bei 298 K beträgt ca. 45 % in 1000 mbar Sauerstoff. Das führt zu einer größeren Unsicherheit bei der Bestimmung der IR-Absorptionskoeffizienten. Trichloracetylperoxynitrat besitzt bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  eine Bande, die nicht mit den Banden der anderen Produkte, Folgeprodukten der Reaktionen des Trichlormethyl, überlappt. Diese Folgeprodukte sind Trichlormethylperoxynitrat, für das kein Referenzspektrum verfügbar ist, und Phosgen. Aus der Differenz  $\Delta[\text{Trichloracetaldehyd}] - [\text{CO}]$  für alle Einzelmessungen und der jeweiligen Höhe der Bande bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  wurde der Absorptionskoeffizient des Trichloracetylperoxynitrats bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. In Abbildung 5.15 ist die Differenz aus Umsatz an Aldehyd und Konzentration an gebildetem CO gegen die Absorption bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  aufgetragen. Die Ausbeuten von Trichloracetylperoxynitrat und CO hängen stark von der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration ab. Alle Punkte liegen innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Ursprungsgerade. Dieser Befund spricht für die Annahme eines vollständigen Umsatzes des verbrauchten Aldehydes zu Trichloracetylperoxynitrat und CO. Aus der linearen Regression erhält man einen dekadischen Absorptionskoeffizienten von  $\varepsilon(1126)\text{ cm}^{-1} = (5.3 \pm 0.7) \times 10^{-19}\text{ cm}^2$  ( $2\sigma$ -Fehler), der zur Konzentrationsbestimmung von Trichloracetylperoxynitrat in den Einzelmessungen herangezogen wurde. Dieser Absorptionskoeffizient stimmt sehr gut mit dem von H. Richer auf ähnliche Weise wie in dieser Arbeit bestimmten Wert von  $(5.6 \pm 1.4) \times 10^{-19}\text{ cm}^2$  [43] überein. In den Abbildungen 5.16 – 5.18 sind die Ergebnisse der Messungen bei 280 K, 298 K und 317 K dargestellt, aus denen die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1/k_2$  und die Anteile der angeregten, spontan zerfallenden Carbonylradikale (siehe Abschnitt 3.2) bestimmt wurden. Die daraus erhaltenen kinetischen Daten sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

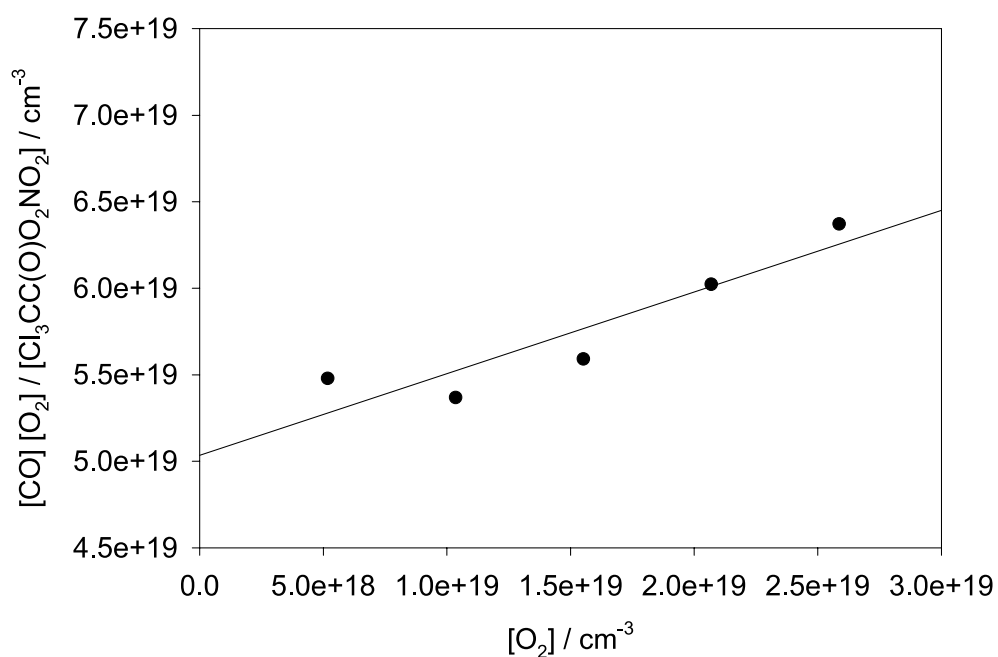
Der Anteil der angeregten Carbonylradikale ist höher als beim Dichloracetylradikal.



**Abbildung 5.14:** Spektren aus der Photolyse eines Gemisches von Chloral,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , 200 mbar  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  bei 298 K,  $p_{\text{tot}} = 1$  bar.



**Abbildung 5.15:** Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Trichloracetaldehyd bei 1126 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 5.16:** Auftragung von  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für das Trichloracetylradikal bei 280 K und 1 bar Gesamtdruck ( $M = \text{N}_2$ ).

5 Ergebnisse

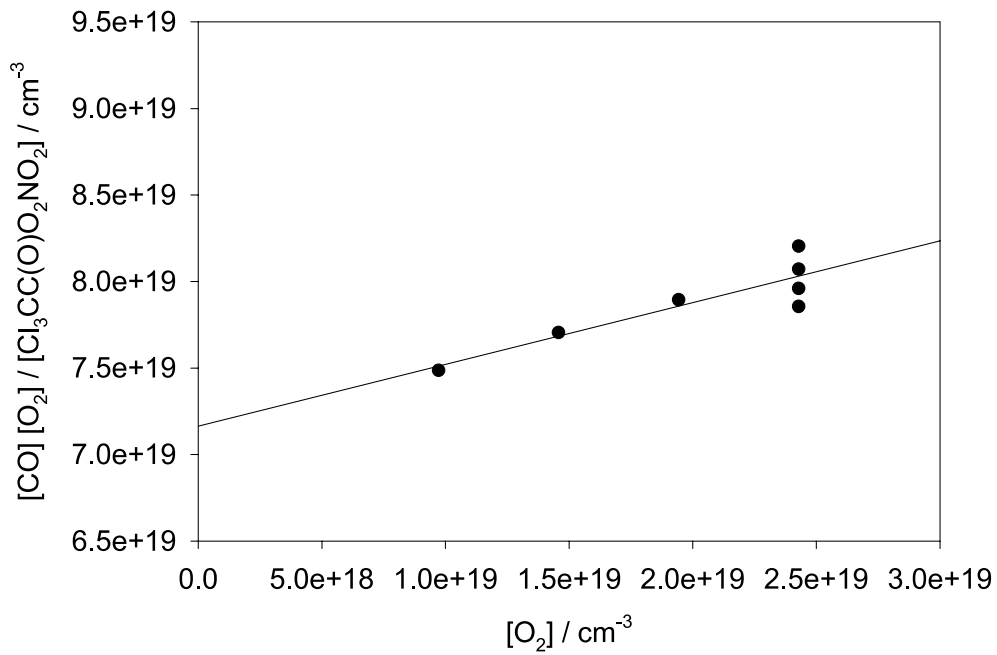


Abbildung 5.17: Auftragung von  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für das Trichloracetylradikal bei 298 K und 1 bar Gesamtdruck ( $M = \text{N}_2$ ).

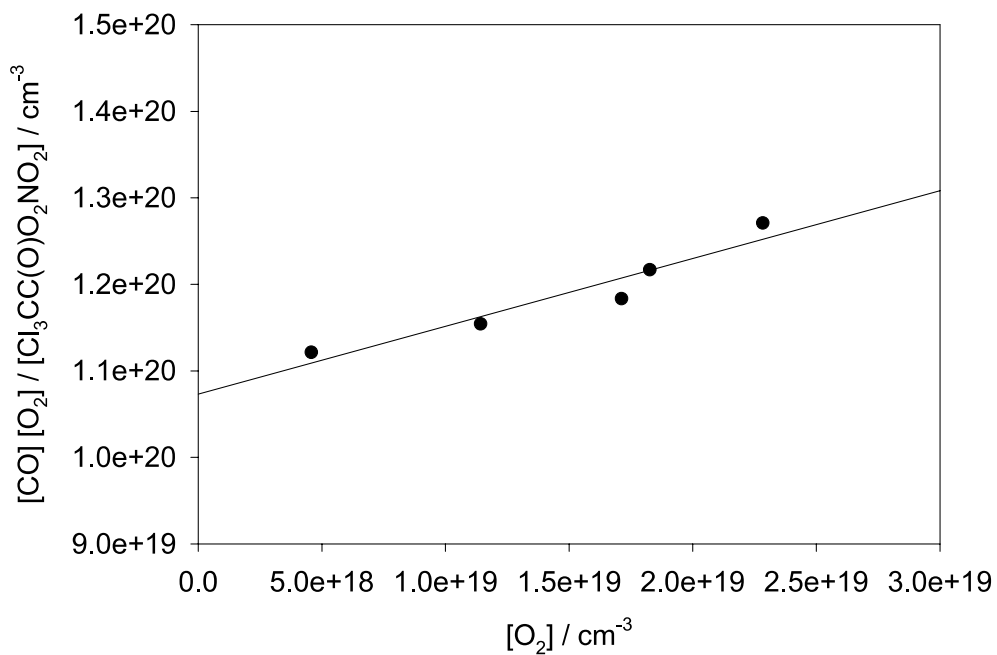


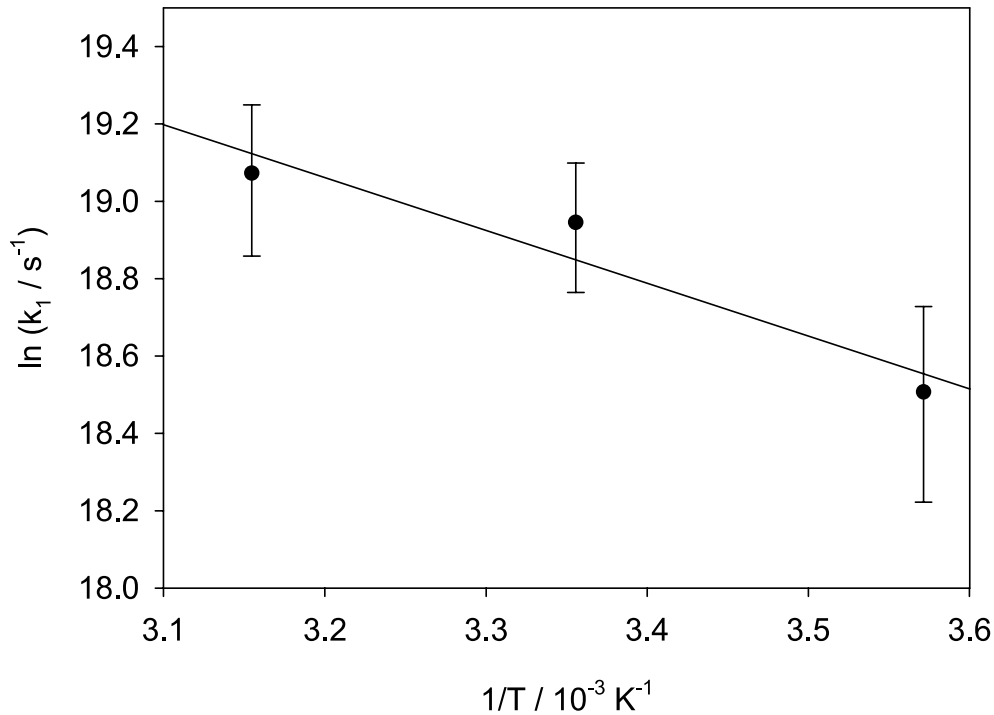
Abbildung 5.18: Auftragung von  $k_{1,\text{eff}}/k_2$  für das Trichloracetylradikal bei 317 K und 1 bar Gesamtdruck ( $M = \text{N}_2$ ).

$T$ /K	$c$ / $10^{19}$ $\text{cm}^{-3}$	$m$	$k_1/k_2$ / $10^{19}$ $\text{cm}^{-3}$	$P =$ $k'_3/(k_3 + k'_3)$	$k_1$ / $10^8$ $\text{s}^{-1}$
280	$5.04 \pm 0.40$	$0.472 \pm 0.241$	$3.42 \pm 1.66$	$0.32 \pm 0.11$	$1.1 \pm 0.6$
298	$7.16 \pm 0.34$	$0.357 \pm 0.162$	$5.28 \pm 1.76$	$0.26 \pm 0.09$	$1.7 \pm 0.6$
317	$10.7 \pm 0.44$	$0.784 \pm 0.242$	$6.02 \pm 2.36$	$0.44 \pm 0.09$	$1.9 \pm 0.8$

**Tabelle 5.12:** Achsenabschnitte  $c$  und Steigungen  $m$  aus den Abbildungen 5.16–5.18, Werte für  $k_1/k_2$ , die Anteile  $P$  der angeregten Carbonylradikale sowie  $k_1$  für den thermischen Zerfall des Trichloracetylradikals, bei  $p_{\text{tot}} = 1$  bar, mit  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12}$   $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  aus [16], alle Fehler  $2\sigma$ , siehe Kapitel 3.2.

Methoden/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol $^{-1}$	$E_{a,\infty}$ /kJ mol $^{-1}$	$A_\infty$ /s $^{-1}$	$k_{1,\infty,298}$ /s $^{-1}$
B3LYP/6-31G(d) (1)	-10.3	24.9	$1.6 \times 10^{14}$	$6.9 \times 10^9$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	-15.8	25.9	$1.6 \times 10^{14}$	$4.6 \times 10^9$
MP2/6-31G(d,p) (2)	-14.5	34.3	$1.3 \times 10^{14}$	$1.3 \times 10^8$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	-15.5	25.5	$1.3 \times 10^{14}$	$4.4 \times 10^9$

**Tabelle 5.13:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Trichloracetylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.



**Abbildung 5.19:** Auftragung von  $k_1$  nach Arrhenius für den Zerfall des Trichloracetylradikals,  $p_{\text{tot}} = 1$  bar.

Für 298 K ergibt sich ein geringerer Anteil (26 %) als für 280 K (32 %) und für 317 K (44 %). Innerhalb der relativ großen Fehlergrenzen sind die Ergebnisse allerdings mit dem erwarteten homogenen Anstieg dieses Anteils mit der Temperatur vereinbar. In Abbildung 5.19 sind die Werte von  $k_1$  in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen; sie werden durch den Arrheniusausdruck

$$k_1 = 1.2 \times 10^{10 \pm 1.1} \exp((-10.7 \pm 6.6) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, \text{ } 2\sigma\text{-Fehler}$$

wiedergegeben.

Richer hat in Messungen bei 253 bis 315 K auf die gleiche Weise das Verhältnis  $k_1/k_2$  für Chloral bestimmt [43]. Nimmt man wie in dieser Arbeit für die Rekombinationsreaktion mit Sauerstoff eine Aktivierungsenergie von  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an, so erhält man aus den Werten von Richer  $k_1 = 6.1 \times 10^{10} \exp(-13.9 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$  und daraus  $k_{1,298} = 2.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Die Auswertung in der zitierten Arbeit erfolgte ohne die Berücksichtigung von angeregten Carbonylradikalen und lieferte im von dieser Arbeit abgedeckten Temperaturbereich (280–317 K) konsistent höhere Werte für  $k_1$  (bei 298 K  $2.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zu



$1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  in dieser Arbeit). Dieser Befund ist zu erwarten, wenn in der Reaktion entstehende angeregte Carbonylradikale bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden. Da in der Arbeit von Richer die verwendeten Sauerstoffdrücke nicht angegeben werden, können ihre Ergebnisse nicht quantitativ mit den Werten für  $k_{1,\text{eff}}$  oder  $k_1$  aus der vorliegenden Arbeit verglichen werden.

