

Untersuchungen zur Kinetik von 1-Butoxy und 1-Pentoxylradikalen 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
Monika Paulus
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. F. Zabel
Mitberichter: Prof. Dr. E. Roduner
Tag der mündlichen Prüfung: 24. April 2008

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen	15
2.1	1-Butoxyradikale	15
2.1.1	Reaktion mit Sauerstoff	15
2.1.2	Isomerisierung	16
2.1.3	Thermischer Zerfall	21
2.1.4	Vergleich der verschiedenen Reaktionskanäle	21
2.1.5	Das effektive Verhältnis $(k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2})_{\text{eff}} = (k_3/k_4)_{\text{eff}}$	22
2.2	1-Pentoxyradikale	28
2.2.1	Reaktion mit Sauerstoff	28
2.2.2	Isomerisierung	28
2.2.3	Thermischer Zerfall	33
2.2.4	Vergleich der verschiedenen Reaktionskanäle	33
2.2.5	Das effektive Verhältnis $(k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2})_{\text{eff}} = (k_3/k_4)_{\text{eff}}$	34
2.3	1-Nonoxyradikale	35
2.3.1	Reaktion mit Sauerstoff	35
2.3.2	Isomerisierung	35
2.3.3	Thermischer Zerfall	39
2.3.4	Vergleich der verschiedenen Reaktionskanäle	40
3	Experimenteller Teil	43
3.1	Beschreibung des Reaktors und der Messapparatur	43
3.1.1	Reaktor und Einlasssystem	43
3.1.2	FT-IR-Messsystem	45
3.1.3	Gaschromatograph	46

3.2	Erzeugung von Alkoxyradikalen	48
3.2.1	Photolyse von Alkyljodid in Gegenwart von O ₂ und NO	48
3.2.2	Photolyse von Alkylnitrit	49
3.2.3	Bildung von OH-Radikalen	50
3.3	Synthesen	53
3.3.1	Versuche zur Synthese von 4-Hydroxybutanal / Synthese von 2-Hydroxytetrahydrofuran	53
3.3.2	Synthese von 4-Hydroxybutylnitrat	68
3.3.3	Versuche zur Synthese von 4-Hydroxypentanal/ Synthese von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran	70
3.3.4	Synthese von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat	77
4	Ergebnisse und Diskussion	81
4.1	1-Butoxyradikale	81
4.1.1	Photolyse von 1-Butyljodid	81
4.1.2	Photolyse von 1-Butylnitrit	87
4.1.3	Identifizierung von 2-Hydroxytetrahydrofuran	93
4.1.4	Bestimmung von $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$	98
4.2	1-Pentoxylradikale	119
4.2.1	Photolyse von 1-Pentyljodid	119
4.2.2	Identifizierung von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran	124
4.2.3	Identifizierung von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat	128
4.2.4	Bestimmung von $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$	132
4.3	1-Nonoxyradikale	145
4.3.1	Photolyse von 1-Nonyljodid	145
5	Zusammenfassung	151
6	Summary	155
7	Anhang	159
7.1	Reaktionsenthalpien	159
7.2	Messwerte	161

7.3	Abkürzungsverzeichnis	174
-----	---------------------------------	-----

	Literaturverzeichnis	175
--	-----------------------------	------------

1 Einleitung

Jeden Tag wird eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen in die Erdatmosphäre entlassen. Man spricht von biogenen Emissionen, wenn die Quellen in der Natur vorkommende Pflanzen oder Tiere sind. Bei den durch menschlichen Einfluss entstandenen Emissionen spricht man von anthropogenen Quellen. Dazu gehört z.B. auch die Freisetzung von Methan durch den Anbau von Reis oder durch Viehhaltung. Man bezeichnet die so emittierten Kohlenwasserstoffe als VOCs (*volatile organic compounds*, flüchtige organische Substanzen).

Jährlich werden weltweit ca. 100 Tg VOCs aus anthropogenen Quellen und ca. 5mal soviel aus biogenen Quellen emittiert [1]. Biogene Emissionen bestehen aus einer Vielzahl verschiedener Verbindungen, meist verzweigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethen, Isopren und Monoterpene aus Pflanzen [2] (siehe Abbildung 1.1). Trotz des hohen globalen Eintrags spielen biogene Emissionen in städtischen Gebieten nur eine geringe Rolle. Dort kommt der wesentliche Teil an VOC-Emissionen durch Industrie und Verkehr zustande [3] und besteht hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen (siehe Abbildung 1.2).

Verschiedene Abbaumechanismen verhindern, dass sich die emittierten Kohlenwas-

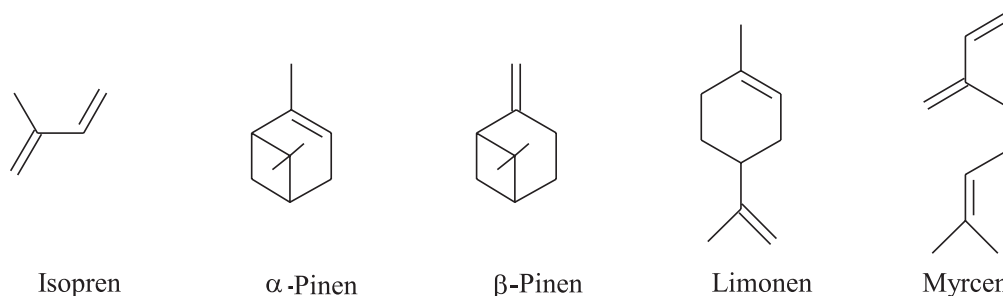


Abbildung 1.1: Strukturbeispiele einiger biogen emittierter Kohlenwasserstoffe

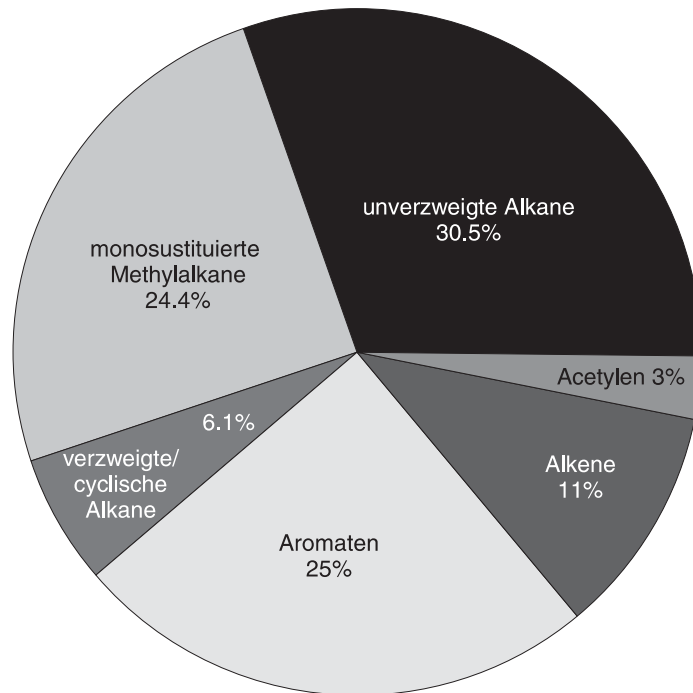
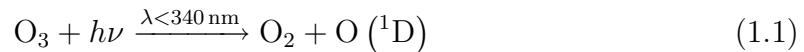


Abbildung 1.2: Zusammensetzung von VOCs in urbaner Luft (ppbC-Basis), gemessen in 39 Städten in den USA, nach Seila *et al.* [4,5]

serstoffe anreichern. So finden sich in der Atmosphäre reaktive Teilchen, die mit den VOCs reagieren, z.B. OH-Radikale, Ozon oder NO₃-Radikale. Das Hydroxylradikal OH ist dabei das bedeutendste Oxidans in der Atmosphäre, da die meisten VOCs schnell mit OH-Radikalen reagieren. Dabei entstehen immer kleiner werdende Moleküle. Am Ende der Abbaukette stehen CO₂ und H₂O.

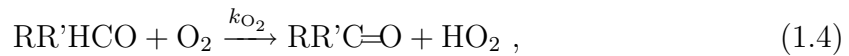
Eine der beiden weitaus wichtigsten Quellen für OH-Radikale ist die Photodissoziation von Ozon durch die UV-Strahlung des Sonnenlichts unter Bildung eines angeregten Sauerstoffatoms O(¹D) und dessen anschließende Reaktion mit in der Atmosphäre allgegenwärtigem Wasserdampf:



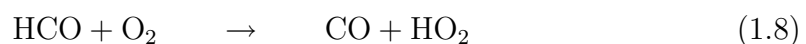
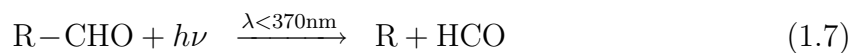
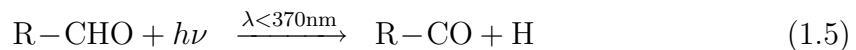
Die zweite Hauptquelle für OH-Radikale in der Troposphäre ist die Reaktion von HO₂ mit NO:



Die dazu benötigten HO₂-Radikale stammen überwiegend aus der Reaktion von Alkoxyradikalen mit O₂,



oder der Photolyse von Aldehyden:



In urbaner Luft existieren wegen Emissionen durch Industrie und Verkehr noch weitere OH-Quellen, z. B. die Photolyse von Salpetriger Säure (1.9) oder von Wasserstoffperoxid (1.10):



Die globale mittlere Konzentration von OH-Radikalen beträgt ca. $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [2,6].