Ohta und Mizoguchi [44] haben aus Photolyseexperimenten an Chloral/ $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemischen über Produktanalyse mittels IR-Spektroskopie einen Wert für  $k_1/k_2$  bei 296 K und 950 mbar Gesamtdruck bestimmt. Als Maß für den thermischen Zerfall verwenden sie die CO-Ausbeute und für die Rekombination mit  $\text{O}_2$  die Ausbeute an  $\text{CO}_2$ , das über Reaktionen des  $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  als Endprodukt entsteht. Die Photolyse des Aldehydes dient dabei nur als Kettenstartreaktion, die H-Abstraktion am Aldehyd erfolgt im Wesentlichen durch in der Kettenreaktion gebildete Cl-Atome. Sie erhalten bei 296 K und Sauerstoffpartialdrücken von 12 bis 950 mbar für das Verhältnis  $k_1/k_2$  einen Wert von  $1.42 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , der innerhalb ihrer Messgenauigkeit unabhängig von der Sauerstoffkonzentration und um ca. 85 % größer als der mittlere Wert für  $k_{1,\text{eff}}$  aus dieser Arbeit für diesen Bereich an Sauerstoffpartialdrücken ist.

Méreau *et al.* [34] erhalten mit der G2(MP2)-Methode eine Hochdruckaktivierungsenergie  $E_a = 25.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und einen Vorfaktor  $A_\infty = 1.3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , dies entspricht genau den in dieser Arbeit mit UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d)-Geometrie berechneten Werten (siehe Tabelle 5.13). Damit ergibt sich  $k_{1,\infty} = 4.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Méreau *et al.* [34] haben für dieses Radikal auf Grundlage ihrer G2(MP2)-Ergebnisse RRKM-Rechnungen durchgeführt und erhalten für 298 K  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.03$ . Damit ergibt sich sowohl aus den berechneten Hochdruckwerten von Méreau *et al.* als auch aus der vorliegenden Arbeit  $k_{1,1\text{bar}} = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Dieser berechnete Wert stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert für den thermischen Zerfall bei 298 K aus dieser Arbeit,  $k_1 = 1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , überein.

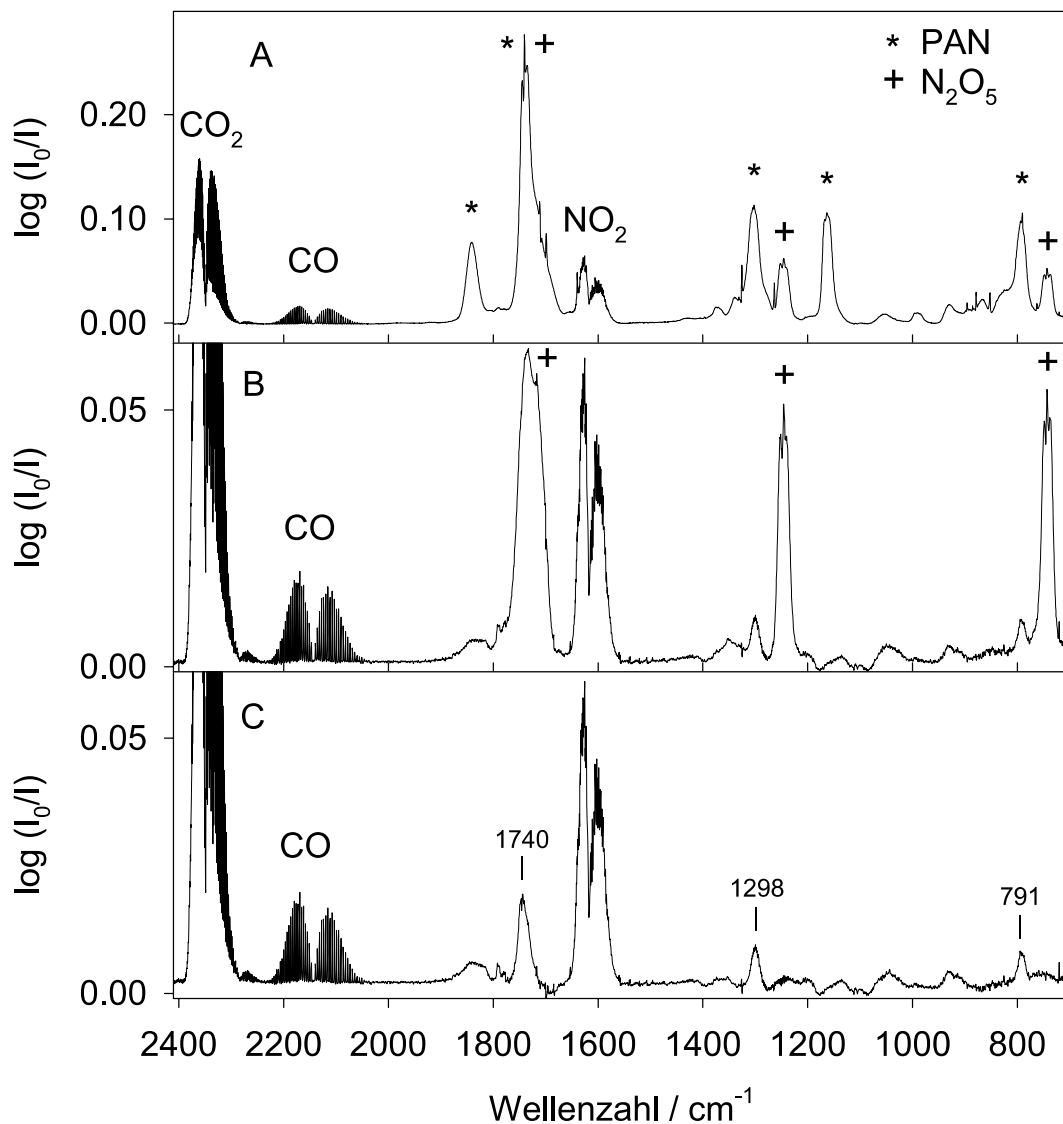
### 5.3 Methylglyoxyl

Das Methylglyoxylradikal besitzt in  $\alpha$ -Position eine zweite Carbonylfunktion. Es wurde in dieser Arbeit untersucht, um den Einfluss solcher Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls zu bestimmen. Im Unterschied zu den anderen bisher untersuchten Carbonylradikalen konnte das analoge Methylglyoxylperoxynitrat bislang nicht nachgewiesen werden. Die in der Literatur beschriebenen Versuche, diese Verbindung *in-situ* durch Photolyse eines Gemisches aus Methylglyoxal,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  zu erzeugen, blieben erfolglos [45–47], obwohl eigentlich eine ausreichende thermische Lebensdauer vorhergesagt war [48]. Auch in den Experimenten dieser Arbeit konnten, selbst bei niedriger Temperatur (275 K) und einer Sauerstoffkonzentration von 1000 mbar, in den Produktspektren der Photolyse (siehe Abbildung 5.20) eines Gemisches aus Methylglyoxal,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  keine eindeutigen Hinweise auf die Entstehung von Methylglyoxylperoxynitrat gefunden werden. Nach Abziehen der Spektren aller identifizierten Produkte von einem solchen Produktspektrum verbleibt zwar eine kleine Restabsorption (siehe Abbildung 5.20 C) mit Banden an den erwarteten Stellen, die Abnahme dieser Absorption mit der Zeit konnte allerdings durch Zugabe von  $\text{NO}$  nicht beschleunigt werden, wie es für ein Peroxynitrat zu erwarten wäre. Möglicherweise handelt es sich bei dieser Restabsorption um Acetylnitrat, das bei dem Zerfall des eventuell als kurzlebiges Zwischenprodukt entstehenden Methylglyoxylperoxynitrats an Oberflächen entstehen kann. Eine analoge Reaktion ist vom Acetylperoxynitrat bekannt:



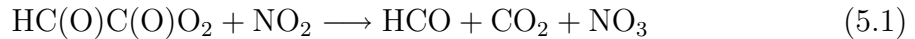
In den Produktspektren der Photolyse fallen neben  $\text{CO}$  auch eine ungewöhnlich große Menge an Kohlenstoffdioxid und  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf.

Diese Beobachtungen decken sich mit denen, die Orlando und Tyndall [49] in ihren Untersuchungen zum Glyoxylradikal ( $\text{HC}(\text{O})\text{CO}$ ) gemacht haben. Auch sie finden neben  $\text{CO}$  als Produkt des thermischen Zerfalls kein Glyoxylperoxynitrat, dafür aber  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Sie führen dieses Ergebnis auf die relative Instabilität der  $\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{ONO}_2$ -Bindung im Vergleich zur  $\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OO}-\text{NO}_2$ -Bindung im Glyoxal zurück und nehmen an, dass das zunächst gebildete Glyoxylperoxynitrat

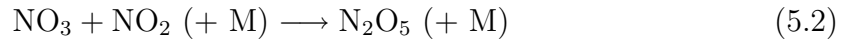


**Abbildung 5.20:** A: Produktspektrum der Photolyse von Methylglyoxal/ $\text{Br}_2$ / $\text{NO}_2$  in 1000 mbar  $\text{O}_2$  abzüglich der Absorptionen des Methylglyoxals, B: Spektrum A abzüglich der Absorptionen des Hauptprodukts Acetylperoxynitrat (PAN), von HONO und  $\text{HNO}_3$  und Spuren von  $\text{BrNO}$ ,  $\text{HC(O)OH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  und  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ , C: Spektrum B abzüglich der Absorptionen von  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

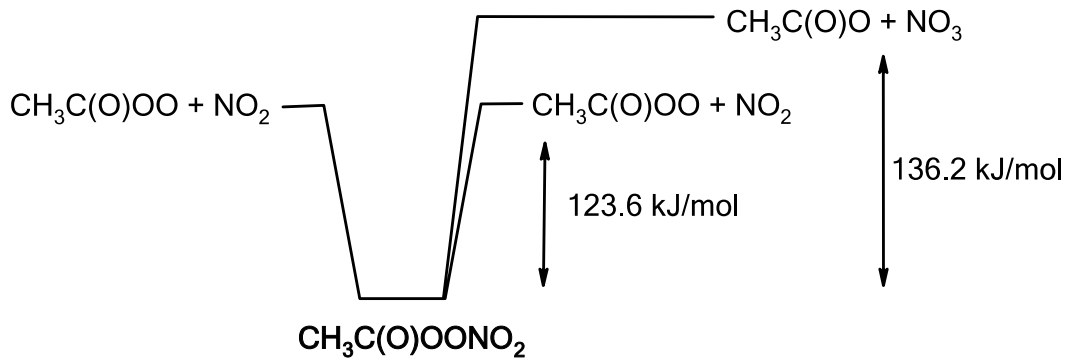
schnell irreversibel zerfällt:



Das entstehende  $\text{NO}_3$  reagiert mit dem vorhandenen  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



Die berechneten Enthalpien (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf B3LYP-Geometrie) für den Bruch der  $\text{RC(O)O-ONO}_2$ - und der  $\text{RC(O)OO-NO}_2$ -Bindung sind in Abbildung 5.21 für Acetylperoxynitrat (PAN) als typischem Acylperoxynitrat angegeben. Der Zerfall des Acylperoxynitrats in die Ausgangsmoleküle ist energetisch um  $12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als der Zerfall in Acoxyradikale und  $\text{NO}_3$ .

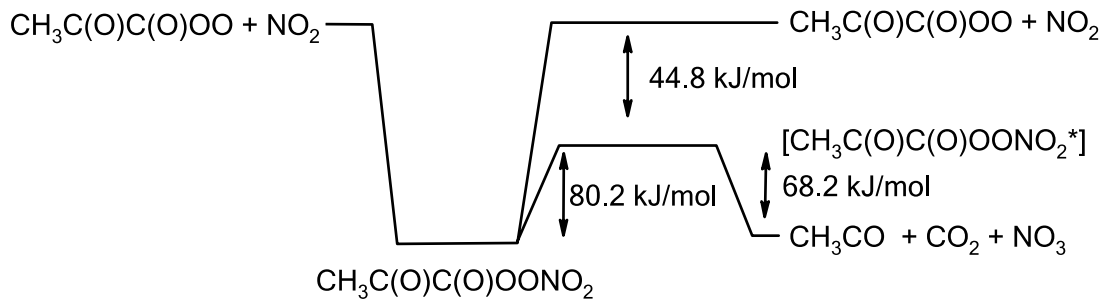


**Abbildung 5.21:** Energiediagramm für den Zerfall von Acetylperoxynitrat (PAN), UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z-Energien auf Grundlage von B3LYP/6-31G(d)-Geometrie.

Diese energetischen Verhältnisse stehen im Einklang mit dem bekannten experimentellen Befund, dass Acetylperoxynitrat, ebenso wie die anderen Acylperoxynitrate, in Gegenwart von  $\text{NO}_2$  lange Zeit stabil ist. Aus diesem Grund ist die Ausbeute an Acylperoxynitrat als quantitatives Maß für die Rekombination mit Sauerstoff in Konkurrenz zu anderen Reaktionen von Carbonylradikalen geeignet.

Entsprechende Berechnungen für Methylglyoxylperoxynitrat liefern schon qualitativ ein anderes Ergebnis: Sucht man, vom Methylglyoxylperoxynitrat ausgehend, den Übergangszustand für den Zerfall des Methylglyoxylperoxynitrats, indem man die O-O-Bindung sukzessive verlängert und die Energie bezüglich aller anderen Koordinaten

minimiert, so ist das auf diese Weise gefundene Maximum gleichzeitig auch Übergangszustand für den Bruch der C-C-Bindung. Man erhält als Produkte des Zerfalls  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abbildung 5.22 angegeben. Die Aktivierungsenergie für den Zerfall zu  $\text{NO}_3$  ist in diesem Fall um  $44.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger als für den Zerfall zu  $\text{NO}_2$ .



**Abbildung 5.22:** Energiediagramm für den Zerfall von Methylglyoxylperoxynitrat, UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z-Energien auf Grundlage von B3LYP/6-31G(d)-Geometrie.

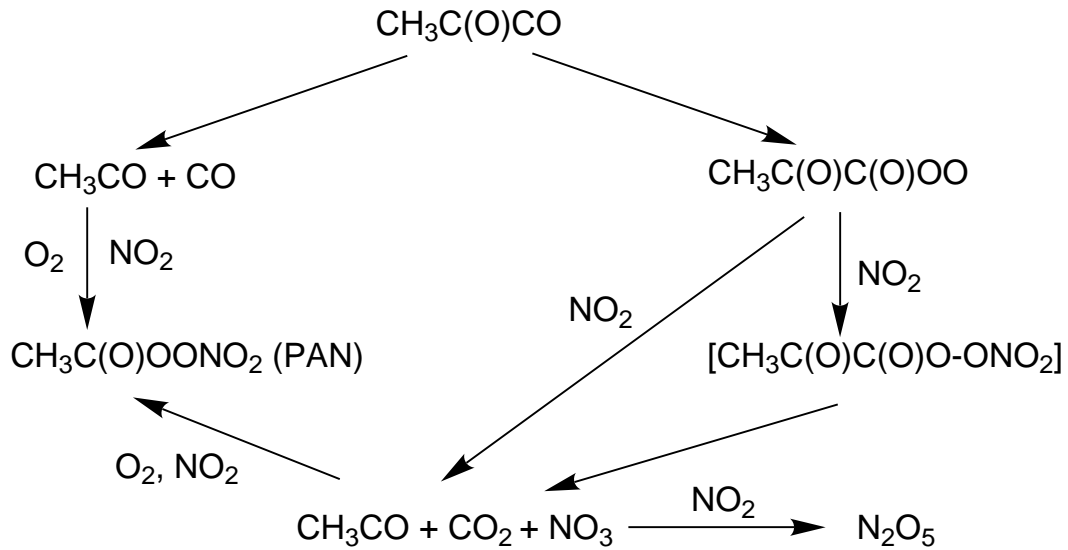
$\text{NO}_3$  reagiert unter den Bedingungen der hier durchgeführten Experimente mit  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Ausgehend von den beschriebenen experimentellen und theoretischen Ergebnissen kommt man zu dem in Abbildung 5.23 angegebenen Reaktionsmechanismus. Auf Grundlage dieses Mechanismus kann CO (wie bei den anderen untersuchten Carbonylradikalen) als Maß für den thermischen Zerfall von Methylglyoxyl verwendet werden. Angeregte Methylglyoxylradikale müssen wegen der Thermoneutralität der Abstraktion des aldehydischen H-Atoms durch Bromatome (siehe Tabelle B.1), wie bei den alkyllischen Carbonylradikalen, nicht berücksichtigt werden. Die Ausbeute an  $\text{CO}_2$  lässt sich als Maß für die Rekombination mit Sauerstoff verwenden, da  $\text{CO}_2$  als Endprodukt der Reaktion von Methylglyoxylperoxyradikalen mit  $\text{NO}_2$  entsteht.

In Tabelle 5.14 ist das Verhältnis

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}][\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]}$$

für die verschiedenen Messtemperaturen angegeben. Nach Multiplikation mit der Geschwindigkeitskonstanten der Referenzreaktion  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ergibt sich die



**Abbildung 5.23:** Reaktionsmechanismus für den Abbau von Methylglyoxyl in Gegenwart von  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$ .

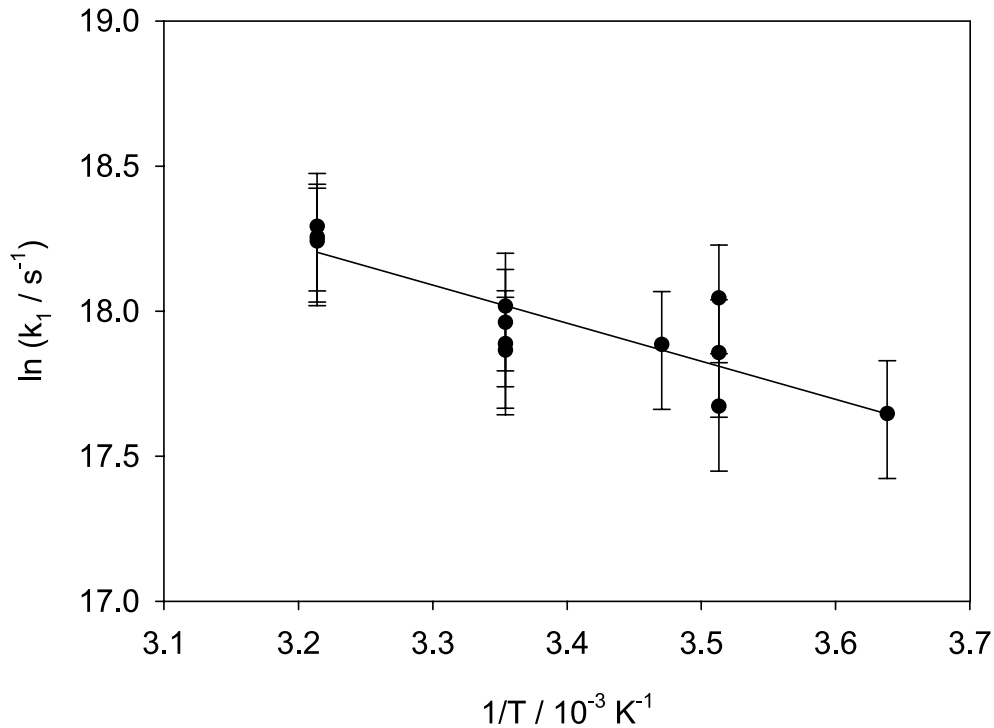
$T/\text{K}$	$k_1/k_2 / 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$k_1 / 10^6 \text{ s}^{-1}$
275	$14.4 \pm 2.8$	$46 \pm 9$
285	$18.0 \pm 3.6$	$56 \pm 11$
288	$18.3 \pm 3.6$	$59 \pm 12$
298	$19.2 \pm 2.7$	$62 \pm 9$
311	$26.7 \pm 3.1$	$85 \pm 10$

**Tabelle 5.14:** Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen für den Zerfall von Methylglyoxyl,  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ , mit  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  aus [16].

Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ , die in Abbildung 5.24 nach Arrhenius aufgetragen ist. Daraus ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall bei 1 bar Gesamtdruck ( $2\sigma$ -Fehler)

$$k_1 = 5.5 \times 10^{9 \pm 0.7} \exp((-10.9 \pm 4.1) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

Méreau *et al.* [34] erhalten aus G2(MP2)-Rechnungen für 298 K  $k_{1,\infty} = 1.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert führt mit  $k_{1,1 \text{ bar}}/k_{1,\infty} = 0.04$  aus RRKM-Rechnungen [34] zu  $k_{1,1 \text{ bar}} = 7.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  [34]. Aus den berechneten Werten für Aktivierungsenergie und Vorfaktor dieser Arbeit (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie, vgl. Tabelle 5.15) ergibt sich bei 298 K mit dem Verhältnis  $k_{1,1 \text{ bar}}/k_{1,\infty}$  von Méreau *et*



**Abbildung 5.24:** Auftragung von  $k_1$  nach Arrhenius für den Zerfall des Methylglyoxyradikals,  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ .

*al.*  $k_{1,1 \text{ bar}} = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Die Ergebnisse beider Rechnungen stimmen gut mit dem in dieser Arbeit für 298 K experimentell ermittelten Wert  $k_{1,1 \text{ bar}} = 6.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  überein. Es sind keine anderen experimentellen Werte für  $k_1$  verfügbar. Green *et al.* [46] schließen aus den Ergebnissen ihrer Untersuchung der Cl-Atom-initiierten Oxidation des Methylglyoxals, dass die Lebensdauer des Methylglyoxyradikals deutlich kleiner als  $15 \mu\text{s}$  sein muss, was  $k_1 > 6.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  entspricht und mit den berechneten und experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit vereinbar ist.

## 5 Ergebnisse

Methode/Basis	$\Delta_r H_{298}^0$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{a,\infty}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$A_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1,\infty,298}$ /s <sup>-1</sup>
B3LYP/6-31G(d) (1)	25.5	35.4	$1.4 \times 10^{13}$	$8.8 \times 10^6$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (1)	-4.4	23.8	$1.4 \times 10^{13}$	$9.5 \times 10^8$
MP2/6-31G(d,p) (2)	-12.9	32.5	$1.7 \times 10^{14}$	$3.4 \times 10^8$
UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z (2)	-4.2	26.8	$1.7 \times 10^{14}$	$3.4 \times 10^9$

**Tabelle 5.15:** Berechnete Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien, Vorfaktoren und Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Methylglyoxylradikals, (1) auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrien, (2) auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien.

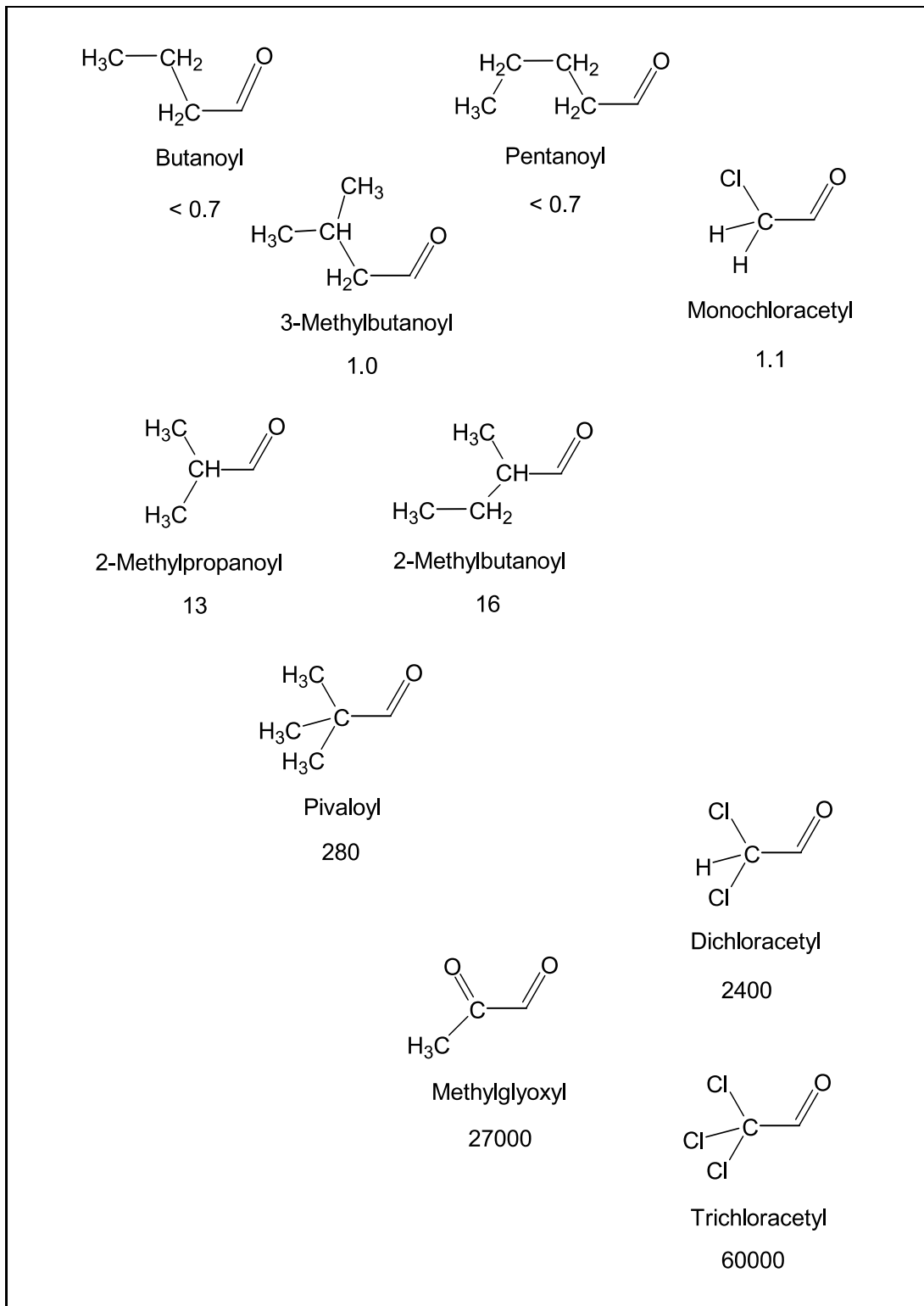


# 6 Diskussion

## 6.1 Abhängigkeit von $k_1/k_2$ vom Rest R

Ein Ziel dieser Arbeit war es, über die Bestimmung des Verhältnisses  $k_1/k_2$  die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  des thermischen Zerfalls von Carbonylradikalen RCO vom Rest R zu untersuchen. In Abbildung 6.1 sind die entsprechenden Radikale nach zunehmender Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls geordnet. Um die direkte Vergleichbarkeit der Messwerte zu gewährleisten, sind die Ergebnisse für  $k_1/k_2$  bei 317 K, der gemeinsamen Messtemperatur (bis auf Methylglyoxyl), angegeben. Für Methylglyoxyl wurden die Messwerte auf 317 K extrapoliert.

Für Carbonylradikale RCO mit alkylichem Rest R ergibt sich eine Abhängigkeit, wie sie der chemischen Intuition entspricht; die Geschwindigkeit des Zerfalls steigt von primären zu tertiären Carbonylradikalen hin an. Von den primären zu den sekundären Carbonylradikalen nimmt die Geschwindigkeitskonstante um mindestens den Faktor 20 zu (für die primären Carbonylradikale wurde nur eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls bestimmt). Geht man von den sekundären Carbonylradikalen zu dem tertiären Pivaloylradikal, so beobachtet man nochmals eine Zunahme der Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls auf das Zwanzigfache. Auch eine Verzweigung in der 3-Position scheint eine beschleunigende Wirkung auf den thermischen Zerfall zu besitzen; so zerfällt das 3-Methylbutanoylradikal um mindestens einen Faktor 1.5 schneller als das unverzweigte *n*-Pentanoylradikal. Der wesentliche Einfluss auf den thermischen Zerfall bei den alkylichen gesättigten Acylradikalen geht allerdings vom Verzweigungsgrad des an die Carbonylfunktion angrenzenden Kohlenstoffatoms aus. Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls der alkylichen Carbonylradikale ändert sich in Abhängigkeit von diesem Verzweigungsgrad um 2-3 Größenordnungen, wenn man das Acetylradikal nicht mit ein-



**Abbildung 6.1:**  $k_1/k_2/10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bei 317 K (für Methylglyoxyl extrapoliert auf 317 K) und 1 bar Gesamtdruck für die in dieser Arbeit untersuchten Carbonylradikale, geordnet nach zunehmender Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls.

bezieht, das nochmals um den Faktor 1000 [50] langsamer zerfällt als die primären Carbonylradikale.

In der Reihe der chloresubstituierten Acetylradikale steigt die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls stark mit zunehmender Zahl der Chloresubstituenten. Schon das Monochloracetylradikal zerfällt ca. 1000mal schneller als das Acetylradikal und damit ungefähr so schnell wie das in 3-Position verzweigte 3-Methylbutanoylradikal. Dichloracetyl zerfällt nochmals 2000mal schneller als das Monochloracetyl; zum Trichloracetylradikal beobachtet man eine weitere Zunahme von  $k_1$  um den Faktor 25.

Der thermische Zerfall des Methylglyoxyradikals ist ca. halb so schnell wie der des Trichloracetylradikals.

Insgesamt deckt  $k_1/k_2$  für die in dieser Arbeit untersuchten Carbonylradikale einen Bereich von 5 Zehnerpotenzen ab.

## 6.2 Absolutwerte für $k_1$

Um  $k_1$  aus den Daten für  $k_1/k_2$  zu erhalten, benötigt man Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Rekombination mit Sauerstoff. Die im vorigen Abschnitt getroffenen Aussagen zur Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls sind alle unter der Annahme zu verstehen, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  nicht oder nur wenig von der Art des Restes R der Carbonylradikale RCO abhängt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination von Carbonylradikalen mit Sauerstoff ist bisher nur für wenige Radikale experimentell bestimmt worden (siehe Tabelle 3.3), und auch über die Temperaturabhängigkeit dieser für die Chemie der Atmosphäre wichtigen Reaktion ist nur wenig bekannt. In dieser Arbeit wurde die Rekombination mit Sauerstoff als temperaturunabhängig angenommen. Es gibt für das Acetylradikal Hinweise, dass diese Annahme gerechtfertigt ist (siehe Abschnitt 3.3). Um diese mögliche Fehlerquelle auszuschließen, sind temperaturabhängige Messungen der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination mit Sauerstoff für die untersuchten Carbonylradikale notwendig.

### 6.3 Theoretische Berechnungen

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es abzuschätzen, inwieweit quantenchemische Berechnungen bereits heute eine Vorhersage des atmosphärischen Verhaltens von Carbonylradikalen erlauben.

Die Unterschiede in den auf verschiedene Weise (B3LYP/6-31G(d) und MP2/6-31G(d,p)) optimierten Geometrien sind für die Gleichgewichtsgeometrien der Carbonylradikale sehr klein. Nur für das Methylglyoxyradikal ergibt sich mit B3LYP/6-31G(d) ein außergewöhnlich kurzer R-CO-Abstand (siehe Tabelle 6.1).

Carbonylradikal	$r(\text{R-CO})/\text{\AA}$			
	GGW		ÜZ	
RCO	(1)	(2)	(1)	(2)
Butanoyl	1.523	1.519	2.314	2.110
Pentanoyl	1.523	1.519	2.310	2.109
3-Methylbutanoyl	1.526	1.518	2.323	2.112
2-Methylpropanoyl	1.535	1.527	2.248	2.095
2-Methylbutanoyl	1.537	1.527	2.258	2.101
Pivaloyl	1.547	1.534	2.190	2.088
Monochloracetyl	1.497	1.510	2.210	2.061
Dichloracetyl	1.528	1.536	2.082	2.010
Trichloracetyl	1.550	1.556	2.008	1.979
Methylglyoxyl	1.400	1.555	2.105	1.986

**Tabelle 6.1:** Berechnete Abstände  $r(\text{R-CO})$  für die Gleichgewichtsgeometrien (GGW) und Übergangszustände (ÜZ) des thermischen Zerfalls der in dieser Arbeit untersuchten Carbonylradikale, optimiert mit (1) B3LYP/6-31G(d) und (2) MP2/6-31G(d,p).