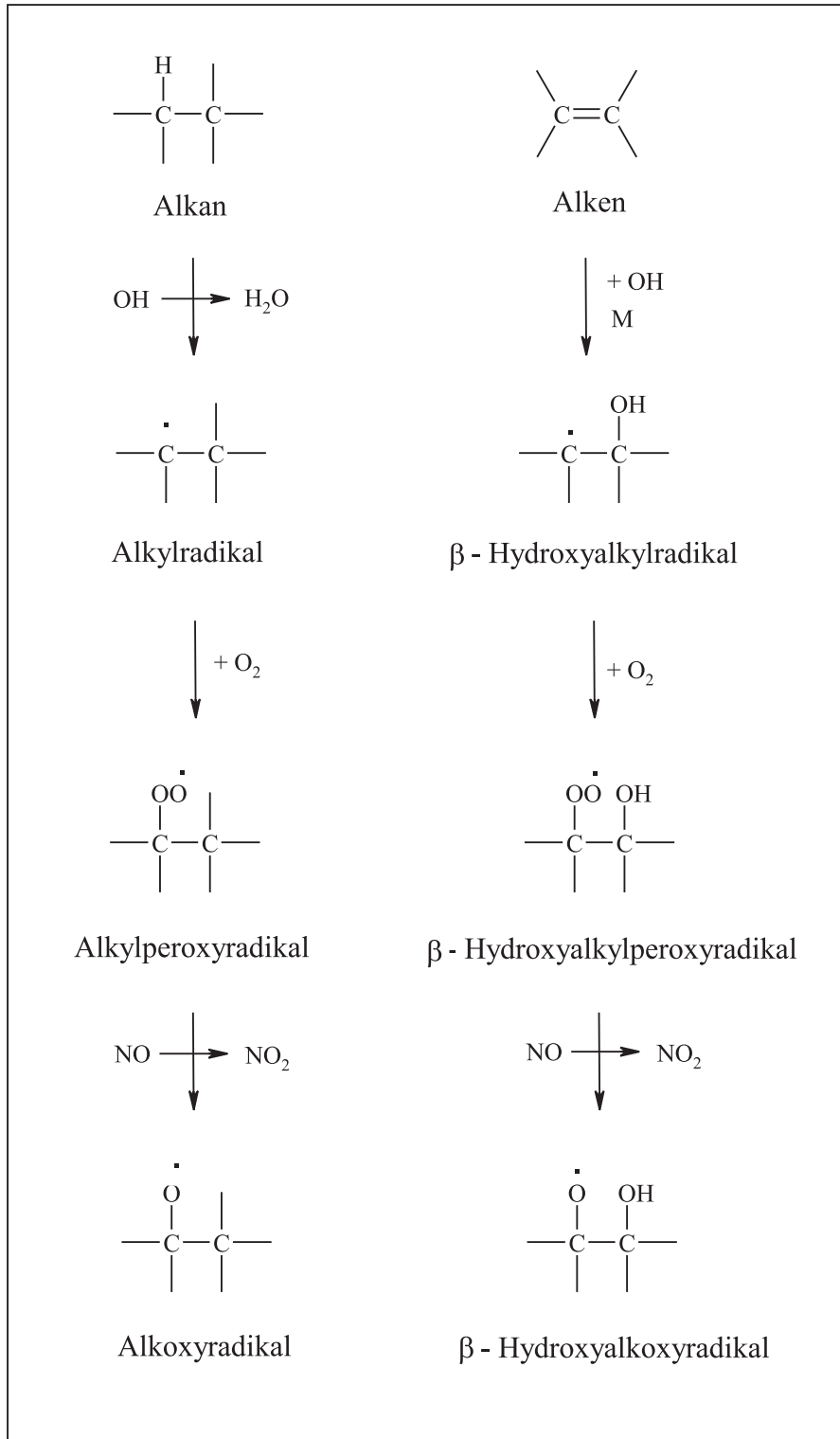
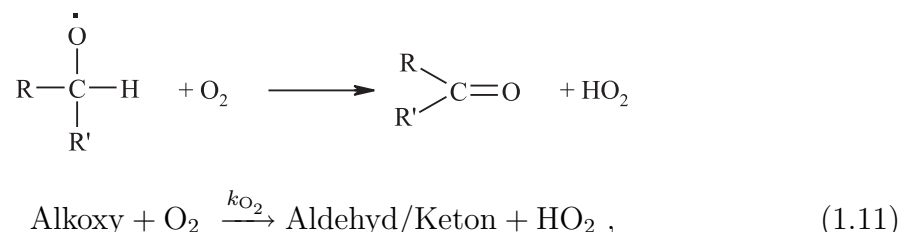


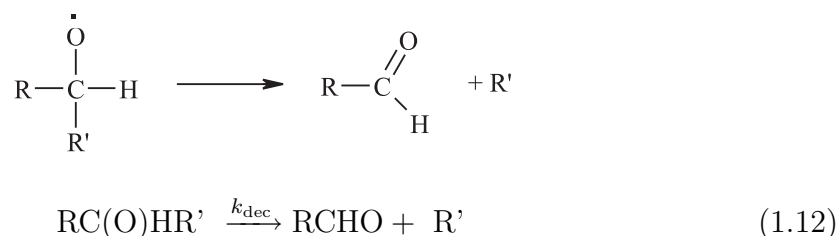
Abbildung 1.3: Entstehung von Alkoxyradikalen beim atmosphärischen Abbau von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch OH-Radikale

Beim durch OH-Radikale eingeleiteten Abbau organischer Verbindungen treten Alkoxyradikale als Zwischenstufen auf, siehe Abbildung 1.3. Sie haben verschiedene Reaktionsmöglichkeiten:

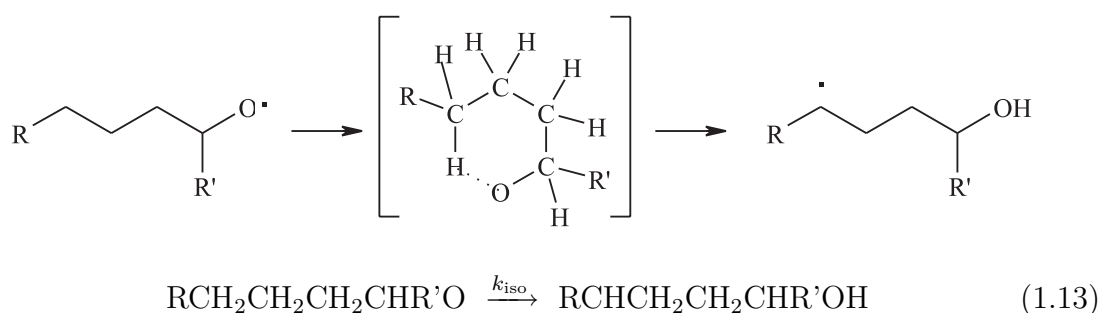
Unter atmosphärischen Bedingungen können Alkoxyradikale durch Reaktion mit Sauerstoff zum Aldehyd bzw. Keton werden,



oder unimolekular weiterreagieren, entweder durch Zerfall (*decomposition*, abgekürzt *dec*) in einen Aldehyd und ein Alkylradikal



oder, falls das Alkoxyradikal mindestens 4 C-Atome besitzt und einen sechsgliedrigen ringförmigen Übergangszustand ausbilden kann, nach Barton *et al.* [7] durch intramolekulare Isomerisierung mit H-Transfer von C4 zum radikalischen Sauerstoff (1,5-H-Verschiebung):

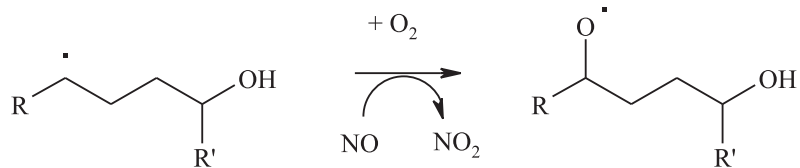


Theoretisch ist auch 1,2-, 1,3- und 1,4-H-Verschiebung möglich. Deren Übergangszustände sind wegen der höheren Ringspannung in Drei-, Vier- und Fünfringen jedoch energiereicher als bei einem Sechsring [8].

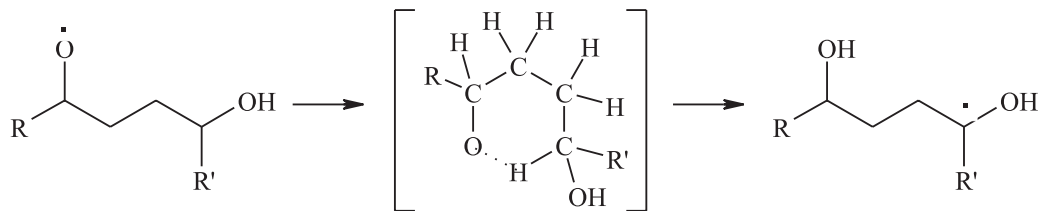
1 Einleitung

Die Reaktionen (1.11), (1.12) und (1.13) führen zu unterschiedlichen Produkten. Aus der Produktverteilung kann man Rückschlüsse über das Reaktionsverhalten ziehen. Das Verhältnis der Produktausbeuten entspricht dabei dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (pseudo)erster Ordnung der betrachteten Reaktionen.

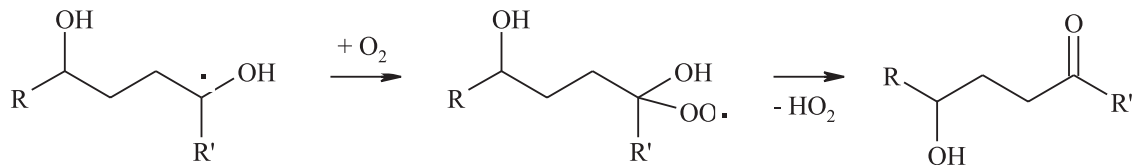
Das durch Reaktion (1.13) entstandene 4-Hydroxyalkylradikal reagiert in Gegenwart von O_2 und NO zum 4-Hydroxyalkoxyradikal weiter:



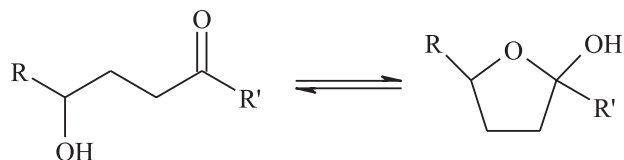
Dieses isomerisiert ein zweites Mal und bildet ein 1,4-Dihydroxyalkylradikal. Die zweite Isomerisierung ist durch den Einfluss des Hydroxysubstituenten am H-abgebenden C4 meist schneller als die erste [9].