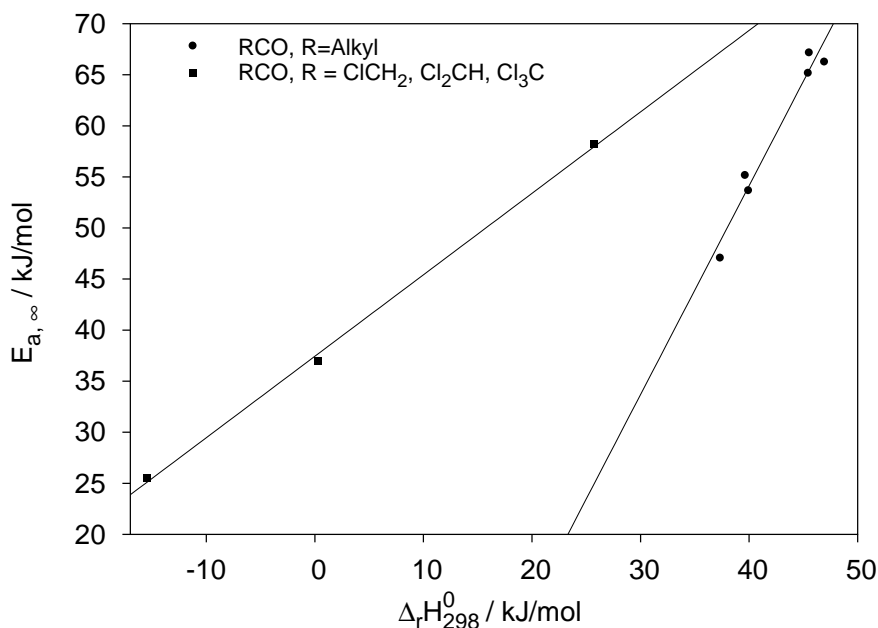
Größere Unterschiede ergeben sich für die Übergangszustände des thermischen Zerfalls. Die mit B3LYP/6-31G(d) optimierten R-CO-Abstände sind bis zu 0.2 Å länger als die mit MP2/6-31G(d,p) bestimmten (siehe Tabelle 6.1). Dies führt allerdings nur zu kleinen Unterschieden in den auf dieser Grundlage berechneten (U)CCSD(T)/cc-

pV(DT)Z-Reaktionsenthalpien und Aktivierungsenergien. Die Unterschiede zwischen den auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)- und auf Grundlage der MP2/6-31G(d,p)-Geometrien berechneten Energien sind für alle untersuchten Systeme sehr klein, die größten Abweichungen ergeben sich für Monochloracetyl ( $1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Aktivierungsenergie) und für Methylglyoxyl ( $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Aktivierungsenergie). Die Abweichung beim Methylglyoxyl kann auf die unterschiedliche Gleichgewichtsgeometrie zurückgeführt werden. Die in dieser Arbeit berechneten Aktivierungsenergien stimmen mit den G2(MP2)-Werten von Méreau *et al.* [34], soweit vorhanden, gut überein.

Betrachtet man allein die berechneten Reaktionsenthalpien des thermischen Zerfalls, so erkennt man, dass sie innerhalb der Gruppe der Carbonylradikale mit alkyli-schem Rest R die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls von den primären über die sekundären zu den tertiären Carbonylradikalen qualitativ richtig widerspiegeln. Die Unterschiede in den berechneten Aktivierungsenergien sind größer, als die Unterschiede in den berechneten Reaktionsenthalpien. So nimmt die zusätzliche Aktivierungsbarriere für den thermischen Zerfall von ca.  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die primären über ca.  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die sekundären Acylradikale auf ca.  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das tertiäre Pivaloylradikal ab.

Die berechnete Reaktionsenthalpie für den thermischen Zerfall des Monochloracetylradikals lässt einen Wert für  $k_1$  erwarten, der größer ist als der des Pivaloylradikals. Tatsächlich ergibt die Messung allerdings nahezu den gleichen Wert für  $k_1$  wie beim in 3-Position verzweigten 3-Methylbutanoylradikal, das bei 298 K um einen Faktor 280 langsamer zerfällt als Pivaloyl. Der Grund für den langsameren Zerfall des Monochloracetyls ist die im Vergleich zu 3-Methylbutanoyl um  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  größere zusätzliche Barriere von  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$  (MP2-Geometrie). Die Reaktionsenthalpie lässt sich daher nicht für die qualitative Vorhersage der Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls zwischen Carbonylradikalen mit Resten R verschiedenen Typs verwenden. Innerhalb der Gruppe der chlorierten Acetylradikale spiegelt sie allerdings die Tendenz richtig wider. Für das Dichloracetylradikal berechnet man eine zusätzliche Barriere von  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für das Trichloracetylradikal von  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$ . In Abbildung 6.2 ist der Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie und der Aktivierungsenergie für den thermischen Zerfall für die alkyli-schen Acylradikale und die chlo-rsubstituierten

Acetylradikale nach Evans und Polanyi [51] aufgetragen.



**Abbildung 6.2:** Auftragung der berechneten Reaktionsenthalpien und der Hochdruckaktivierungsenergien (UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie) für die alkyliischen Acylradikale und die chlorierten Acetylradikale nach Evans und Polanyi.

Um von den berechneten Hochdruckwerten für  $k_1$  zu den Werten bei Atmosphärendruck zu gelangen, wurden die von Méreau *et al.* [34] auf Grundlage von G2(MP2)-Rechnungen durch RRKM-Rechnungen bestimmten Werte für  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty}$  verwendet. Für die alkyliischen Carbonylradikale 2-Methylpropanoyl (C4) und Pivaloyl (C5) erhalten Méreau *et al.* für  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty}$  die Werte 0.73 bzw. 0.76. Der Zerfall dieser Radikale befindet sich also schon relativ nahe am Hochdruckbereich. Nimmt man an, dass sich für die anderen C4- und C5-Carbonylradikale ein vergleichbares *fall-off*-Verhalten ergibt, so erhält man innerhalb der Genauigkeit der Berechnungen und der Messungen eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls.

Der thermische Zerfall der chlorierten Acetylradikale ist nach den Berechnungen von Méreau *et al.* [34] bei Atmosphärendruck deutlich weiter vom Hochdruckbereich entfernt als bei den gesättigten alkyliischen Acylradikalen. Mit ihrem berechneten *fall-off* ( $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.16$  für Monochloracetyl,  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.08$  für Dichloracetyl

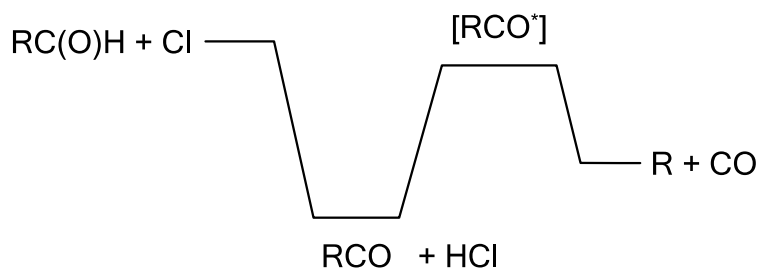
und  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty} = 0.03$  für Trichloracetyl) ergibt sich für  $k_{1,1\text{bar}}$  eine gute Übereinstimmung der theoretischen Werte sowohl dieser Arbeit als auch derer von Méreau *et al.* mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit. Mit dem großen Abstand vom Hochdruckbereich ist auch die Tatsache vereinbar, dass sich für Dichloracetyl und Trichloracetyl experimentell deutlich kleinere Aktivierungsenergien (24.4 kJ mol<sup>-1</sup> für Dichloracetyl und 10.7 kJ mol<sup>-1</sup> für Trichloracetyl) ergeben als theoretisch im Hochdruckbereich berechnet (37.0 bzw 25.5 kJ mol<sup>-1</sup> UCCSD(T) auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie).

Auch der Zerfall des Methylglyoxylradikals ist nach den Berechnungen von Méreau *et al.* bei Atmosphärendruck weit vom Hochdruckbereich entfernt. Verwendet man ihren *fall-off*, um die in dieser Arbeit berechneten Hochdruckwerte auf Atmosphärendruck zu extrapolieren, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den gemessenen. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie ist auch in diesem Fall (10.9 kJ mol<sup>-1</sup>) deutlich kleiner als die für den Hochdruckbereich berechnete (26.8 kJ mol<sup>-1</sup>, UCCSD(T) auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie).

Theoretische Berechnungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, eignen sich gut zur Vorhersage von Hochdruckparametern des thermischen Zerfalls von Carbonylradikalen. Schon allein aus diesen Hochdruckparametern kann man bei großen Radikalen, die keine starke Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls zeigen, quantitative Vorhersagen für die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls machen. Die berechneten Hochdruckaktivierungsenergien eignen sich, zusammen mit berechneten Frequenzen, als Grundlage für RRKM-Rechnungen, die erlauben, den thermischen Zerfall von Carbonylradikalen auch entfernt vom Hochdruckbereich zu bestimmen. Die theoretischen Berechnungen eignen sich in jedem Fall gut (eventuell zusammen mit RRKM-Rechnungen), um abzuschätzen, ob der thermische Zerfall bei atmosphärischen Bedingungen überhaupt eine Rolle spielt. Geht es um eine quantitative Vorhersage des Anteils des thermischen Zerfalls im Vergleich zur Rekombination mit O<sub>2</sub> bei atmosphärischen Bedingungen, so liegen die Unsicherheiten der theoretischen Berechnungen noch deutlich über den Fehlern der experimentellen Ergebnisse für  $k_1/k_2$ .

## 6.4 Angeregte Carbonylradikale

In den meisten Experimenten dieser Arbeit wurden Bromatome zur Abstraktion der aldehydischen H-Atome verwendet. Die Abstraktionsreaktion ist für Aldehyde mit alkylichem Rest R, Monochloracetaldehyd und Methylglyoxal nahezu thermoneutral (siehe Tabellen B.2 und B.1). Für Dichloracetaldehyd und Trichloracetaldehyd ergibt die Rechnung allerdings eine deutlich endotherme Reaktion von Bromatomen mit dem Aldehyd (siehe Tabelle B.2). Tatsächlich kann in den genannten Fällen unter den Bedingungen der Experimente dieser Arbeit mit Bromatomen nicht genügend Umsatz erzielt werden. Stattdessen mussten in diesen Fällen Chloratome zur Erzeugung der Carbonylradikale verwendet werden. Dabei konnte, im Unterschied zu den Experimenten mit Bromatomen, zusätzlich ein von der Sauerstoffkonzentration unabhängiger Anteil an Kohlenmonoxid beobachtet werden. Diese Beobachtung wurde in der vorliegenden Arbeit mit der Entstehung angeregter Carbonylradikale (siehe auch Abschnitt 3.2) erklärt. Mit dieser Annahme vereinbar ist das Ergebnis der Rechnungen, dass die Überschussenergie der Bildungsreaktion von Carbonylradikalen (zur Veranschaulichung siehe Abbildung 6.3) in der Reaktion der Aldehyde mit Chloratomen (siehe Tabellen B.1 und B.2) für Pivalinaldehyd und Dichloracetaldehyd ungefähr so groß ist wie die berechnete Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls, im Falle des Trichloracetaldehyds übersteigt sie sie um ca.  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



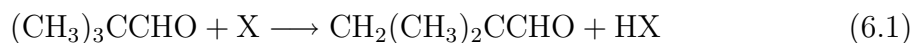
**Abbildung 6.3:** Carbonylradikale können in der Reaktion  $\text{RCHO} + \text{Cl} \longrightarrow \text{RCO} + \text{HCl}$  mit Überschussenergie entstehen.

Die Experimente, in denen das Pivaloylradikal in der Reaktion des Aldehyds mit Hydroxylradikalen gebildet wird, ergeben einen ähnlichen Anteil an angeregten Carbonylradikalen wie die Experimente mit Chloratomen, obwohl die Überschussenergie für die Reaktion mit Hydroxylradikalen deutlich größer ist als für die Reaktion mit



Chloratomen. Vermutlich verbleibt ein größerer Anteil der Überschussenergie bei der Reaktion mit Hydroxylradikalen im entstehenden Wasser (siehe Abschnitt 5.1.3).

Eine andere mögliche Erklärung (zumindest für Pivaloyl und Dichloracetyl) für die Entstehung des von der Sauerstoffkonzentration unabhängigen Anteils an Kohlenstoffmonoxid ist die Reaktion der Chloratome oder der Hydroxylradikale mit einem anderen als dem aldehydischen Wasserstoffatom, z.B.:



Dann müssten allerdings die in der Reaktion 6.1 gebildeten Radikale auf der Zeitskala der Experimente weitgehend unter Bildung von CO weiterreagieren. Für Pivalinaldehyd und Dichloracetaldehyd lassen sich keine einfachen Mechanismen aufstellen, die unter den Bedingungen der Experimente dieser Arbeit als Folge der Abstraktion eines nichtaldehydischen H-Atoms CO bilden. Beim Trichloracetaldehyd scheidet diese Erklärungsmöglichkeit aus, da es nur das aldehydische H-Atom besitzt. Die in dieser Arbeit für den thermischen Zerfall getroffenen Aussagen (einschließlich der Geschwindigkeitskonstanten) sind vom Mechanismus der sauerstoffunabhängigen Entstehung des Kohlenmonoxids unabhängig.

## 6.5 Auswirkungen auf die Atmosphäre

Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls für Carbonylradikale mit gesättigtem alkyli-schen Rest R wurde in dieser Arbeit in Experimenten bestimmt, bei denen die Carbonylradikale durch Reaktion der entsprechenden Aldehyde mit Bromatomen erzeugt wurden. Auf diese Weise erhält man, ohne die Gefahr der Abstraktion anderer, nichtaldehydischer H-Atome, Carbonylradikale ohne Überschussenergie. Die so bestimmten Verhältnisse  $k_1/k_2$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  führen zu dem Schluss, dass der rein thermische Zerfall von Radikalen RCO mit gesättigtem alkyli-schen Rest R unter atmosphärischen Bedingungen nicht mit der Rekombination mit Sauerstoff konkurrieren kann.

Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls wird im wesentlichen vom Verzweigungsgrad des an das Carbonyl-Kohlenstoffatom angrenzenden Kohlenstoffatoms bestimmt. Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Pivaloylradikalen

gibt daher eine obere Grenze für die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von alkyli-schen Carbonylradikalen an. Unter atmosphärischen Bedingungen bei 298 K werden ohne Überschussenergie gebildete Pivaloylradikale zu ca. 98 % mit Sauerstoff rekombinieren und nur zu ca. 2 % zerfallen. Während das Monochloracetylradikal bei 298 K nur wenig schneller thermisch zerfällt als die primären alkyli-schen Carbonylradikale und der Zerfall daher unter atmosphärischen Bedingungen keine Rolle spielt, zerfällt bei 298 K das Dichloracetylradikal zu ca. 20 % und das Trichloracetylradikal zu über 90 %. Für das Methylglyoxyradikal, das in der Atmosphäre in großen Mengen beim Abbau von Isopren [52] und von einfachen Aromaten wie Toluol und Xylol [53,54] entsteht, erhält man mit den Ergebnissen dieser Arbeit für atmosphärische Bedingungen (1 bar, 200 mbar O<sub>2</sub>, 298 K) einen Anteil des thermischen Zerfalls von ca. 80 %. Orlando und Tyndall [49] erhielten für das Glyoxyradikal, das in der Atmosphäre beim Abbau von Isopren [52] und von einfachen Aromaten [53,54] entsteht, unter atmosphärischen Bedingungen bei 298 K einen Anteil des thermischen Zerfalls von ca. 40 %. Die thermischen Lebensdauern der gemischt chlor- und fluorsubstituierten Acetylradikale, die in der Atmosphäre beim Abbau von teilhalogenierten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen entstehen, liegen zwischen denen des Trifluoracetylradikals, dessen thermischer Zerfall unter atmosphärischen Bedingungen bei 298 K keine Rolle spielt [55,56], und der Lebensdauer des Trichloracetylradikals. Chlordifluoracetyl zerfällt unter atmosphärischen Bedingungen zu ca. 25 % und Dichlorfluoracetyl zu ca. 85 % [43].