Das 1,4-Dihydroxyalkylradikal reagiert an Luft mit O_2 unter Bildung eines α -Hydroxyperoxyradikals. Nimmt man ein ähnliches Verhalten an wie beim leichtesten homologen α -Hydroxyperoxyradikal HOCH_2O_2 , dann bildet sich unter Abspaltung von HO_2 als Endprodukt eine 4-Hydroxycarbonylverbindung, ein 4-Hydroxyaldehyd oder 4-Hydroxyketon:



4-Hydroxycarbonylverbindungen neigen dazu, unter Bildung von 2-Hydroxytetrahydrofuranen intramolekular zu zyklisieren, zumindest in kondensierter Phase. Der Mechanismus der Ringbildung wird über ionische Zwischenstufen erklärt. Dabei zeigen 4-Hydroxyaldehyde eine größere Zyklisierungstendenz als 4-Hydroxyketone, und auch die Natur der Reste R und R' beeinflusst die Neigung zur Ringbildung [10]:



Es liegen bisher noch keine Informationen darüber vor, ob das Gleichgewicht zwischen den Hydroxycarbonylverbindungen und ihren cyclischen Halbacetalen auch in der Gasphase existiert. Man erwartet, dass die gasförmigen Hydroxycarbonyle nicht so leicht zyklisieren, im Gegensatz zur Flüssigkeit oder dem Vorliegen in Lösung, da der für die kondensierte Phase angenommene Mechanismus über ionische Zwischenstufen in der Gasphase unwahrscheinlich ist und die für die Ringbildung in der Gasphase erforderlichen Bindungsbrüche hohe Aktivierungsschwellen vermuten lassen.

Wenn die Isomerisierungsreaktion (1.13) möglich ist, dominiert sie die unimolekularen Reaktionen bei weitem (zumindest bei Zimmertemperatur und darunter), so dass der thermische Zerfall nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Bei Alkoxyradikalen, die eine Kohlenstoffkette mit mindestens vier C-Atomen besitzen, ist der intramolekulare 1,5-H-Transfer die einzig relevante Konkurrenzreaktion zur Reaktion mit Sauerstoff [9].

Ziel der Arbeit

Obwohl sich bisher schon einige Arbeiten mit der Isomerisierungsreaktion von Alkoxyradikalen beschäftigt haben, fehlen bis heute Untersuchungen, die sich mit den dabei entstehenden Produkten befassen. Es ist bisher völlig unbekannt, ob die 4-Hydroxyaldehyde auch in der Gasphase als intramolekulare, cyclische Halbacetale vorliegen, wie zumeist in kondensierter Phase. Das einfachste Alkoxyradikal, bei dem die Isomerisierungsreaktion (1.13) auftreten kann, ist das 1-Butoxyradikal. Es dient daher als Modellradikal für höhere Homologe.

Ebenfalls nicht eindeutig geklärt ist die Frage, ob beim atmosphärischen Abbau von Kohlenwasserstoffen chemisch aktivierte Alkoxyradikale entstehen, die sehr schnell unimolekular abreagieren und daher nicht mit O_2 reagieren.

In dieser Arbeit sollen die Produkte der Isomerisierung von 1-Butoxy- und 1-Pentoxyradikalen identifiziert werden. Die Alkoxyradikale werden durch geeignete Radikalquellen erzeugt und reagieren unter definierten Bedingungen weiter. Über die Produktausbeuten soll außerdem das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionen, Isomerisierung und thermischer Zerfall, zur Reaktion mit Sauerstoff (k_{uni}/k_{O_2}) bestimmt werden.

Messungen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken geben Aufschluss darüber, ob und wieviel chemisch aktivierte 1-Butoxy- und 1-Pentoxyradikale entstehen. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von (k_{uni}/k_{O_2}) führt mithilfe bekannter temperaturabhängiger Daten für k_{O_2} zur Aktivierungsenergie und zum Vorfaktor der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_{uni} .

Zur quantitativen Auswertung der Experimente werden als Referenzen Verbindungen benötigt, die nicht im Handel erhältlich sind und daher zunächst synthetisiert werden müssen. Dazu gehören die als Isomerisierungsprodukte erwarteten 4-Hydroxyaldehyde 4-Hydroxybutanal und 4-Hydroxypentanal und die unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen ebenfalls auftretenden 4-Hydroxyalkylnitrate.

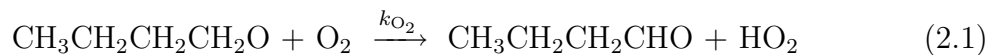
Durch analoge Experimente mit 1-Nonoxyradikalen soll überprüft werden, ob diese sich kinetisch ähnlich verhalten wie die kleineren Homologen.

2 Grundlagen

2.1 1-Butoxyradikale

2.1.1 Reaktion mit Sauerstoff

1-Butoxyradikale reagieren in der Atmosphäre analog Reaktion (1.11) mit Sauerstoff zu *n*-Butanal:



Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffreaktion k_{O_2} primärer Alkoxyradikale wird von Atkinson bei Temperaturen $T \leq 600$ K folgender Zusammenhang empfohlen [9]:

$$k_{\text{O}_2} = 6.0 \times 10^{-14} \exp[-550 \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (2.2)$$

Die Aktivierungsenergie von k_{O_2} ist mit $E_A = 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ziemlich gering, neuere Messungen ergaben für 2-Butoxy- und 3-Pentoxyradikale sogar negative Werte [11,12].

Mit der Temperaturabhängigkeit aus Gleichung (2.2) ergibt sich für $T = 298$ K folgender Wert:

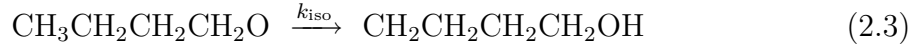
$$k_{\text{O}_2}(298 \text{ K}) = 9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert wird durch Messungen an 1-Propoxyradikalen [13, 14] und 1-Butoxyradikalen [15, 16] bestätigt. Bei $T = 298$ K und $p = 1$ bar ergibt sich für synthetische Luft ($[\text{O}_2] = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) als Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung:

$$k'_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] (298 \text{ K}, 1 \text{ bar Luft}) = 47500 \text{ s}^{-1}$$

2.1.2 Isomerisierung

Durch 1,5-H-Verschiebung über einen 6-Ring-Übergangszustand isomerisieren 1-Butoxyradikale zu 4-Hydroxybutylradikalen:

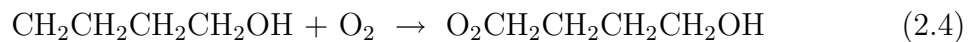


Für k_{iso} findet man in der Literatur für $T = 298 \text{ K}$ Werte von 0.6 bis $1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [15–24], neuere Messungen ergaben $k_{\text{iso}}(298 \text{ K}) = 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [25] und $k_{\text{iso}}(295 \text{ K}) = 1.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [26].

Die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten nach Atkinson [9] sagt für $T = 298 \text{ K}$ einen Wert von $k_{\text{iso}} = 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ vorher. Atkinson hat dafür Inkremente für H-Verschiebungen von primären, sekundären und tertiären C-Atomen aus bekannten experimentellen Daten abgeleitet. Ergänzt wird dieses Konzept der *group isomerisation constants* von Faktoren, die den Einfluss funktioneller Gruppen wiedergeben.

Weiterreaktion von 4-Hydroxybutylradikalen

Das bei der Isomerisierungsreaktion (2.3) entstehende 4-Hydroxybutylradikal reagiert in der Atmosphäre rasch mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid zum 4-Hydroxybutoxyradikal weiter:



Es folgt eine zweite Isomerisierung des 4-Hydroxybutoxyradikals mit 1,5-H-Verschiebung zum 1,4-Dihydroxybutylradikal:



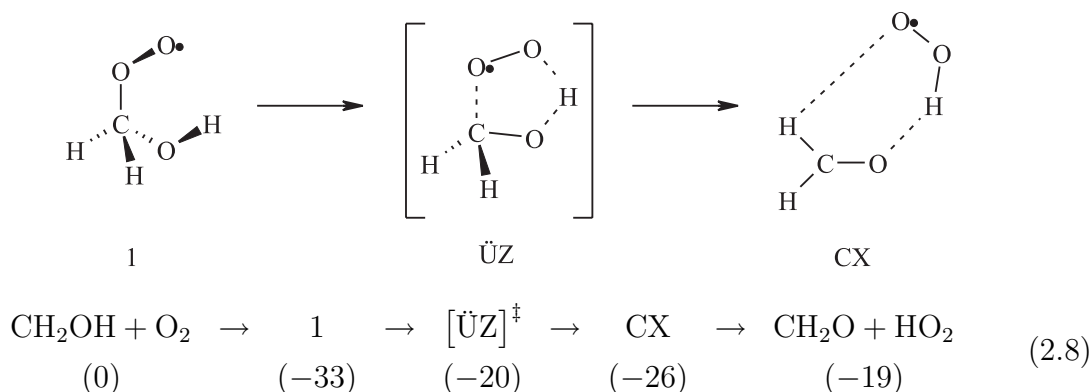
Abschätzung nach Atkinson [9] ergibt als Geschwindigkeitskonstante für die erste Isomerisierung einen Wert von $k_{\text{iso}1} \approx 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (s.o.) und für die zweite einen Wert von $k_{\text{iso}2} \approx 9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$). Demnach verläuft die zweite Isomerisierung ca. 4mal schneller als die erste. Der OH-Substituent am Kohlenstoffatom C4, von dem das H-Atom abstrahiert werden soll, bewirkt, dass der Wasserstoff leichter abgegeben wird.

Das durch die zweite Isomerisierung entstandene 1,4-Dihydroxybutylradikal reagiert an Luft sehr schnell mit Sauerstoff unter HO_2 -Abspaltung zur Carbonylverbindung [27]. Als Endprodukt dieser Reaktionssequenz erwartet man 4-Hydroxybutanal:



Es wird hier angenommen, dass Reaktion (2.7) nach demselben Mechanismus abläuft wie die Reaktion des einfachen Homologen CH_2OH mit O_2 , für die eine Geschwindigkeitskonstante von k (298 K) $\approx 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gemessen wurde [28].