Betrachtet man allein den *thermischen* Zerfall von Carbonylradikalen, so lassen sie sich für die Abschätzung ihres atmosphärischen Schicksals in drei Gruppen einteilen:

- Ein Teil reagiert fast ausschließlich unter Rekombination mit O<sub>2</sub> zu dem entsprechenden Acylperoxyradikal (alle RCO mit alkyli-schem Rest, Monochloracetyl, Trifluoracetyl)
- ein anderer Teil zerfällt fast ausschließlich thermisch (Trichloracetyl und Dichlorfluoracetyl bei nicht zu tiefen Temperaturen)
- bei einigen Carbonylradikalen (Dichloracetyl, Glyoxyl, Methylglyoxyl) überwiegt je nach atmosphärischen Bedingungen eine der beiden Reaktionsmöglichkeiten.

Die Radikale der dritten Gruppe sind es, bei denen eine genaue Kenntnis des Verhält-

nisses  $k_1/k_2$  und seiner Temperaturabhängigkeit für Modelle der Chemie der Atmosphäre besondere Bedeutung besitzt. Insbesondere, wenn es sich um Verbindungen handelt, die wie Glyoxal und Methylglyoxal in großen Mengen in der Atmosphäre entstehen, hat das Verhältnis  $k_1/k_2$  möglicherweise signifikante Auswirkungen auf die troposphärische Ozonbildung.

In der Atmosphäre werden Carbonylradikale allerdings nicht durch Reaktion von Aldehyden mit Bromatomen, sondern durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen gebildet. In den Experimenten für Pivaloyl mit Hydroxylradikalen (und auch mit Chloratomen), die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, erhält man einen von der Sauerstoffkonzentration unabhängigen Anteil von Kohlenmonoxid, der, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, über die Entstehung von angeregten Carbonylradikalen erklärt wurde, die spontan zerfallen. Dieser Anteil beträgt für die Reaktion mit Hydroxylradikalen (ebenso wie für die mit Chlor) ca. 20 %, also das zehnfache dessen, was sich aus den Experimenten mit Bromatomen für den Zerfall von sich mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht befindenden Carbonylradikalen bei atmosphärischen Bedingungen (200 mbar  $O_2$ , 1 bar, 298 K) ergibt. Dies könnte ähnlich für die in der Atmosphäre viel häufiger vorkommenden weniger verzweigten Carbonylradikale gelten, was nicht zu vernachlässigende Auswirkungen auf die Produktverteilung der Reaktionen von Carbonylradikalen und damit auch auf die globale Kohlenmonoxidbilanz und eventuell auf die troposphärische Ozonbildung hätte.

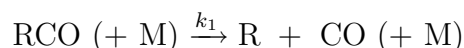
Dichloracetyl und Trichloracetyl wurden in dieser Arbeit durch die Reaktion von Chloratomen mit den entsprechenden Aldehyden erzeugt, da diese nicht genügend schnell mit Bromatomen reagieren. Berücksichtigt man den Anteil der angeregten Carbonylradikale, so erhält man einen Anstieg des Anteils des Zerfalls von ca. 20 % auf ca. 35 % für Dichloracetyl und von ca. 90 % auf ca. 93 % für Trichloracetyl bei 298 K und 200 mbar  $O_2$ . Einen ähnlichen Anstieg kann man auch erwarten, wenn diese Carbonylradikale in der Reaktion der entsprechenden Aldehyde mit Hydroxylradikalen entstehen. Die Auswirkungen auf die Atmosphäre sind in diesen Fällen geringer als bei den alkyliischen Carbonylradikalen, da die entsprechenden Vorläuferverbindungen in der Atmosphäre nur in relativ kleinen Mengen auftreten.



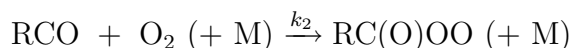
## 7 Zusammenfassung

Beim Abbau von organischen Verbindungen in der Troposphäre entstehen als Zwischenprodukte Aldehyde. Diese Aldehyde reagieren mit Hydroxylradikalen zu Carbonylradikalen. In der Atmosphäre haben Carbonylradikale zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion:

- Den thermischen Zerfall



- Die Rekombination mit Sauerstoff

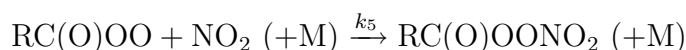


In dieser Arbeit wurde die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls  $k_1$  für Carbonylradikale RCO mit Resten R verschiedener Struktur bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Verhältnis  $k_1/k_2$  der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls und der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination mit Sauerstoff gemessen. Um von diesem Verhältnis zu der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  zu gelangen, wurde die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination von Acetylradikalen mit  $\text{O}_2$ ,  $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [16], verwendet.  $k_2$  wurde, in Übereinstimmung mit den wenigen experimentellen Ergebnissen, die zu dieser Reaktion veröffentlicht sind, als unabhängig vom Rest R und von der Temperatur angenommen.

Um systematisch die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls vom Rest R zu bestimmen, wurden sämtliche Isomere der gesättigten alkylischen Acylradikale mit 4 und 5 Kohlenstoffatomen untersucht. Weiterhin wurde, um den Einfluss von Chlor-Substituenten zu klären, die Reihe der chlorierten Acetylradikale, Monochloracetyl, Dichloracetyl und Trichloracetyl, untersucht. Der Einfluss von Carbonylsubstituenten wurde am Beispiel des Methylglyoxyls bestimmt.

## 7 Zusammenfassung

Die Experimente wurden in einem temperierbaren Edelstahlphotoreaktor ( $V = 12$  l) und in einem temperierbaren Quarzphotoreaktor ( $V = 209$  l) durchgeführt. Die Carbonylradikale wurden durch Reaktion der entsprechenden Aldehyde mit Bromatomen und in einigen Fällen mit Chloratomen erzeugt. Es wurden statische Photolyseexperimente durchgeführt, in denen Brom oder Chlor in Gegenwart von  $\text{NO}_2$  und des entsprechenden Aldehyds in einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff in variablem Verhältnis bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar und verschiedenen Temperaturen photolysiert wurde. Der Anteil des thermischen Zerfalls wurde durch Bestimmung der Ausbeute an Kohlenstoffmonoxid quantifiziert, der Anteil der Rekombination mit Sauerstoff über die unter diesen Bedingungen entstehenden und hinreichend stabilen Acylperoxynitrate.



Aus den Ausbeuten an CO und Acylperoxynitrat kann das Verhältnis  $k_1/k_2$  bestimmt werden:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$$

Außerdem wurden quantenchemische Rechnungen auf CCSD(T)/cc-pVDZ- und cc-pVTZ-Niveau mit Basissatzextrapolation für die Energien durchgeführt. Als Grundlage dieser Rechnungen wurden mit B3LYP/6-31G(d) und MP2/6-31G(d,p) optimierte Strukturen verwendet, auf gleiche Weise wurden auch die harmonischen Schwingungsfrequenzen der beteiligten Moleküle berechnet. Aus diesen Ergebnissen wurden Reaktionsenthalpien sowie Aktivierungsenergien und Arrhenius-Vorfaktoren für den thermischen Zerfall von Carbonylradikalen im Hochdruckbereich bestimmt. Im Falle des Methylglyoxyls wurden die Berechnungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus verwendet.

Dichloracetaldehyd und Chloral (Trichloracetaldehyd) reagieren unter den Bedingungen der Experimente dieser Arbeit zu langsam mit Bromatomen, um einen ausreichenden Umsatz zu erzielen. In diesen beiden Fällen mussten die Carbonylradikale durch die Reaktion der Aldehyde mit Chloratomen erzeugt werden. Dabei erwies sich das Verhältnis  $\frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$  als abhängig von der Sauerstoffkonzentration. Diese Be-

obachtung wurde durch die Entstehung von angeregten Carbonylradikalen bei der Reaktion des Aldehyds mit Chloratomen erklärt. Diese Reaktion ist, im Unterschied zur analogen Reaktion mit Bromatomen, deutlich exotherm. Der experimentelle Befund lässt sich mit der Annahme in Einklang bringen, dass die angeregten Carbonylradikale spontan zerfallen, ohne dass die Rekombination mit Sauerstoff konkurrieren kann. Aus der Sauerstoffabhängigkeit konnte der Anteil der angeregten Carbonylradikale bestimmt werden. In Experimenten, in denen Pivaloylradikale durch die Reaktion von Pivalinaldehyd mit Chloratomen oder Hydroxylradikalen erzeugt wurden, konnte ebenfalls eine Sauerstoffabhängigkeit von  $\frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$  beobachtet und der Anteil der angeregten Carbonylradikale quantifiziert werden.

Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls nimmt in der Reihe der gesättigten alkyli-schen Acylradikale mit zunehmender Verzweigung des an die Carbonylfunktion angrenzenden C-Atoms zu. In der Reihe der chlo-substituierten Acetylradikale steigt die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls mit zunehmender Zahl der Chlo-substituenten. Eine zweite CO-Gruppe, die an die radikalische Carbonylfunktion angrenzt, beschleunigt den thermischen Zerfall im Vergleich zu den gesättigten alkyli-schen Carbonylradikalen erheblich. Die Ergebnisse der Messungen und der Berechnungen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Für Pivaloyl, Dichloracetyl, Trichloracetyl und Methylglyoxyl konnte aus temperaturabhängigen Messungen eine Arrhenius-Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls erhalten werden:

- Pivaloyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 6.0 \times 10^{12} \exp((-41.6 \pm 5.9) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma\text{-Fehler}$$

- Dichloracetyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 7.9 \times 10^{10 \pm 0.7} \exp((-24.4 \pm 3.9) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma\text{-Fehler}$$

- Trichloracetyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 1.2 \times 10^{10 \pm 1.1} \exp((-10.7 \pm 6.6) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma\text{-Fehler}$$

- Methylglyoxyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 5.5 \times 10^{9 \pm 0.7} \exp((-10.9 \pm 4.1) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma\text{-Fehler}$$

RCO	T	$k_{1,\infty}$ (1)	$k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty}$ (2)	$k_{1,1\text{bar}}$ (1)	$k_{1,1\text{bar}}$ (3)
	/K	/s <sup>-1</sup>	/s <sup>-1</sup>		/s <sup>-1</sup>
Butanoyl	298	$1.6 \times 10^3$	(0.73)	$(1.2 \times 10^3)$	
	317	$7.4 \times 10^3$	(0.73)	$(5.4 \times 10^3)$	$< 2.3 \times 10^3$
Pentanoyl	298	$5.2 \times 10^2$	(0.76)	$(4.0 \times 10^2)$	
	317	$2.6 \times 10^3$	(0.76)	$(2.0 \times 10^3)$	$< 2.3 \times 10^3$
3-Methylbutanoyl	298	$3.8 \times 10^2$	(0.76)	$(2.9 \times 10^2)$	
	317	$1.9 \times 10^3$	(0.76)	$(1.4 \times 10^3)$	$3.2 \times 10^3$
2-Methylpropanoyl	298	$2.1 \times 10^4$	0.73	$1.5 \times 10^4$	
	317	$8.0 \times 10^4$	(0.73)	$(5.8 \times 10^4)$	$4.0 \times 10^4$
2-Methylbutanoyl	298	$4.7 \times 10^4$	(0.76)	$(3.1 \times 10^4)$	
	317	$1.7 \times 10^5$	(0.76)	$(1.3 \times 10^5)$	$5.3 \times 10^4$
Pivaloyl	298	$4.1 \times 10^5$	0.76	$3.1 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$
	317	$1.3 \times 10^6$	(0.76)	$(3.1 \times 10^5)$	$8.8 \times 10^5$
Monochloracetyl	298	$2.0 \times 10^3$	0.16	$3.2 \times 10^3$	$6.4 \times 10^2$
	317	$8.2 \times 10^3$			$3.2 \times 10^3$
Dichloracetyl	298	$5.3 \times 10^7$	0.08	$4.2 \times 10^6$	$4.3 \times 10^6$
	317	$1.3 \times 10^8$			$7.7 \times 10^6$
Trichloracetyl	298	$4.4 \times 10^9$	0.03	$1.4 \times 10^8$	$1.7 \times 10^8$
	317	$8.2 \times 10^9$			$1.9 \times 10^8$
Methylglyoxyl	298	$3.4 \times 10^8$	0.04	$1.4 \times 10^7$	$6.2 \times 10^7$
	317	$6.5 \times 10^9$			$8.6 \times 10^7$

**Tabelle 7.1:** Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall von Carbonylradikalen, (1) (U)CCSD(T)/cc-pv(DT)Z auf MP2/6-31G(d,p)-Geometrie, diese Arbeit,  $k_{1,1\text{bar}}$  mit  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty}$  aus [34]; (2) RRKM bei 298 K, G2(MP2) aus [34]; (3) experimentelle Werte, diese Arbeit, für Methylglyoxyl auf 317 K extrapoliert.



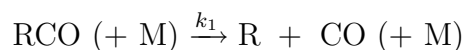
Dichloracetyl und Trichloracetyl zerfallen bei atmosphärischen Bedingungen und 298 K zu ca. 20 % bzw. zu über 90 %, das Methylglyoxyl zu 80 %. Unter atmosphärischen Bedingungen spielt der thermische Zerfall der gesättigten alkylierten Carbonylradikale keine Rolle. Diese Carbonylradikale rekombinieren bei 298 K in Luft zu über 98 % mit Sauerstoff. Carbonylradikale entstehen in der Atmosphäre allerdings durch die Reaktion von Aldehyden mit Hydroxylradikalen. Die bei der Reaktion von Pivalinaldehyd mit Hydroxylradikalen beobachtete sauerstoffabhängige Bildung von CO, die durch Bildung von angeregten Carbonylradikalen erklärt wurde, hat einen Anteil von 20 %. Sollten sich diese Ergebnisse auf andere Carbonylradikale übertragen lassen, hätte das nicht zu vernachlässigende Auswirkungen auf die Produktverteilung in diesen Reaktionen und damit z.B. auf die globale Kohlenmonoxidbilanz.



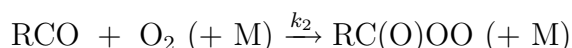
## 8 Abstract

Degradation of organic compounds in the troposphere leads to the formation of aldehydes, which then further react with hydroxyl radicals to give carbonyl radicals. These in turn can react in the atmosphere by two pathways:

- Thermal decomposition



- Recombination with oxygen

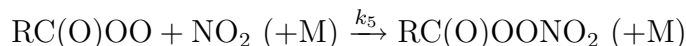


In the present work, rate constants for the thermal decomposition  $k_1$  of carbonyl radicals RCO with various groups R were determined. For this purpose, the ratio  $k_1/k_2$  was measured and  $k_1$  was determined from  $k_1/k_2$  adopting the known value for the recombination of acetyl radicals with  $\text{O}_2$  ( $k_2 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ).  $k_2$  was taken to be independent of the group R and the temperature, in accordance with the few experimental results that have been published for this reaction.

In order to ascertain the dependence of thermal decay rate constants on group R, all isomers of the saturated alkylic acyl radicals with four and five carbon atoms were investigated. Furthermore, the series of chloro-substituted acetyl radicals, *i.e.* mono-, di- and trichloroacetyl, was studied to determine the effect of electron withdrawing chlorine substituents. The influence of carbonyl substituents was investigated using methylglyoxyl.

The experiments were carried out in two temperature controlled photoreactors made of stainless steel ( $V = 12 \text{ L}$ ) and of quartz ( $V = 209 \text{ L}$ ). The carbonyl radicals were generated by reacting the appropriate aldehyde with bromine atoms or, in some cases,

with chlorine atoms. Static photolysis experiments were carried out in which bromine or chlorine was photolysed in the presence of  $\text{NO}_2$ , the pertinent aldehyde and a mixture of oxygen and nitrogen at a total pressure of 1000 mbar and at different temperatures (275–317 K). For different RCO radicals, the extent of decomposition and recombination with oxygen was quantified by the yields of carbon monoxide and the corresponding acyl peroxy nitrates, respectively.



Acyl peroxy nitrates are sufficiently stable on the time scale of the present experiments. From the yields of CO and  $\text{RC(O)OONO}_2$ , the ratio  $k_1/k_2$  can be determined:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$$

In addition, quantum chemical calculations at CCSD(T)/cc-pVDZ and cc-pVTZ level with basis set extrapolation for the energies were carried out. B3LYP/6-31G(d)- and MP2/6-31G(d,p)-optimised structures were used as a basis for these calculations; the harmonic vibrational frequencies were determined in the same way. Reaction enthalpies, activation energies and Arrhenius pre-exponential factors in the high pressure regime were calculated for the decomposition of carbonyl radicals from these results. In the case of methylglyoxyl, the calculations were also used to elucidate the reaction mechanism.

Dichloroacetaldehyde and chloral (trichloroacetaldehyde) react too slowly with bromine under the prevailing experimental conditions to give a satisfactory conversion. For both these aldehydes, the carbonyl radicals had to be generated by reaction of the aldehyde with chlorine atoms. This reaction, in contrast to that with bromine, is noticeably exothermic. It was found here that the ratio  $\frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$  is dependent on the concentration of oxygen. This observation was explained by the formation of chemically activated carbonyl radicals for which the recombination with  $\text{O}_2$  cannot compete with spontaneous (non-thermal) decomposition. From the oxygen dependence of  $\frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$ , the fraction of chemically activated carbonyl radical could be determined. When pivaloyl radicals were generated by reaction of pivalaldehyde with chlorine atoms and hydroxyl radicals,  $\frac{[\text{CO}]_t \cdot [\text{O}_2]}{[\text{RC(O)OONO}_2]_t}$  was dependent on  $[\text{O}_2]$  for both Cl and OH, leading to similar fractions of excited carbonyl radicals.

RCO	T	$k_{1,\infty}$ (1)	$k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty}$ (2)	$k_{1,1\text{bar}}$ (1)	$k_{1,1\text{bar}}$ (3)
	/K	/s <sup>-1</sup>	/s <sup>-1</sup>		/s <sup>-1</sup>
Butanoyl	298	$1.6 \times 10^3$	(0.73)	$(1.2 \times 10^3)$	
	317	$7.4 \times 10^3$	(0.73)	$(5.4 \times 10^3)$	$< 2.3 \times 10^3$
Pentanoyl	298	$5.2 \times 10^2$	(0.76)	$(4.0 \times 10^2)$	
	317	$2.6 \times 10^3$	(0.76)	$(2.0 \times 10^3)$	$< 2.3 \times 10^3$
3-Methylbutanoyl	298	$3.8 \times 10^2$	(0.76)	$(2.9 \times 10^2)$	
	317	$1.9 \times 10^3$	(0.76)	$(1.4 \times 10^3)$	$3.2 \times 10^3$
2-Methylpropanoyl	298	$2.1 \times 10^4$	0.73	$1.5 \times 10^4$	
	317	$8.0 \times 10^4$	(0.73)	$(5.8 \times 10^4)$	$4.0 \times 10^4$
2-Methylbutanoyl	298	$4.7 \times 10^4$	(0.76)	$(3.1 \times 10^4)$	
	317	$1.7 \times 10^5$	(0.76)	$(1.3 \times 10^5)$	$5.3 \times 10^4$
Pivaloyl	298	$4.1 \times 10^5$	0.76	$3.1 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$
	317	$1.3 \times 10^6$	(0.76)	$(3.1 \times 10^5)$	$8.8 \times 10^5$
Monochloroacetyl	298	$2.0 \times 10^3$	0.16	$3.2 \times 10^3$	$6.4 \times 10^2$
	317	$8.2 \times 10^3$			$3.2 \times 10^3$
Dichloroacetyl	298	$5.3 \times 10^7$	0.08	$4.2 \times 10^6$	$4.3 \times 10^6$
	317	$1.3 \times 10^8$			$7.7 \times 10^6$
Trichloroacetyl	298	$4.4 \times 10^9$	0.03	$1.4 \times 10^8$	$1.7 \times 10^8$
	317	$8.2 \times 10^9$			$1.9 \times 10^8$
Methylglyoxyl	298	$3.4 \times 10^8$	0.04	$1.4 \times 10^7$	$6.2 \times 10^7$
	317	$6.5 \times 10^9$			$8.6 \times 10^7$

**Table 8.1:** Rate constants for the thermal decomposition of carbonyl radicals, (1) (U)CCSD(T)/cc-pv(DT)Z on MP2/6-31G(d,p)-structure, this work,  $k_{1,1\text{bar}}$  with  $k_{1,1\text{bar}}/k_{1,\infty}$  from [34]; (2) RRKM at 298 K, G2(MP2) from [34]; (3) experimental values, this work, for methylglyoxyl extrapolated to 317 K.

Rate constants for the thermal decomposition of saturated alkylic acyl radicals increase with the degree of branching at the carbon adjoining the carbonyl group. For the chloro-substituted acetyl radicals, rate constants strongly increase with increasing number of chlorine substituents. In RC(O)CO radicals the second CO group accelerates the thermal decomposition significantly. The results of measurements and calculations for two temperatures are summarised in Table 8.1. Arrhenius expressions were derived for pivaloyl, dichloroacetyl, trichloroacetyl and methylglyoxyl from temperature-dependent measurements:

- Pivaloyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 6.0 \times 10^{12} \exp((-41.6 \pm 5.9) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma$$

- Dichloroacetyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 7.9 \times 10^{10 \pm 0.7} \exp((-24.4 \pm 3.9) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma$$

- Trichloroacetyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 1.2 \times 10^{10 \pm 1.1} \exp((-10.7 \pm 6.6) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma$$

- Methylglyoxyl

$$k_{1,1\text{bar}} = 5.5 \times 10^{9 \pm 0.7} \exp((-10.9 \pm 4.1) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}, 2\sigma$$

About 20 % of dichloroacetyl and 90 % of trichloroacetyl radicals undergo thermal decomposition at 298 K under atmospheric conditions. Methylglyoxyl radicals are also thermally unstable: they decompose by about 80 % at atmospheric conditions and 298 K. The present experiments demonstrate that the thermal decomposition of saturated alkylic carbonyl radicals is not an important process in the atmosphere. When pivaloyl radicals are generated in the reaction of pivaldehyde with OH, however, about 20 % of the RCO radicals formed in this reaction are chemically activated.

Since in the atmosphere carbonyl radicals are formed by the reaction of aldehydes with hydroxyl radicals, a considerable fraction of chemically activated carbonyl radicals may be formed from alkylic acyl radicals, vast amounts of which are formed in the degradation of anthropogenic and biogenic emissions. The spontaneous decay of these chemically activated carbonyl radicals would noticeably influence the product distributions of these reactions and thus the global CO budget.

# A IR-Spektren der Acylperoxynitrate

Zur Bestimmung der Verhältnisse  $k_1/k_2$  benötigt man wie in Kapitel 3 beschrieben die Ausbeuten an Acylperoxynitrat, die mit Hilfe ihrer IR-Absorptionskoeffizienten bestimmt werden. Die Spektren dieser Verbindungen können aus den Produktspektren von Photolyseexperimenten, wie sie auch zur Bestimmung von  $k_1/k_2$  durchgeführt wurden, erhalten werden. Dabei wird die Sauerstoffkonzentration so hoch gewählt, dass die Konzentrationen der Produkte des thermischen Zerfalls möglichst deutlich unter der Nachweisgrenze liegen, was bei den alkyllischen Carbonylradikalen und beim Monochloracetyl durch einen Sauerstoffpartialdruck von 200 mbar bei 298 K erreicht werden konnte. Die Abbildungen A.1–A.6 zeigen die Spektren der Acylperoxynitrate, wie sie sich nach Subtraktion der Absorptionen der Aldehyde, von  $\text{NO}_2$ , von HBr und eventuell von Spuren von Wasser und  $\text{CO}_2$  ergeben. Die Konzentrationen der Acylperoxynitrate, die zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten benötigt werden, ergeben sich aus dem Verbrauch an Aldehyd unter Annahme vollständigen Umsatzes zum entsprechenden Acylperoxynitrat.

Diese Vorgehensweise war bei Dichloracetyl nicht möglich, da auch in 1000 mbar Sauerstoff bei 298 K der thermische Zerfall nicht vollständig zurückgedrängt werden kann und als begleitendes Reaktionsprodukt zum CO nach den Reaktionen 3.10 und 3.11 das Dichlormethylperoxynitrat entsteht. Um das Spektrum von möglichst reinem Dichloracetylperoxynitrat zu erhalten, wurden zunächst von zwei Produktspektren aus Photolyseexperimenten bei sehr unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (1000 mbar und 10 mbar) die Referenzspektren des Aldehyds, von  $\text{NO}_2$  und aller identifizierten Produkte ( $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ , Spuren von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ) subtrahiert. Anschließend wurden diese Spektren, nach Multiplikation mit geeigneten Faktoren, so voneinander abgezogen, dass die Absorptionen von Dichlormethylperoxynitrat weitgehend verschwunden waren und nur noch die Absorptionen des Dichloracetylper-

## A IR-Spektren der Acylperoxynitrate

oxynitrats verblieben. Die Konzentration des Dichloracetylperoxynitrats wurde über den Absorptionskoeffizienten bei  $1167\text{ cm}^{-1}$  ( $\varepsilon(1167\text{ cm}^{-1}) = (2.2 \pm 0.1) \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ , siehe Abschnitt 5.2.2) bestimmt. In Tabelle A.1 finden sich die Bandenlagen und die Absorptionskoeffizienten für einige intensive Banden der Acylperoxynitrate. Die Bandenlagen der für Acylperoxynitrate typischen Banden bei  $1819\text{--}1834\text{ cm}^{-1}$ ,  $1736\text{--}1753\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $793\text{--}796\text{ cm}^{-1}$  sind für die verschiedenen in dieser Arbeit erhaltenen Vertreter sehr ähnlich und unterscheiden sich auch nur wenig von denen des Acetylperoxynitrats (PAN) [57, 58]. Betrachtet man die genaue Lage der Carbonyl-CO-Streckschwingung, so fällt auf, dass die Wellenzahl dieser Schwingung von den primären zu den tertiären alkyllischen Acylperoxynitratem kontinuierlich abnimmt. Die chlorierten Acetylradikale lassen sich nicht in diese Reihe einordnen, die entsprechende Bande besitzt beim Monochloracetylperoxynitrat eine Schulter, bei Dichloracetylperoxynitrat spaltet sie in zwei Banden auf. Diese Aufspaltung ist vermutlich auf die durch die Chlorsubstituenten verursachte erhöhte Rotationsbarriere zurückzuführen, die zur Folge hat, dass bei Zimmertemperatur zwei unterschiedliche Konformere vorliegen. Die Absorptionskoeffizienten des Monochloracetylperoxynitrates weichen von denen der anderen Acylperoxynitrate deutlich ab. Chen *et al.* [42] geben für das Monochloracetylperoxynitrat  $\varepsilon(1835\text{ cm}^{-1}) = (2.4 \pm 0.5) \times 10^{-19}\text{ cm}^2$  und  $\varepsilon(1749\text{ cm}^{-1}) = (11 \pm 2) \times 10^{-19}\text{ cm}^2$  an (Auflösung  $0.125\text{ cm}^{-1}$ ). Die Abweichung von (je nach Bande) 20–30 % zwischen den Absorptionskoeffizienten von Chen *et al.* und den in dieser Arbeit ermittelten kann (zumindest teilweise) auf die unterschiedliche Auflösung der Spektren zurückgeführt werden. Allerdings kann bei dieser Verbindung auch ein Fehler bei der Bestimmung der Konzentration nicht ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 5.2.1).

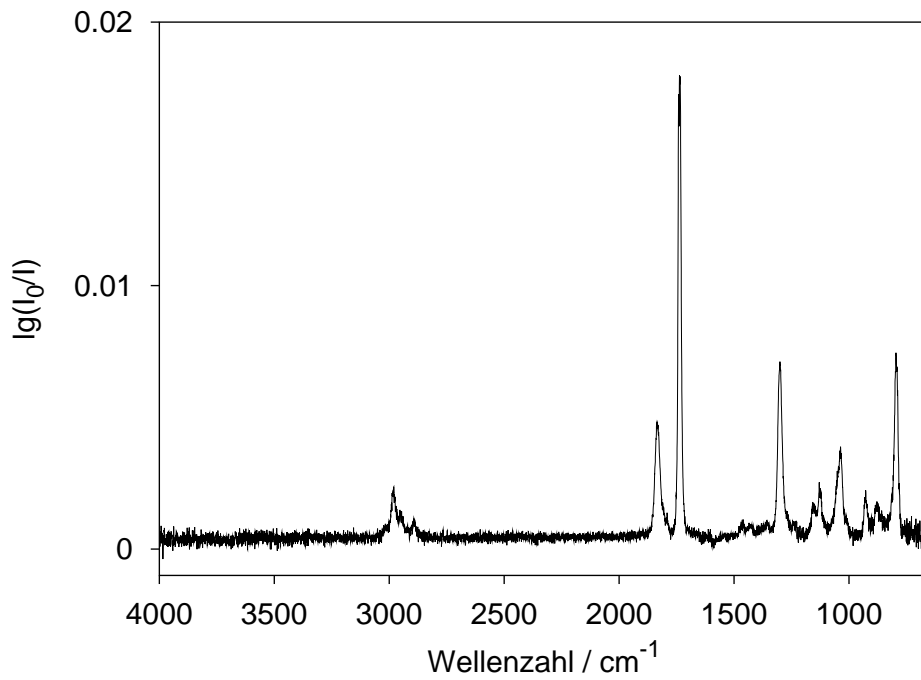
Die Ausbeute an Trichloracetylperoxynitrat ist auch bei 1000 mbar Sauerstoff nicht groß genug, um die IR-Absorptionen des Trichlormethylperoxynitrats zuverlässig von denen des Trichloracetylperoxynitrates abtrennen zu können. Daher wurde bei dieser Verbindung nur die Absorption der freistehenden Bande bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  ( $\varepsilon(1126)\text{ cm}^{-1} = (5.3 \pm 0.7) \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ ) zur Konzentrationsbestimmung verwendet (siehe Abschnitt 5.2.3).