Früher ging man davon aus, dass bei der Reaktion des Hydroxymethylradikals CH_2OH mit O_2 intermediär das α -Hydroperoxyalkoxyradikal $\text{CH}_2(\text{OOH})\text{O}$ gebildet wird, welches sehr schnell in Formaldehyd und HO_2 zerfällt [29, 30]. Neuere Rechnungen ergaben, dass dieser Weg energetisch ungünstig ist und schlagen eine Alternative über einen konzertierten Mechanismus vor. Danach erfolgt nach Entstehung des schwingungsangeregten Addukts $\text{CH}_2(\text{O}_2)\text{OH}$ (1) die Ausbildung eines 5-Ring-Übergangszustands (ÜZ), der sich zu einem wasserstoffverbrückten Komplex (CX) aus HO_2 und CH_2O umlagert, aus dem leicht HO_2 abgepalten wird [31] (in Klammern relative Energien in kcal mol^{-1}):



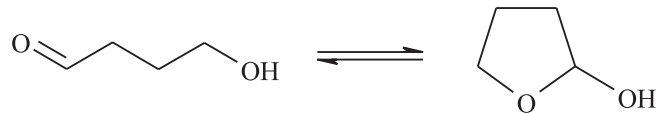
Demnach ist die Überschussenergie des schwingungsangeregten Addukts $\text{CH}_2(\text{O}_2)\text{OH}$ (1) zur Ausbildung des ÜZ mehr als ausreichend.

Als Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung für Reaktion (2.7) für Luft bei 1 bar und 298 K ergibt sich ein Wert von ca. $4.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ unter der Annahme, dass sie ungefähr gleich schnell wie Reaktion (2.8) ist.

Wenn die obigen Annahmen im Großen und Ganzen zutreffen, dann ist die erste Isomerisierung (2.3) unter atmosphärischen Bedingungen der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Isomerisierungskanals.

Ring-Ketten-Tautomerie von 4-Hydroxybutanal

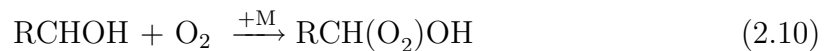
Das erwartete Hauptprodukt des Isomerisierungskanals 4-Hydroxybutanal kann intramolekular das cyclische Halbacetal 2-Hydroxytetrahydrofuran bilden. Es ist bekannt, dass die beiden Tautomere in kondensierter Phase bei Zimmertemperatur miteinander im Gleichgewicht stehen, wobei die Lage des Gleichgewichts auf der rechten Seite ist, d.h. als reine Flüssigkeit oder gelöst liegt 4-Hydroxybutanal hauptsächlich in der Ringform vor [10]:



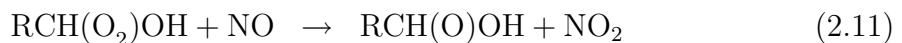
Unbekannt ist bislang, wie gasförmiges 4-Hydroxybutanal vorliegt. Die Umwandlung von der offenkettigen zur cyclischen Form kann in der Gasphase nicht analog zur flüssigen Phase über ionische Zwischenstufen verlaufen. Die Energiebarriere für die Ringbildung ist in der Gasphase wahrscheinlich deutlich höher als in der kondensierten Phase, so dass möglicherweise ein größerer Anteil als offenkettiger Aldehyd vorliegt.

Ameisensäurebildung

In der Literatur wird die Möglichkeit diskutiert, dass das in Reaktion (2.7) intermediär gebildete schwingungsangeregte 1,4-Dihydroxybutylradikal- O_2 -Addukt durch Stöße zu einem Peroxyradikal stabilisiert wird, anstatt HO_2 abzuspalten [32, 33] ($\text{R}=\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$):



Die stabilisierten Peroxyradikale könnten mit anwesendem NO zu α -Hydroxyalkoxyradikalen reagieren, die in Ameisensäure HCOOH und Alkylradikale R , hier 3-Hydroxypropylradikale, zerfallen [33, 34]:



Die Reaktionsenthalpie für Reaktion (2.12) für 4-Hydroxybutylradikale wurde zu $\Delta H_r = -20.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet (siehe Anhang 7.1). Die Abspaltung von Ameisensäure aus α -Hydroxyalkoxyradikalen wäre demnach leicht exotherm.

3-Hydroxypropylradikale reagieren unter den Bedingungen der unteren Troposphäre, d.h. in Gegenwart von O_2 und NO , hauptsächlich zum Aldehyd. Ameisensäure und 3-Hydroxypropanal wären somit Produkte des Isomerisierungskanals.

Ausgehend von 1-Butoxyradikalen ist, bei Bildung stabilisierter α -Hydroxyperoxyradikale, eine Reaktionssequenz von Isomerisierungsreaktionen denkbar [34]. In Gegenwart von O_2 und NO bilden sich dabei hydroxylierte Butoxyradikale, die theoretisch so lange 1,5-H-Verschiebungen eingehen können, bis alle δ -Wasserstoffatome verbraucht sind (im Reaktionsschema in Abbildung 2.1 iso2–iso5). Ameisensäure kann nach der zweiten und dritten Isomerisierung neben 3-Hydroxypropanal und Malonaldehyd als Produkt auftreten. Kommt es zu einer vierten oder sogar fünften 1,5-H-Verschiebung, so sind die erwarteten zusätzlichen Produkte 3-Oxopropionsäure, Kohlendioxid und Wasser. Laut Abschätzung von Atkinson [9] nimmt die Isomerisierungsgeschwindigkeit pro OH-Gruppe um ca. einen Faktor 4 zu, d.h. je höher hydroxyliert das H-abgebende C-Atom, desto schneller die H-Verschiebung.

Bildung von 4-Hydroxybutylnitrat

4-Hydroxybutylperoxyradikale aus Reaktion (2.4) können mit NO auch zum Nitrat reagieren, anstatt 4-Hydroxybutoxyradikale zu bilden:



Das dabei entstandene 4-Hydroxybutylnitrat ist somit ebenso ein Isomerisierungsprodukt. Ein ähnliches Verhalten wie bei 1-Butylperoxyradikalen vorausgesetzt, die nur 4% Nitrat bilden [35], sollte der Anteil an 4-Hydroxybutylnitrat sehr gering sein.

2 Grundlagen

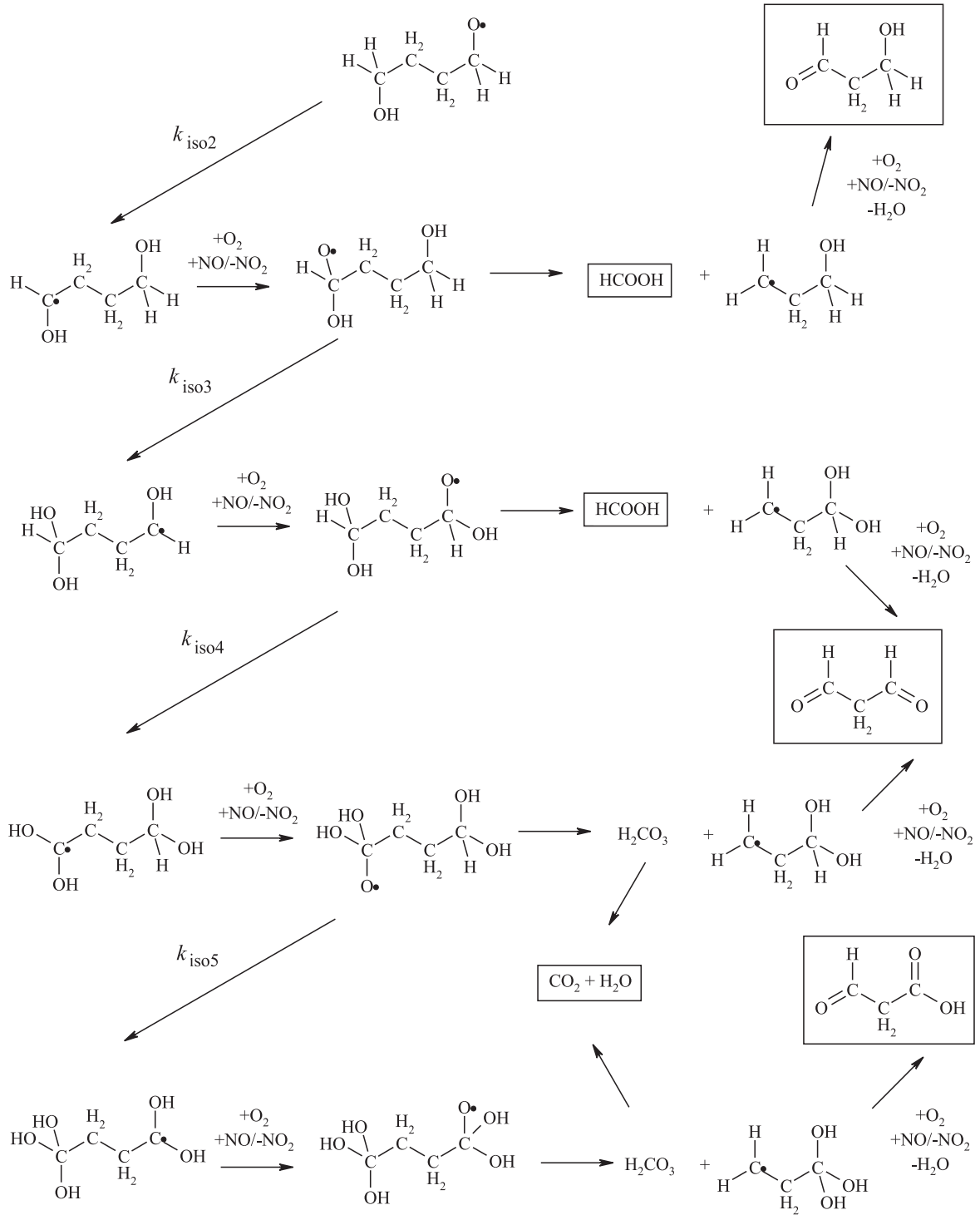
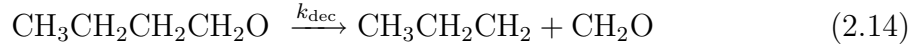