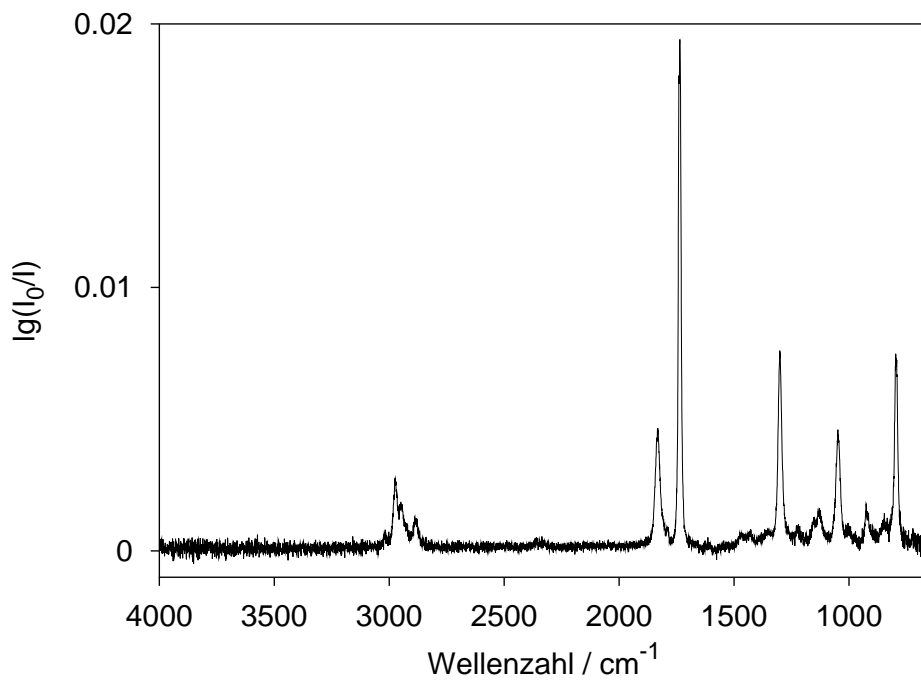
Acylperoxynitrat RC(O)OONO <sub>2</sub> , R =	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$						
	$\varepsilon / 10^{-19} \text{ cm}^2$						
Butanoyl	1834		1738	1300	1037	795	
	3.4±0.3		14±1	5.2±0.3	2.6±0.2	5.4±0.3	
Pentanoyl	1832		1736	1301	1048	795	
	3.4±0.3		15±1	5.5±0.3	3.1±0.2	5.5±0.3	
2-Methylpropanoyl	1827		1738	1298	1036	796	
	3.4±0.3		14±1	5.5±0.3	6.9±0.3	5.4±0.3	
3-Methylbutanoyl	1831		1736	1302	1047	795	
	3.5±0.3		16±1	5.2±0.3	3.9±0.3	6.1±0.3	
2-Methylbutanoyl	1824		1736	1298	1042	1005	796
	3.0±0.2		14±1	5.2±0.3	3.2±0.2	2.0±0.2	6.0±0.3
Pivaloyl	1819		1736	1301	1058	1010	796
	3.2±0.2		13±1	5.3±0.3	3.3±0.2	3.8±0.3	5.2±0.3
Monochloracetyl	1835		1749	1301	1059		794
	1.7±0.5		9.0±2.7	4.1±1.2	2.3±0.7		3.6±1.1
Dichloracetyl	1855	1830	1753	1299	1055		793
	1.9±0.1	2.1±0.1	14±1	5.6±0.3	2.7±0.1		5.5±0.3

**Tabelle A.1:** Bandenlagen und dekadische Absorptionskoeffizienten für einige starke Banden in den IR-Spektren der Acylperoxynitrate,  $p_{\text{tot}} = 1$  bar, 298 K, 1819–1834  $\text{cm}^{-1}$ : CO-Streckschwingung, 1736–1753  $\text{cm}^{-1}$ : NO<sub>2</sub>-asym-Streckschwingung, 1300  $\text{cm}^{-1}$ : NO<sub>2</sub>-sym-Streckschwingung, 1037–1059  $\text{cm}^{-1}$ : C(O)-C-Streckschwingung, 793–796  $\text{cm}^{-1}$ : NO<sub>2</sub>-Deformationsschwingung.

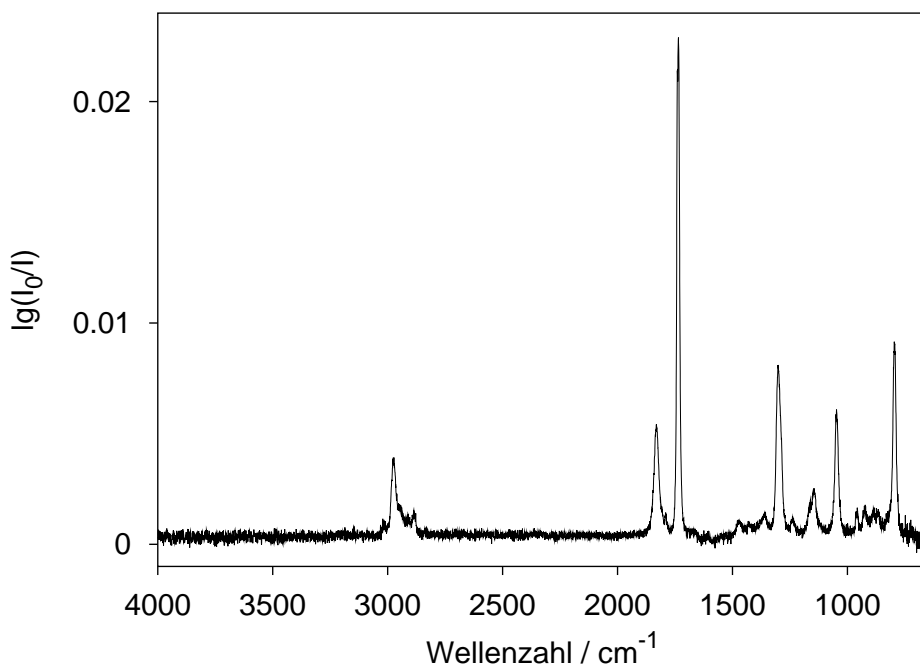
A IR-Spektren der Acylperoxynitrate



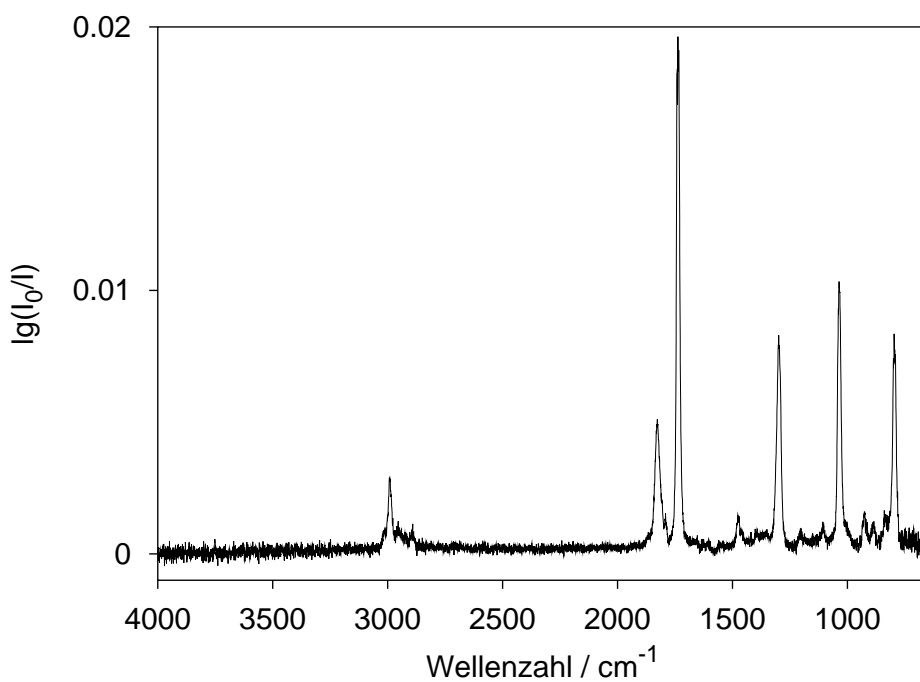
**Abbildung A.1:** IR-Spektrum des Butanoylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=192$  cm, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung A.2:** IR-Spektrum des Pentanoylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=192$  cm, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

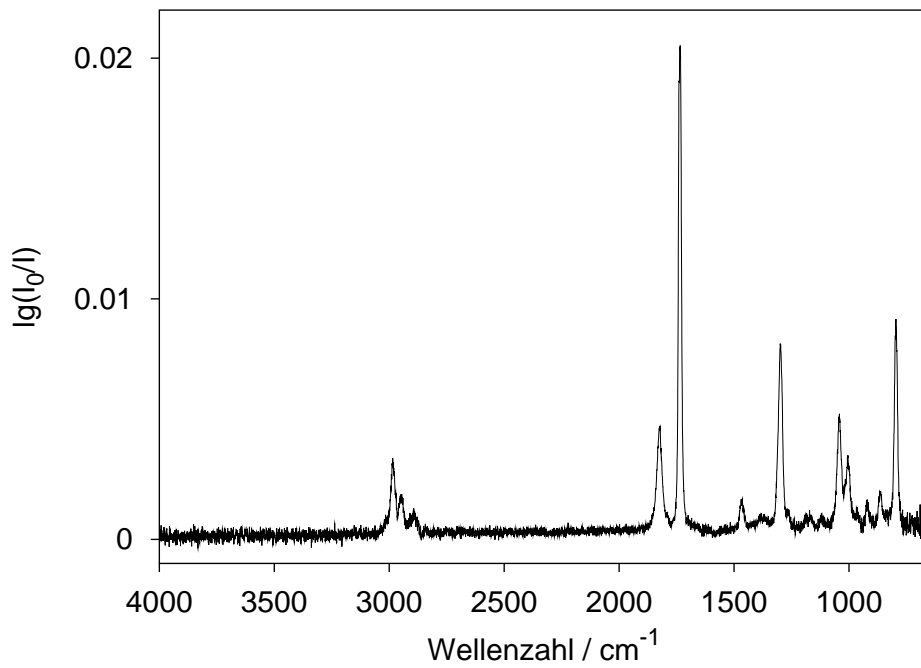


**Abbildung A.3:** IR-Spektrum des 3-Methylbutanoylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=192$  cm, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

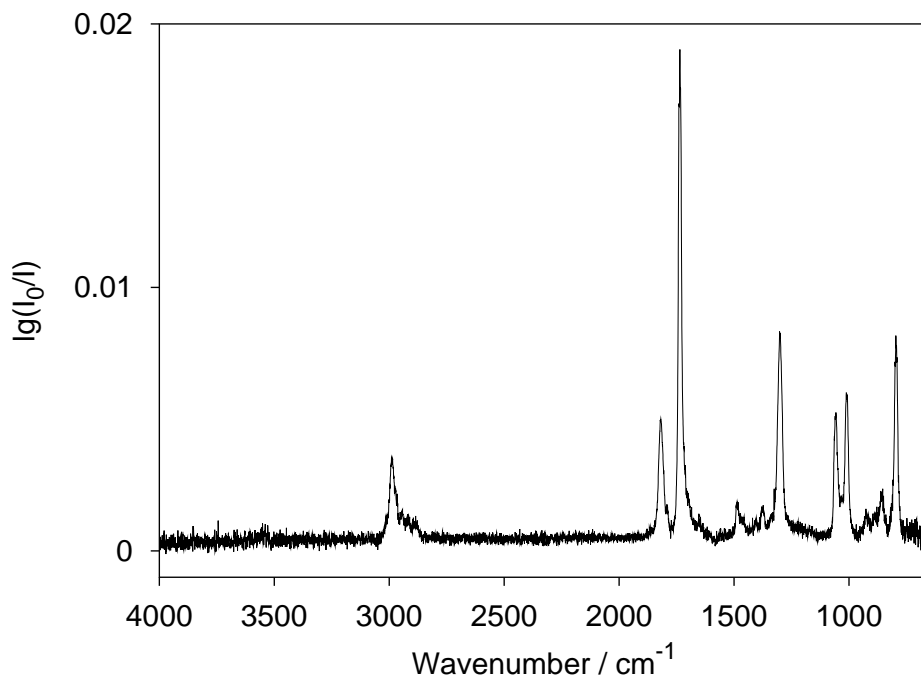


**Abbildung A.4:** IR-Spektrum des 2-Methylpropanoylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=192$  cm, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

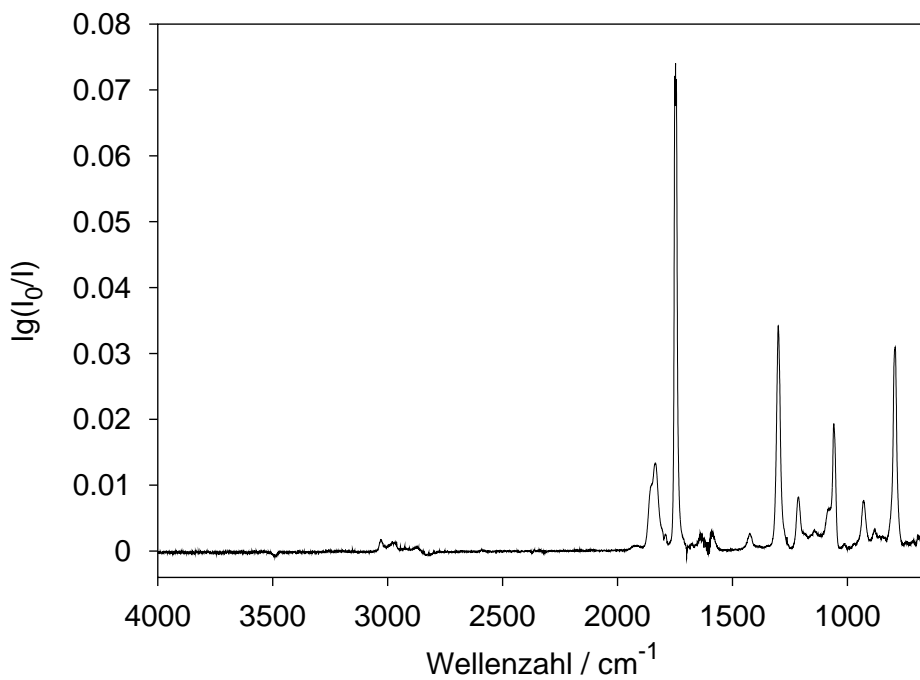
A IR-Spektren der Acylperoxynitrate



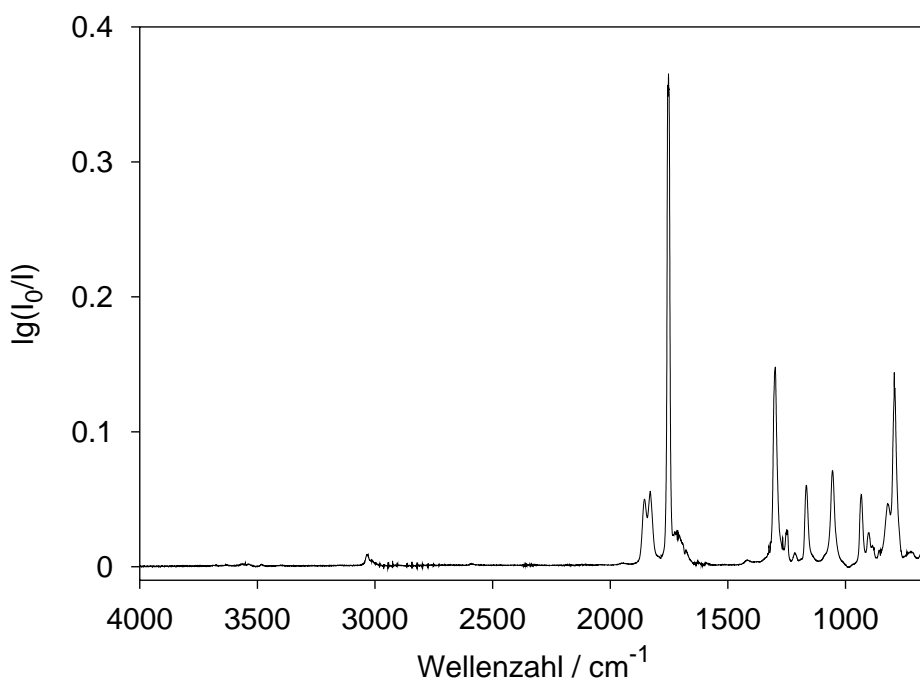
**Abbildung A.5:** IR-Spektrum des 2-Methylbutanoylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=192$  cm, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung A.6:** IR-Spektrum des Pivaloylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=192$  cm, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung A.7:** IR-Spektrum des Monochloroacetylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=2904$  cm, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung A.8:** IR-Spektrum des Dichloroacetylperoxynitrats, 298 K,  $p_{\text{tot}}=1$  bar,  $d=2904$  cm. , Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

*A IR-Spektren der Acylperoxynitrate*

## **B Berechnete Enthalpien für die H-Abstraktion an Aldehyden**

B Berechnete Enthalpien für die H-Abstraktion an Aldehyden

RCHO	X	$\Delta_r H_{298}^0(1)/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H_{298}^0(2)/\text{kJ mol}^{-1}$
Acetaldehyd	Br	0.5	2.7
	Cl	-53.0	-52.4
	OH	-119.3	-118.7
Propanal	Br	1.2	3.3
	Cl	-52.3	-51.8
	OH	-118.6	-118.1
Benzaldehyd	Br	7.7	10.1
	Cl	-45.9	-45.1
	OH	-112.2	-111.4
Butanal	Br	0.3	2.5
	Cl	-53.3	-52.7
	OH	-119.5	-119.0
2-Methylpropanal	Br	0.8	3.2
	Cl	-52.7	-51.9
	OH	-119.0	-118.2
Pentanal	Br	0.5	2.4
	Cl	-53.1	-52.7
	OH	-119.5	-119.0
3-Methylbutanal	Br	0.7	1.9
	Cl	-52.9	-53.3
	OH	-119.1	-119.6
2-Methylbutanal	Br	-0.2	2.4
	Cl	-53.8	-52.8
	OH	-120.0	-119.1
Pivalinaldehyd	Br	0.6	2.7
	Cl	-53.0	-52.5
	OH	-119.2	-118.8
Methylglyoxal	Br	3.7	6.4
	Cl	-49.8	-48.8
	OH	-116.1	-115.1

**Tabelle B.1:**  $\Delta_r H_{298}^0$  der Reaktion  $\text{RCHO} + \text{X} \longrightarrow \text{RCO} + \text{HX}$ , jeweils UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z, (1) auf Grundlage von B3-LYP/6-31G(d)-Geometrie, (2) auf Grundlage von MP2/6-31G(d,p)-Geometrie.



RCHO	X	$\Delta_r H_{298}^0(1)/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_r H_{298}^0(2)/(\text{kJ mol}^{-1})$
CH <sub>2</sub> ClCHO	Br	1.7	-0.2
	Cl	-51.8	-55.4
	OH	-118.0	-121.7
CHCl <sub>2</sub> CHO	Br	16.6	19.0
	Cl	-37.0	-36.2
	OH	-103.2	-102.5
CCl <sub>3</sub> CHO	Br	18.0	20.3
	Cl	-35.6	-34.8
	OH	-101.8	-101.1

**Tabelle B.2:** Berechnete  $\Delta_r H_{298}^0$  der Reaktion  $\text{RCHO} + \text{X} \longrightarrow \text{RCO} + \text{HX}$ , jeweils UCCSD(T)/cc-pV(DT)Z, (1) auf Grundlage von B3-LYP/6-31G(d)-Geometrie, (2) auf Grundlage von MP2/6-31G(d,p)-Geometrie.

*B Berechnete Enthalpien für die H-Abstraktion an Aldehyden*

## C Verwendete Chemikalien

**n-Butanal** (Aldrich), Reinheit 99.5 %,  $M=72.11 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{20} = 0.800 \text{ g cm}^{-3}$

**Chloral** (Fluka), Reinheit 99 %,  $M=147.39 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=97\text{--}98 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{20} = 1.512 \text{ g cm}^{-3}$

**Dichloracetaldehyd-diethylacetal** (Aldrich), Reinheit 99 %,  $M=187.07 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=183\text{--}184 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{20} = 1.138 \text{ g cm}^{-3}$

**2-Methylbutanal** (Aldrich), Reinheit 95 %,  $M=86.13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=90\text{--}92 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{20} = 0.804 \text{ g cm}^{-3}$

**3-Methylbutanal** (Merck-Schuchhardt), Reinheit 98 %,  $M=86.13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=91\text{--}93 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{20} = 0.798 \text{ g cm}^{-3}$

**2-Methylpropanal** (Aldrich), Reinheit 99.5 %,  $M=86.13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=63 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{20} = 0.800 \text{ g cm}^{-3}$

**Monochloracetaldehyd** 50 Gew.-% in Wasser (Merck-Schuchardt),  $M=78.50 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho_{20} = 1.236 \text{ g cm}^{-3}$

**n-Pentanal** (Merck-Schuchardt), Reinheit 98 %,  $M=86.13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=102 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{20} = 0.812 \text{ g cm}^{-3}$

**Pivalinaldehyd** (Aldrich), Reinheit 97 %,  $M=86.13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_p=74 \text{ }^\circ\text{C}$  (700 Torr),  $\rho_{20} = 0.793 \text{ g cm}^{-3}$

**Wasserstoffperoxid** 85 Gew.-% in Wasser, stabilisiert (Solvay INTEROX)

**Stickstoff** (Messer-Griesheim), Reinheit 5.0, Hausleitung

**Sauerstoff** (Messer-Griesheim), Reinheit 4.5

*C* *Verwendete Chemikalien*

**Chlor** (Messer-Griesheim), Reinheit 2.8

**Brom** (Merck), Reinheit 99.8 %,  $M=159.82 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho_{20} = 3.12 \text{ g cm}^{-3}$

**Bromwasserstoff** (Messer-Griesheim), Reinheit 2.8

**Chlorwasserstoff** (Messer-Griesheim), Reinheit 2.8

**Kohlendioxid** (Messer-Griesheim), Reinheit 4.7

**Kohlenmonoxid** (Messer-Griesheim), Reinheit 4.7

**Stickstoffdioxid** (Messer-Griesheim), Reinheit 1.8

**Stickstoffmonoxid** (Messer-Griesheim), Reinheit 2.5

# Literaturverzeichnis

- [1] C. E. McDade, T. M. Lenhardt und K. D. Bayes, The Rate of Reaction of Acetyl and Benzoyl Radicals with O<sub>2</sub>, *J. Photochem.*, **20** (1982) 1–7.
- [2] M. M. Maricq und J. J. Szenté, The UV spectrum of acetyl and the kinetics of the chain reaction between aldehyde and chlorine, *Chem. Phys. Lett.*, **253** (1996) 333–339.
- [3] J. Troe, Are Primary Quantum Yields of NO<sub>2</sub> Photolysis at  $\lambda \leq 398$  nm Smaller than Unity?, *Z. Phys. Chem.*, **214** (2000) 572–581.
- [4] R. Jost, J. Nygård, A. Pasinski und A. Delon, The photodissociation threshold of NO<sub>2</sub>: Precise determination of its energy and density of states, *J. Phys. Chem.*, **105** (1996) 1287–1290.
- [5] H. Günzler und H. M. Heise, *IR-Spektroskopie: eine Einführung*, 3. Auflage, VCH, Weinheim (1996).
- [6] J. Böeseken, F. Tellegen und M. Plusjé, L'Action des Dérivés Di- et Trichlorés et Di- et Triméthylés de l'Ethanol sur le Dichloro-1,4-Dioxane. (Le Dioxane et ses Dérivés VI), *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas*, **57** (1938) 72–78.
- [7] M. R. Crampton, S. D. Lord und R. Millar, Some reactions of ammonia and primary amines with propanal, 2-chloroethanal, 2,2-dichloroethanal and 2,2,2-trichloroethanal in acetonitrile, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **5** (1997) 909–914.
- [8] I. Szilágyi, S. Dóbé und T. Bérces, Kinetics of the Reactions of Bromine Atoms with a Series of Aliphatic Aldehydes at 298 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102** (1998) 79–84.

- [9] R. Thévenet, A. Mellouki und G. Le Bras, Kinetics of OH and Cl Reactions with a Series of Aldehydes, *Int. J. Chem. Kinet.*, **32** (2000) 676–685.
- [10] D. J. Scollard, J. J. Treacy, H. W. Sidebottom, C. Balestra-Garcia, G. Laverdet, G. LeBras, H. MacLeod und S. Téton, Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms with Halogenated Aldehydes, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 4683–4688.
- [11] E. W. Kaiser und T. J. Wallington, CH<sub>3</sub>CO Reactions with Cl<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: More Evidence for HCl Elimination from the CH<sub>3</sub>CHClO Radical, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 8669–8672.
- [12] I. Bridier, F. Caralp, H. Loirat, R. Lesclaux, K. H. Becker, A. Reimer und F. Zabel, Kinetic and Theoretical Studies of the Reactions CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + M ⇌ CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> + M between 248 and 393 K and between 30 and 760 Torr, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 3595–3600.
- [13] F. Kirchner, F. Zabel und K. H. Becker, Determination of the Rate Constant Ratio for the Reactions of the Acetylperoxy Radical with NO and NO<sub>2</sub>, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94** (1990) 1379–1382.
- [14] J. A. Kerr, Strength of Chemical Bonds, in *Handbook of Chemistry and Physics*, Hg. D. R. Lide, 84. Auflage, Chemical Rubber Company, Boca Raton (2003).
- [15] R. G. Gilbert und S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990).
- [16] G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington und M. D. Hurley, Pressure Dependence of the Rate Coefficients and Product Yields for the Reaction of CH<sub>3</sub>CO Radicals with O<sub>2</sub>, *Int. J. Chem. Kinet.*, **29** (1997) 655–663.
- [17] M. W. Gill, Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-consistent Field, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Hg. P. v. R. Schleyer, Wiley, Chichester (1998).
- [18] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648–5652.

- [19] J. Gauss, Coupled-cluster Theory, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Hg. P. v. R. Schleyer, Seiten 615–636, Wiley, Chichester (1998).
- [20] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks und J. A. Pople, Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 7221–7230.
- [21] L. A. Curtiss, K. Raghavachari und J. A. Pople, Gaussian-2 theory using reduced Møller-Plesset orders, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1293–1298.
- [22] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern und J. A. Pople, Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 1063–1079.
- [23] L. A. Curtiss und K. Raghavachari, G2 Theory, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Hg. P. v. R. Schleyer, Wiley, Chichester (1998).
- [24] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [25] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1007–1023.
- [26] D. G. Truhlar, Basis-set extrapolation, *Chem. Phys. Lett.*, **294** (1998) 45–48.

- [27] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, Basis set convergence in correlated calculations on Ne, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998) 243–252.
- [28] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker und W. Klopper, Accuracy of atomization energies and reaction enthalpies in standard and extrapolated electronic wave function/basis set calculations, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 9229–9242.
- [29] P. L. Fast, M. L. Sánchez und D. G. Truhlar, Infinite Basis Limits in Electronic Structure Theory, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 2921–2926.
- [30] A. P. Scott und L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 16502–16513.
- [31] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F. R. Manby, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2002.6, a package of ab initio programs (2003), see <http://www.molpro.net>.
- [32] S. Jagiella, H. G. Libuda und F. Zabel, Thermal stability of carbonyl radicals, Part I. Straight-chain and branched C<sub>4</sub> and C<sub>5</sub> acyl radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 1175–1181.
- [33] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage und L. P. Breitenbach, An FT IR Study of the Isomerization and O<sub>2</sub> Reaction of n-Butoxy Radicals, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 2698–2700.
- [34] R. Méreau, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, F. Caralp und R. Lesclaux, Theoretical study on the atmospheric fate of carbonyl radicals: kinetics of decomposition reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 4712–4717.



- [35] P. Cadman, C. Dodwell, A. F. Trotman-Dickinson und A. J. White, The Kinetics of Hydrogen Abstraction by Difluoroamino-radicals and their Acyl Radical Decompositions, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2371–2376.
- [36] C. D. P. Cadman, A. F. Trotman-Dickinson und A. J. White, The Kinetics of Hydrogen Abstraction by Difluoroamino-radicals and their Acyl Radical Decompositions, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3389–3393.
- [37] A. Tomas, E. Villenave und R. Lesclaux, Kinetics of the  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$  radical decomposition and pressure dependences, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 1165–1174.
- [38] J.-P. Le Crâne, E. Villenave, M. D. Hurley, T. J. Wallington, S. Nishida, K. Takahashi und Y. Matsumi, Atmospheric Chemistry of Pivaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanism of Reactions with Cl Atoms, Fate of  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$  and  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$  Radicals, and Self-Reaction Kinetics of  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  Radicals, *J. Phys. Chem.*, **108** (2004) 795–805.
- [39] J. Lipscher und H. Fischer, Absolute Rate Constants for the Self-Termination of the Isopropyl Radical and for the Decarbonylation of the 2-Methylpropanoyl Radical, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2555–2559.
- [40] Y. P. Tsentalovich und H. Fischer, Solvent Effect on the Decarbonylation of Acyl Radicals studied by Laser Flash Photolysis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1994) 729–733.
- [41] H. Schuh, E. J. Hamilton, H. Paul und H. Fischer, Reaction Rates of *t*-Butyl and Pivaloyl Radicals in Solution, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 2011–2024.
- [42] J. Chen, V. Young, V. Catoire und H. Niki, FTIR Spectroscopic Studies of the Mechanisms of the Halogen Atom Initiated Oxidation of Haloacetaldehydes, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 6580–6586.
- [43] H. Richer, *Mechanistic studies of the photo-oxidation of some halogenated species of atmospheric interest*, Dissertation, University of East Anglia, Norwich (1995).

- [44] T. Ohta und I. Mizoguchi, Determination of the Mechanism of the Oxidation of the Trichloromethyl Radical by the Photolysis of Chloral in the Presence of Oxygen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **12** (1980) 717–727.
- [45] G. S. Tyndall, T. A. Staffelbach, J. J. Orlando und J. G. Calvert, Rate Coefficients for the Reactions of OH Radicals with Methylglyoxal and Acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinet.*, **27** (1995) 1009–1020.
- [46] M. Green, G. Yarwood und H. Niki, FTIR Study of the Cl-Atom Initiated Oxidation of Methylglyoxal, *Int. J. Chem. Kinet.*, **22** (1990) 689–699.
- [47] A. Mayer-Figge, *Thermischer Zerfall von Peroxynitrat*en verschiedener Struktur: Experimentelle Untersuchungen und Berechnungen, Dissertation, BUGH Wuppertal, Wuppertal (1997).
- [48] F. Kirchner, A. Mayer-Figge, F. Zabel und K. H. Becker, Thermal Stability of Peroxynitrates, *Int. J. Chem. Kinet.*, **31** (1998) 127–144.
- [49] J. J. Orlando und G. S. Tyndall, The Atmospheric Chemistry of the HC(O)CO Radical, *Int. J. Chem. Kinet.*, **33** (2001) 149–156.
- [50] A. Bencsura, V. D. Knyazev, I. R. Slagle und D. Gutman, Weak Collision Effects in the Reaction  $\text{CH}_3\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$ , *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1338–1347.
- [51] M. G. Evans und M. Polanyi, Inertia and Driving Force of Chemical Reactions, *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938) 11–29.
- [52] R. S. Spaulding, G. W. Schade, A. H. Goldstein und M. J. Charles, Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources, *J. Geophys. Res.*, (2003) doi:10.1029/2002JD002478.
- [53] E. C. Tuazon, R. Atkinson, H. MacLeod, H. W. Biermann, A. M. Winer, W. P. L. Carter und J. N. Pitts, Yields of Glyoxal and Methylglyoxal from the  $\text{NO}_x$ -Air Photooxidations of Toluene and *m*-Xylene and *p*-Xylene, *Environ. Sci. Technol.*, (1984) 981–984.

- [54] D. F. Smith, C. D. McIver und T. E. Kleindienst, Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb  $\text{NO}_x$  mixing ratios, *J. Atmos. Chem.*, **30** (1998) 209–228.
- [55] A. Tomas, F. Caralp und R. Lesclaux, Decomposition of the  $\text{CF}_3\text{CO}$  Radical: Pressure and Temperature Dependencies of the Rate Constant, *Z. Phys. Chem.*, **214** (2000) 1349–1365.
- [56] M. M. Maricq, J. J. Szente, G. A. Khitrov, T. S. Dibble und J. S. Francisco,  $\text{CF}_3\text{CO}$  Dissociation Kinetics, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 11875–11882.
- [57] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage und L. P. Breitenbach, An FTIR Spectroscopic Study of the Reactions  $\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3\text{CO}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$  (PAN), *Int. J. Chem. Kinet.*, **17** (1985) 525–534.
- [58] N. Tsalkani und G. Toupance, Infrared Absorptivities and Integrated Band Intensities for Gaseous Peroxyacetyl Nitrate (PAN), *Atmos. Environ.*, **23** (1989) 1849–1854.