Abbildung 2.1: Sequenz von Isomerisierungsreaktionen hydroxylierter Butoxyradikale; stabile Endprodukte sind eingerahmt

2.1.3 Thermischer Zerfall

1-Butoxyradikale zerfallen durch Spaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C2 zu Formaldehyd und 1-Propylradikalen:

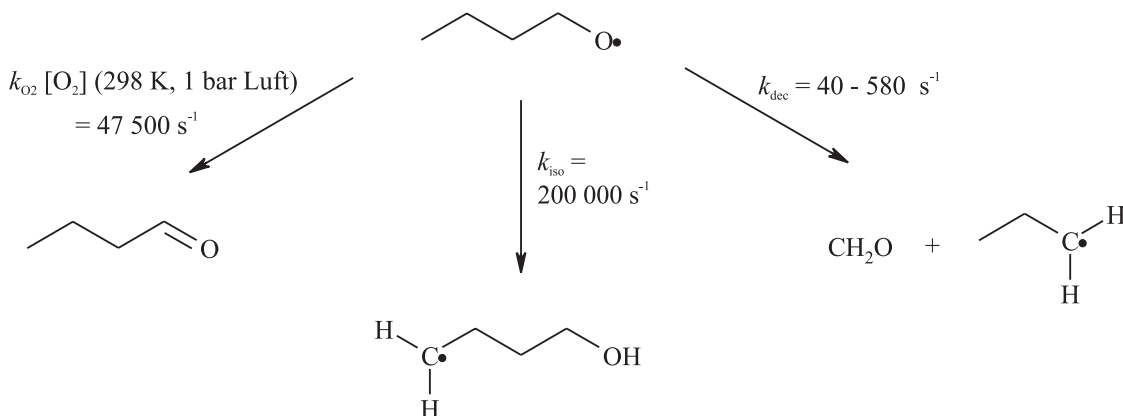


1-Propylradikale reagieren in Anwesenheit von O_2 und NO zu 1-Propoxyradikalen weiter. Aus diesen entsteht fast ausschließlich Propionaldehyd, da die Zerfallsreaktion nahezu bedeutungslos ist [36]. Stabile Endprodukte des unimolekularen Zerfalls von 1-Butoxyradikalen sind demnach Formaldehyd und Propionaldehyd.

Die Literatur gibt für k_{dec} von 1-Butoxyradikalen bei 298 K und 1 bar Werte von 40 s^{-1} (aus Rechnungen) [22] bis 580 s^{-1} [9] an; das sind 2–3 Größenordnungen Unterschied zur Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierungsreaktion. Unter den Bedingungen der unteren Troposphäre sollte der unimolekulare Zerfall (2.14) von 1-Butoxyradikalen daher gegenüber der Isomerisierung und der Reaktion mit Sauerstoff keine Rolle spielen.

2.1.4 Vergleich der verschiedenen Reaktionskanäle

Mit der Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k'_{O_2} (1 bar Luft, 298 K) = 47500 s^{-1} (Abschnitt 2.1.1) für die Reaktion von 1-Butoxyradikalen mit O_2 in synthetischer Luft lässt sich ein direkter Vergleich mit den unimolekularen Reaktionen des 1-Butoxyradikals anstellen. Man erwartet zu ca. 81% Isomerisierung und zu ca. 19% Reaktion mit Sauerstoff:



2 Grundlagen

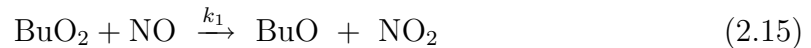
In reinem Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, $[\text{O}_2] = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) beträgt der Anteil der Isomerisierungsreaktion noch die Hälfte. Der Anteil der Zerfallsreaktion sollte unter den Bedingungen dieser Arbeit immer unter 0.5% liegen und gegenüber den beiden anderen Reaktionsmöglichkeiten vernachlässigbar sein.

2.1.5 Das effektive Verhältnis $(k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2})_{\text{eff}} = (k_3/k_4)_{\text{eff}}$

In den Geschwindigkeitsgesetzen der Reaktionen von 1-Butoxyradikalen werden folgende Abkürzungen verwendet:

BuO ₂	=	1-Butylperoxyradikal
BuO*	=	chemisch aktiviertes 1-Butoxyradikal
BuO	=	1-Butoxyradikal in thermischer Verteilung
CH ₂ O	=	Formaldehyd
<i>n</i> -Propyl	=	<i>n</i> -Propylradikal
HB	=	4-Hydroxybutylradikal
B	=	<i>n</i> -Butanal

1-Butoxyradikale (BuO) bilden sich bei der Reaktion von 1-Butylperoxyradikalen (BuO₂) mit NO:



Die Reaktion ist exotherm und verläuft über ein peroxynitritartiges Intermediat $[\text{BuO}_2-\text{NO}]^*$. So besitzt z. B. die Bildung von Ethoxyradikalen durch Reaktion von Ethylperoxyradikalen mit NO eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_{\text{r}} = -64.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (siehe Anhang 7.1).

Für verschiedene substituierte Alkoxyradikale wird allerdings in der Literatur diskutiert, dass auch chemisch aktivierte Alkoxyradikale entstehen können [37, 38], in diesem Fall Butoxyradikale BuO*:



Thermisch verteilte 1-Butoxyradikale BuO haben die in Kapitel 1 genannten Reaktionsmöglichkeiten, sie können mit O₂ reagieren, isomerisieren oder zerfallen.

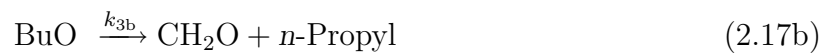
Der unimolekulare Abbau durch Isomerisierung und/oder Zerfall lässt sich zusammengefasst schreiben als:



Die unimolekularen Reaktionen werden voraussichtlich von der Isomerisierung der 1-Butoxyradikale zu 4-Hydroxybutylradikalen (HB) dominiert [9]:



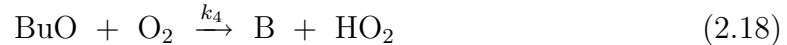
Ein kleiner Anteil der Radikale kann außerdem zerfallen, dabei entstehen neben Formaldehyd *n*-Propylradikale:



Die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung (2.17a) und des Zerfalls (2.17b) von BuO lassen sich zu einer unimolekularen Gesamtkonstante zusammenfassen:

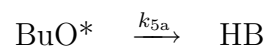
$$k_3 = k_{3a} + k_{3b}$$

Die unimolekularen Reaktionen von 1-Butoxyradikalen BuO konkurrieren mit der Reaktion mit Sauerstoff, bei der *n*-Butanal (B) entsteht:



Dabei ist $k_3 = k_{\text{uni}}$, $k_{3a} = k_{\text{iso}}$, $k_{3b} = k_{\text{dec}}$ und $k_4 = k_{\text{O}_2}$ aus Kapitel 1.

Die chemisch aktivierten Radikale BuO* reagieren sehr schnell (d.h. ohne die Möglichkeit, mit O₂ zu rekombinieren) zu den Produkten der Isomerisierung oder des Zerfalls:



$$k_5 = k_{5a} + k_{5b}$$

In dieser Arbeit liegt ein Schwerpunkt der Untersuchungen von Reaktionen der 1-Butoxyradikale auf der Bestimmung des Kanalverhältnisses der unimolekularen Reaktionen einerseits (Gl. 2.17, Geschwindigkeitskonstante k_3) und der bimolekularen Reaktion mit O₂ andererseits (Gl. 2.18, Geschwindigkeitskonstante k_4).

2 Grundlagen

Obwohl man annimmt, dass der thermische Zerfall von 1-Butoxyradikalen gegenüber der Isomerisierungsreaktion kaum ins Gewicht fällt [9], wird die Zerfallsreaktion in dieser Arbeit mitberücksichtigt.

Auf die Reaktionen (2.16) bis (2.18) lässt sich das Quasistationaritätsprinzip anwenden:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{BuO}]}{dt} &= k_1 [\text{BuO}_2] [\text{NO}] - k_3 [\text{BuO}] - k_4 [\text{BuO}] [\text{O}_2] = 0 \\ [\text{BuO}] &= \frac{k_1 [\text{BuO}_2] [\text{NO}]}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]}\end{aligned}\quad (2.20)$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{BuO}^*]}{dt} &= k_2 [\text{BuO}_2] [\text{NO}] - k_5 [\text{BuO}^*] = 0 \\ [\text{BuO}^*] &= \frac{k_2}{k_5} [\text{BuO}_2] [\text{NO}]\end{aligned}\quad (2.21)$$

$$\frac{d[\text{HB}]}{dt} = k_{3a} [\text{BuO}] + k_{5a} [\text{BuO}^*] \quad (2.22)$$

Durch Einsetzen von (2.21) und (2.20) in Gleichung (2.22) ergibt sich:

$$\frac{d[\text{HB}]}{dt} = \frac{k_1 k_{3a} [\text{BuO}_2] [\text{NO}]}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} + \frac{k_2 k_{5a}}{k_5} [\text{BuO}_2] [\text{NO}] \quad (2.23)$$

Durch Integration von Gleichung (2.23) kommt man zu einem Ausdruck für die experimentell bestimmbare Größe $\Delta [\text{HB}]_t$, die Ausbeute der aus 4-Hydroxybutylradikalen entstandenen Produkte, die als Maß für die Isomerisierung dient:

$$\Delta [\text{HB}]_t = \left(\frac{k_1 k_{3a}}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} + \frac{k_2 k_{5a}}{k_5} \right) \int_0^t [\text{BuO}_2] [\text{NO}] dt \quad (2.24)$$

Die Ausbeute an Formaldehyd CH_2O dient als Maß für den unimolekularen Zerfall:

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = k_{3b} [\text{BuO}] + k_{5b} [\text{BuO}^*] \quad (2.25)$$

Durch Einsetzen von (2.21) und (2.20) in (2.25) und anschließende Integration ergibt sich für die Formaldehydausbeute:

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_{3b}}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} + \frac{k_2 k_{5b}}{k_5} \right) [\text{BuO}_2] [\text{NO}] \quad (2.26)$$

$$\Delta [\text{CH}_2\text{O}]_t = \left(\frac{k_1 k_{3b}}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} + \frac{k_2 k_{5b}}{k_5} \right) \int_0^t [\text{BuO}_2] [\text{NO}] dt \quad (2.27)$$

Auf ähnliche Weise kommt man zu einem Ausdruck für die Ausbeute an n -Butanal $\Delta [\text{B}]_t$ als Maß für den Sauerstoffkanal:

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_4 [\text{BuO}] [\text{O}_2] \quad (2.28)$$

Setzt man Gleichung (2.20) in (2.28) ein, so ergibt sich die Ausbeute an n -Butanal:

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{k_1 k_4 [\text{BuO}_2] [\text{NO}] [\text{O}_2]}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} \quad (2.29)$$

$$\Delta [\text{B}]_t = \frac{k_1 k_4 [\text{O}_2]}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} \int_0^t [\text{BuO}_2] [\text{NO}] dt \quad (2.30)$$

Durch Kombination von (2.24) und (2.27) mit (2.30) ergibt sich das für Verhältnis der Produktausbeuten von unimolekularer Gesamtreaktion und der Reaktion mit Sauerstoff:

$$\frac{\Delta [\text{HB}] + \Delta [\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta [\text{B}]} = \frac{\frac{k_1 k_{3a}}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} + \frac{k_2 k_{5a}}{k_5} + \frac{k_1 k_{3b}}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} + \frac{k_2 k_{5b}}{k_5}}{\frac{k_1 k_4 [\text{O}_2]}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]}} \quad (2.31)$$

Da $k_3 = k_{3a} + k_{3b}$ und $k_5 = k_{5a} + k_{5b}$, vereinfacht sich der Zähler von Gleichung (2.31) und es ergibt sich das effektive Kanalverhältnis $(k_3/k_4 [\text{O}_2])_{\text{eff}}$, welches im Gegensatz zum thermischen Verhältnis $(k_3/k_4 [\text{O}_2])$ den zusätzlichen Beitrag unimolekularer Reaktionen enthält, der durch chemisch aktivierte 1-Butoxyradikale entsteht:

$$\left(\frac{k_3}{k_4 [\text{O}_2]} \right)_{\text{eff}} = \frac{\Delta [\text{HB}] + \Delta [\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta [\text{B}]} = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]} + k_2}{\frac{k_1 k_4 [\text{O}_2]}{k_3 + k_4 [\text{O}_2]}} \quad (2.32)$$

Mit den Parametern A und B :

$$A = \frac{(k_1 + k_2) k_3}{k_1 k_4} \quad (2.33)$$

$$B = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.34)$$

kann Gleichung (2.32) für das effektive Kanalverhältnis umformuliert werden:

$$\left(\frac{k_3}{k_4 [\text{O}_2]} \right)_{\text{eff}} = \frac{\Delta [\text{HB}] + \Delta [\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta [\text{B}]} = \frac{A}{[\text{O}_2]} + B \quad (2.35)$$

Dabei sind A und B experimentell bestimmbare Größen. Geht man davon aus, dass keine angeregten 1-Butoxyradikale entstehen, dann ist $k_2 = 0$ und es gilt $B = 0$ und $A = (k_3/k_4)$. Damit vereinfacht sich Gleichung (2.35) zu:

$$\frac{\Delta [\text{HB}] + \Delta [\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta [\text{B}]} = \frac{A}{[\text{O}_2]} \quad (2.36)$$

2 Grundlagen

Eine Auftragung der Produktausbeuten beider Kanäle gegen die inverse Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]^{-1}$ sollte in diesem Fall für jede Temperatur Ursprungsgeraden ergeben, deren Steigung A direkt dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_3/k_4 entspricht. Wenn angeregte 1-Butoxyradikale eine Rolle spielen, dann wird der Achsenabschnitt $B > 0$, weil $k_2 \neq 0$. Aus den Parametern A und B erhält man das thermische Verhältnis k_3/k_4 und den Anteil an angeregten Radikalen F^* folgendermaßen:

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{A}{B + 1} \quad (2.37)$$

$$F^* = \frac{k_2}{k_1 + k_2} = \frac{B}{B + 1} \quad (2.38)$$

Multipliziert man Gleichung (2.35) für das Kanalverhältnis auf beiden Seiten mit $[\text{O}_2]$, so bekommt man das effektive Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$:

$$\left(\frac{k_3}{k_4}\right)_{\text{eff}} = \frac{(\Delta [\text{HB}] + \Delta [\text{CH}_2\text{O}]) [\text{O}_2]}{\Delta [\text{B}]} = A + B [\text{O}_2] \quad (2.39)$$

Das effektive Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ enthält den zusätzlichen Anteil unimolekularer Reaktionen, der durch die chemisch aktivierten 1-Butoxyradikale zustande kommt. Wenn keine chemisch aktivierten Radikale auftreten, verschwindet dieser Anteil und das effektive Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ entspricht dem thermischen Verhältnis k_3/k_4 .

Trägt man das effektive Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ gegen die Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]$ auf, so erwartet man Geraden mit der Steigung $m = B$ und dem y-Achsenabschnitt $y_0 = A$, gerade andersherum als bei Auftragung des Kanalverhältnisses (2.35) gegen $[\text{O}_2]^{-1}$ (wo $m = A$ und $y_0 = B$). Diese Art der Auswertung ist, da $B = (k_2/k_1)$ als Geradensteigung und nicht als y-Achsenabschnitt bestimmt wird, gegenüber dem Auftreten chemisch aktivierter Radikale empfindlicher.

Wenn $k_2 \neq 0$ und chemisch aktivierte Radikale auftreten, ist die Geradensteigung $B > 0$. Dabei ist es nicht ausschlaggebend, ob die angeregten Radikale bevorzugt zerfallen oder isomerisieren, sondern nur, dass sie für die Sauerstoffreaktion nicht zur Verfügung stehen. Das Verhältnis k_3/k_4 der thermischen Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 und den Anteil angeregter Alkoxyradikale F^* bekommt man wiederum aus den Parametern A und B durch die Gleichungen (2.37) und (2.38).

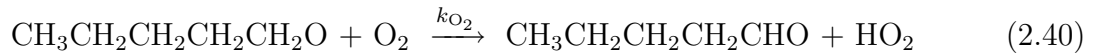
Für den Fall, dass keine angeregten 1-Butoxyradikale entstehen, ist die Steigung $B = 0$ und die Geraden verlaufen parallel zur $[\text{O}_2]$ -Achse. Der y-Achsenabschnitt A entspricht dann direkt dem thermischen Verhältnis k_3/k_4 .

Als zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit soll zum ersten Mal geklärt werden, welche Produkte bei der Isomerisierungsreaktion von 1-Butoxyradikalen entstehen. Nachdem die Produkte identifiziert sind, kann über die Produktverteilung von Experimenten mit 1-Butoxyradikalen unter variablen Bedingungen (Sauerstoffkonzentration $[O_2]$, Temperatur T) das Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ nach Gleichung (2.39) als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Aus der $[O_2]$ -Abhängigkeit von $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ nach Gleichung (2.39) bekommt man Aufschluss über das Auftreten chemisch aktivierter 1-Butoxyradikale. Die Berücksichtigung der chemisch aktivierten 1-Butoxyradikale erlaubt es schließlich, die Aktivierungsenergie und den Vorfaktor der Geschwindigkeitskonstanten k_3 der Isomerisierung von 1-Butoxyradikalen unter thermischen Bedingungen zu bestimmen.

2.2 1-Pentoxyradikale

2.2.1 Reaktion mit Sauerstoff

1-Pentoxyradikale reagieren analog Reaktion (1.11) mit Sauerstoff aus der Luft zu *n*-Pentanal.



Für k_{O_2} von primären Alkoxyradikalen wird folgende Temperaturabhängigkeit empfohlen [9]:

$$k_{\text{O}_2} = 6.0 \times 10^{-14} \exp[-550 \text{ K}/T] \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$$

Bei $T=298 \text{ K}$ und $p=1 \text{ bar}$ ergibt sich für synthetische Luft ($[\text{O}_2] = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) als Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung:

$$k'_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] (298 \text{ K}, 1 \text{ bar Luft}) = 47500 \text{ s}^{-1}$$

2.2.2 Isomerisierung

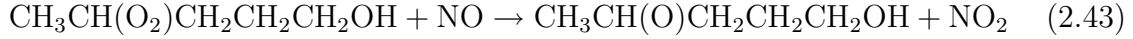
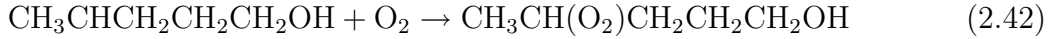
Durch 1,5-H-Verschiebung über einen 6-Ring-Übergangszustand isomerisieren 1-Pentoxyradikale zu 1-Hydroxy-4-pentylradikalen (= 5-Hydroxy-2-pentylradikale):



Für die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (2.41) findet man in der Literatur mehrere Angaben. Absolutmessungen von Hein *et al.* ergaben eine untere Grenze für die Isomerisierungskonstante von $k_{\text{iso}}(293 \text{ K}, 50 \text{ mbar}) \geq 1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [16]. Cox *et al.* fanden über Relativmessung mit $k_{\text{O}_2} = 8.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ den Wert $k_{\text{iso}}(283 \text{ K}, 1000 \text{ mbar}) = (2.0 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [39]. Rechnungen von Somnitz *et al.* (RRKM/ME) ergaben $k_{\text{iso}}(300 \text{ K}, 1000 \text{ mbar}) = 2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [22], in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen von Méreau *et al.* ($k_{\text{iso}}(298 \text{ K}, p_\infty) = 2.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [24]). Abschätzung von Atkinson [9] über *group isomerisation constants* führen für Reaktion (2.41) zu einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{iso}}(298 \text{ K}) = 2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Die Zunahme von k_{iso} um einen Faktor 10 gegenüber 1-Butoxyradikalen erklärt sich durch die erleichterte H-Abstraktion von einem sekundären Kohlenstoffatom bei 1-Pentoxyradikalen im Vergleich zu einem primären Kohlenstoffatom bei 1-Butoxyradikalen.

Weiterreaktion nach der Isomerisierung

Das in (2.41) entstehende 1-Hydroxy-4-pentylradikal reagiert unter den Bedingungen der unteren Troposphäre mit O_2 und NO zum 1-Hydroxy-4-pentoxyradikal weiter:



Parallel zur Oxyradikalbildung (2.43) kann das Peroxyradikal mit NO auch zum 1-Hydroxy-4-pentylnitrat reagieren:



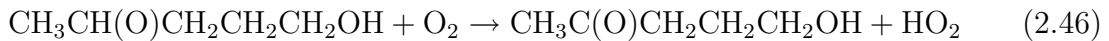
Übernimmt man das Verzweigungsverhältnis für die Alkoxy- und Nitratbildung von 2-Pentylperoxyradikalen [35], so können 13% der 1-Hydroxy-4-pentylperoxyradikale zu Nitrat reagieren.

Außerdem besteht die Möglichkeit zu einer zweiten Isomerisierung, bei der das 1-Hydroxy-4-pentoxyradikal über 1,5-H-Verschiebung zu einem 1,4-Dihydroxy-1-pentylradikal wird:



Die intramolekulare H-Abstraktion von einem sekundären C-Atom ist ca. 10-mal schneller als von einem primären, während ein OH-Substituent den H-Transfer nur um einen Faktor 4 beschleunigt. Daher verläuft die zweite Isomerisierung (2.45) mit $k_{iso2} \approx 9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ voraussichtlich um einen Faktor 2 langsamer als die erste (2.41) mit $k_{iso1} \approx 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [9].

Eine mögliche Konkurrenzreaktion zur zweiten Isomerisierung von 1-Hydroxy-4-pentoxyradikalen (2.45) ist die Reaktion mit Sauerstoff zur Carbonylverbindung. Als Produkt entstünde 1-Hydroxy-4-pentanon:



Mit k_{O_2} für primäre Alkoxyradikale aus Gleichung (2.2) [9] und mit einer Sauerstoffkonzentration von $[O_2] = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei $p_{total} = 1 \text{ bar}$ Luft und $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich für Reaktion (2.46) als Konstante pseudoerster Ordnung ein Wert von ca. $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Die zweite Isomerisierung (2.45) ist in Luft etwa 20mal schneller als die

2 Grundlagen

Reaktion mit O_2 (2.46) und selbst in 1 bar reinem Sauerstoff überwiegt die zweite Isomerisierung noch mit einem Anteil von über 80% und ist somit der hauptsächliche Reaktionsweg für die nach der ersten Isomerisierung entstandenen 1-Hydroxy-4-pentoxyradikale.

Unter der Annahme, dass das in der zweiten Isomerisierung entstandene 1,4-Dihydroxy-1-pentylradikal analog wie das kleine Homologe CH_2OH -Radikal reagiert (siehe Abschnitt 2.1.2), bildet sich durch Reaktion mit O_2 unter Abspaltung eines HO_2 -Radikals 4-Hydroxypentanal:

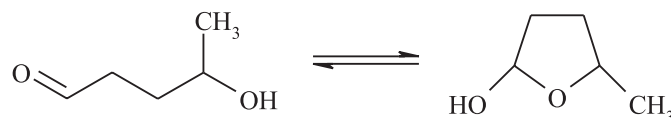


Reaktion (2.47) verläuft wahrscheinlich über denselben Mechanismus wie die Reaktion $CH_2OH + O_2$ (Gleichung (2.8), $k \approx 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [28], $k'(298 \text{ K}, 1 \text{ bar Luft}) = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Der Unterschied zwischen 1-Butoxyradikalen und 1-Pentoxyradikalen besteht darin, dass bei 1-Pentoxyradikalen die zweite Isomerisierung (2.45) laut Abschätzung nach Atkinson [9] langsamer als die erste (2.41) ist, wenn man davon ausgeht, dass beide Alkoxyradikale demselben Reaktionsmechanismus folgen. Damit ist zu erwarten, dass bei der Isomerisierung von 1-Pentoxyradikalen neben dem Hauptprodukt 4-Hydroxypentanal zu einem größeren Anteil andere Produkte aus Nebenreaktionen entstehen.

Ring-Ketten-Tautomerie von 4-Hydroxypentanal

4-Hydroxypentanal, das mutmaßliche Endprodukt der Isomerisierung von 1-Pentoxyradikalen, bildet intramolekular ein cyclisches Halbacetal, 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, und liegt in reiner, flüssiger Form oder in Lösung hauptsächlich als Ring vor [10]:

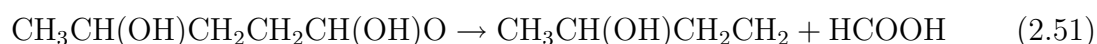
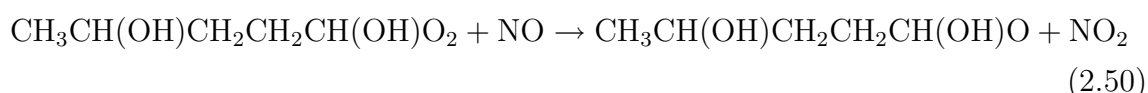
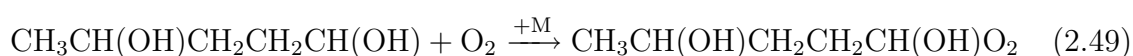


Es ist bisher ungeklärt, ob sich die Lage des Gleichgewichts in der Gasphase ebenfalls auf der Seite der cyclischen Form befindet. Eventuell liegt ein höherer Anteil als offenkettiger Aldehyd vor als in der kondensierten Phase, da die Umwandlung in die

Ringform sehr wahrscheinlich das Überwinden einer Energiebarriere erfordert und daher kinetisch gehemmt sein dürfte.

Bildung von Ameisensäure

Nach Addition von O₂ an 1,4-Dihydroxy-1-pentylradikale könnten die als Zwischenstufe auftretenden energiereichen Addukte, anstatt HO₂ abzuspalten wie in Reaktion (2.47), auch zu α -Hydroxyperoxyradikalen stabilisiert werden, welche dann mit anwesendem NO zum Alkoxyradikal weiterreagieren. Die entstehenden α -Hydroxyperoxyradikale spalten möglicherweise Ameisensäure ab; übrig bleibt in diesem Fall ein 2-Hydroxybutylradikal, vgl. Reaktionen (2.10)–(2.12) in Kapitel 2.1.2:



Die Reaktionsenthalpie ΔH_r von Reaktion (2.51) wird näherungsweise zu $\Delta H_r \approx -20.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt (siehe Anhang 7.1). Die Abspaltung von Ameisensäure ist demnach leicht exotherm. Sollten stabilisierte α -Hydroxyalkylperoxyradikale die Möglichkeit haben, mit NO zu α -Hydroxyalkoxyradikalen weiterzureagieren, bilden diese nach Reaktion (2.51) sehr wahrscheinlich Ameisensäure.

Wie bei 1,4-Dihydroxy-1-butoxyradikalen (Kapitel 2.1.2) ist es auch hier denkbar, dass beim Auftreten stabilisierter α -Hydroxyalkoxyradikale eine Reaktionskette von 1,5-H-Verschiebungen stattfindet. Ausgehend von 1-Pentoxyradikalen sind so insgesamt vier Isomerisierungen möglich (im Reaktionsschema in Abbildung 2.2 iso1 – iso4). Als Produkte würden dadurch nach der zweiten Isomerisierung Ameisensäure und 3-Hydroxybutyraldehyd, nach der dritten Isomerisierung Essigsäure und Malonaldehyd und nach der vierten 1,5-H-Verschiebung 3-Oxobutyraldehyd, CO₂ und H₂O entstehen.

Bestimmt man den Isomerisierungskanal über Produktausbeuten, muss man auch die hier beschriebenen möglichen Nebenprodukte berücksichtigen. Die oben genannten Nebenreaktionen mögen in der Atmosphäre kaum auftreten, aber unter den Reaktionsbedingungen dieser Arbeit können sie eine wichtige Rolle spielen, da eine höhere Konzentration an dafür benötigten Reaktionspartnern wie z.B. NO vorliegt.

2.2.3 Thermischer Zerfall

1-Pentoxyradikale zerfallen durch Spaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C2 in Formaldehyd und 1-Butylradikale:

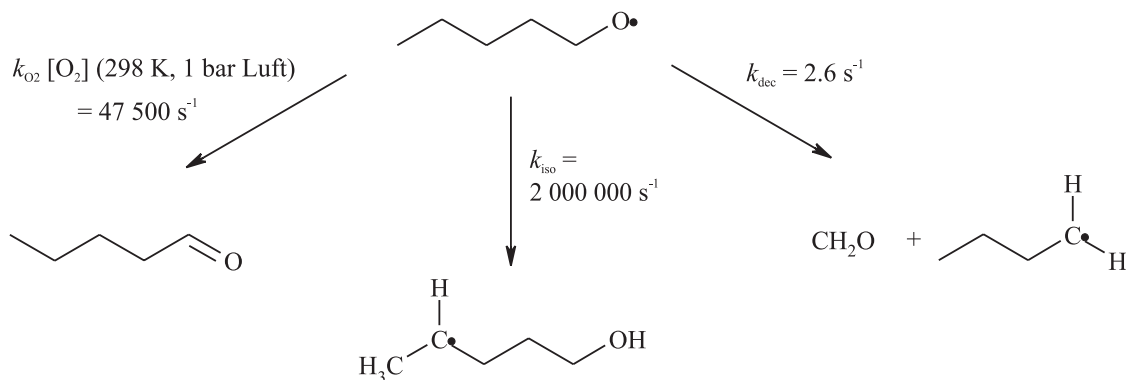


1-Butylradikale reagieren in Gegenwart von O_2 und NO zu 1-Butoxyradikalen, welche dann hauptsächlich isomerisieren und als Hauptprodukt 2-Hydroxytetrahydrofuran bilden (siehe Abschnitt 2.1).

Die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls k_{dec} von 1-Pentoxyradikalen ist noch ca. 1 Größenordnung kleiner als bei 1-Butoxyradikalen. RRKM-Rechnungen ergeben für die Zerfallskonstante $k_{\text{dec}} = 2.6 \text{ s}^{-1}$ [22]. Die Isomerisierungskonstante ist damit 5–6 Größenordnungen größer als k_{dec} ; das bedeutet, dass der dominante unimolekulare Reaktionsweg von 1-Pentoxyradikalen die Isomerisierung ist.

2.2.4 Vergleich der verschiedenen Reaktionskanäle

Mit der Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k'_{O_2} (1 bar Luft, 298 K) = 47500 s^{-1} (Abschnitt 2.2.1) für die Reaktion von 1-Pentoxyradikalen mit O_2 in synthetischer Luft lässt sich ein direkter Vergleich mit den unimolekularen Reaktionen des 1-Pentoxyradikals anstellen. Man erwartet zu ca. 98% Isomerisierung und zu ca. 2% Reaktion mit Sauerstoff:



Selbst in reinem Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, $[\text{O}_2] = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) beträgt der Anteil der Isomerisierungsreaktion schätzungsweise 90% und der der Sauerstoffreaktion

ca. 10%. Der Anteil der Zerfallsreaktion sollte gegen Null gehen und demgegenüber vernachlässigbar sein.

2.2.5 Das effektive Verhältnis $(k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2})_{\text{eff}} = (k_3/k_4)_{\text{eff}}$

Das 1-Pentoxyradikal hat dieselben Reaktionsmöglichkeiten wie das 1-Butoxyradikal und die Geschwindigkeitsgesetze lassen sich analog formulieren. Mit folgenden Änderungen in den Geschwindigkeitsgesetzen für den Abbau von 1-Butoxyradikalen (Gleichungen (2.15) bis (2.39) in Kapitel 2.1.5),

BuO ₂	→	PeO ₂	=	1-Pentylperoxyradikal
BuO	→	PeO	=	1-Pentoxyradikal in thermischer Verteilung
BuO*	→	PeO*	=	chemisch aktiviertes 1-Pentoxyradikal
<i>n</i> -Propyl	→	<i>n</i> -Butyl	=	<i>n</i> -Butylradikal
HB	→	HP	=	4-Hydroxypentylradikal
B	→	P	=	<i>n</i> -Pentanal

ergibt sich damit für das effektive Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ von 1-Pentoxyradikalen analog zu Gleichung (2.39):

$$\left(\frac{k_3}{k_4}\right)_{\text{eff}} = \frac{(\Delta[\text{HP}] + \Delta[\text{CH}_2\text{O}])[\text{O}_2]}{\Delta[\text{P}]} = A + B[\text{O}_2] \quad (2.53)$$

$\Delta[\text{HP}]$ steht für die Summe der Ausbeuten der aus 4-Hydroxypentylradikalen entstehenden Produkte, $\Delta[\text{CH}_2\text{O}]$ ist die Ausbeute an Formaldehyd und $\Delta[\text{P}]$ die Ausbeute an *n*-Pentanal, dem Produkt der Reaktion von 1-Pentoxyradikalen mit O₂.

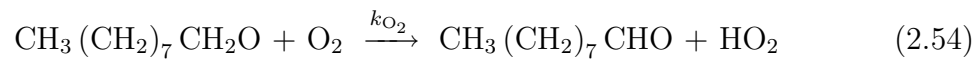
Analog zu den Untersuchungen an 1-Butoxyradikalen sollen Experimente mit 1-Pentoxyradikalen zum einen zur qualitativen Analyse der Isomerisierungsprodukte dienen. Zum anderen soll nach erfolgreicher Identifikation der Produkte wiederum das Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ nach Gleichung (2.53) bestimmt werden, was Aufschluss gibt über das Auftreten angeregter 1-Pentoxyradikale und die Temperaturabhängigkeit der unimolekularen Geschwindigkeitskonstante k_3 von 1-Pentoxyradikalen.

2.3 1-Nonoxyradikale

Das Reaktionsverhalten von 1-Nonoxyradikalen in der Gasphase ist bisher noch nicht untersucht worden. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass zu 1-Butoxy- und 1-Pentoxyradikalen analoge Reaktionsmechanismen ablaufen.

2.3.1 Reaktion mit Sauerstoff

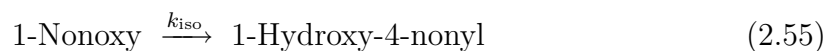
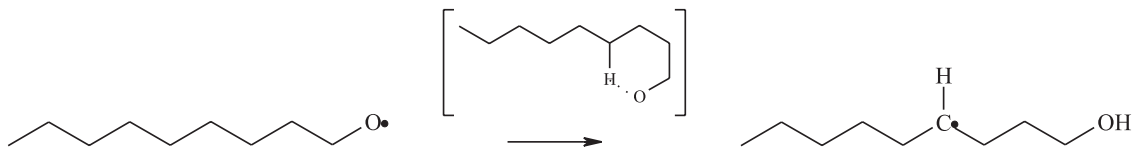
Unter Abspaltung eines Hydroperoxyradikals entsteht aus einem 1-Nonoxyradikal durch Reaktion mit Sauerstoff *n*-Nonanal:



Analog zu den entsprechenden Reaktionen von 1-Butoxy- und 1-Pentoxyradikalen empfiehlt man für 1-Nonoxyradikale $k_{\text{O}_2}(298 \text{ K}) = 9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]. Bei einem Gesamtdruck von 1 bar Luft ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung von $k'_{\text{O}_2}(298 \text{ K}, 1 \text{ bar Luft}) = 47500 \text{ s}^{-1}$.

2.3.2 Isomerisierung

Durch 1,5-H-Verschiebung über einen 6-Ring-Übergangszustand isomerisieren 1-Nonoxyradikale zu 1-Hydroxy-4-nonylradikalen:



Abschätzung über *group isomerisation rate constants* nach Atkinson [9] ergibt für Reaktion (2.55) eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{iso}}(298 \text{ K}) = 2.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, was etwas schneller ist als die Isomerisierung von 1-Pentoxyradikalen.

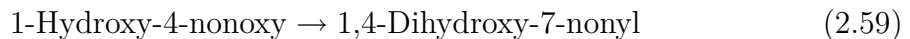
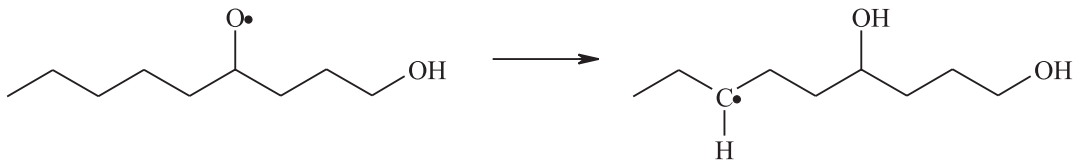
Weiterreaktion nach der Isomerisierung

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie bei den kleineren Homologen vorausgesetzt, reagieren die bei der Isomerisierungsreaktion von 1-Nonoxyradikalen (2.55) gebildeten 1-Hydroxy-4-nonylradikale mit O_2 und anschließend mit NO zu 1-Hydroxy-4-nonyloxylradikalen oder zu 1-Hydroxy-4-nonylnitrat: ($CH_3CH_2CH_2CH_2 = R$):

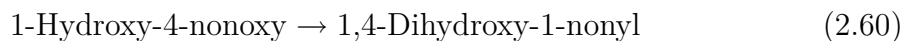
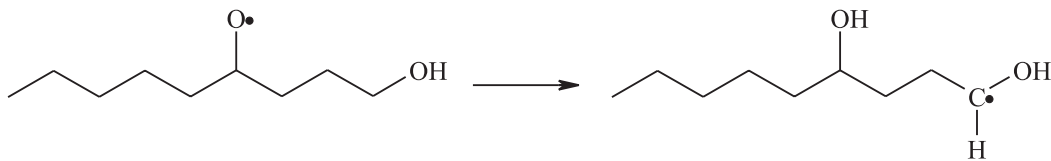


Nimmt man für 1-Hydroxy-4-nonylperoxyradikale ein ähnliches Verhalten an wie bei anderen sekundären, längerkettigen Alkylperoxyradikalen wie z.B. 2-, 3-, 4-Heptylperoxyradikalen oder 2-, 3-, 4-Octylperoxyradikalen, dann bilden sich zu ca. einem Drittel Nitrat und zu zwei Dritteln Oxyradikale [35].

Bedingt durch ihre Struktur haben 1-Hydroxy-4-nonyloxylradikale mehr Reaktionsmöglichkeiten als die homologen Radikale 4-Hydroxy-1-butoxy bzw. 5-Hydroxy-2-pentoxy. So gibt es zwei verschiedene Wege zur 1,5-H-Verschiebung. Ein möglicher Weg führt zur Bildung von 1,4-Dihydroxy-7-nonylradikalen:



Die andere Reaktionsmöglichkeit ist die Bildung von 1,4-Dihydroxy-1-nonylradikalen:

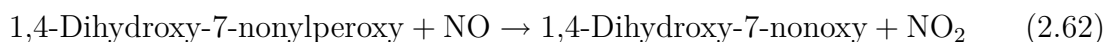
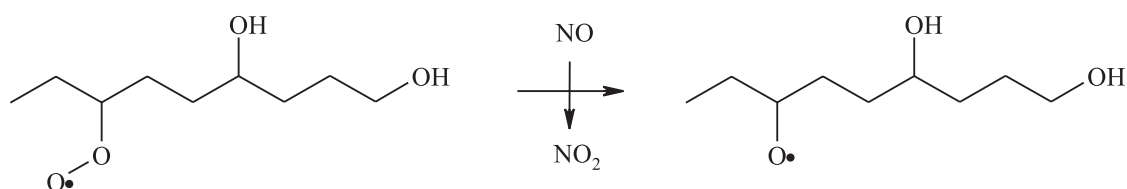
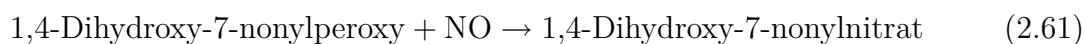
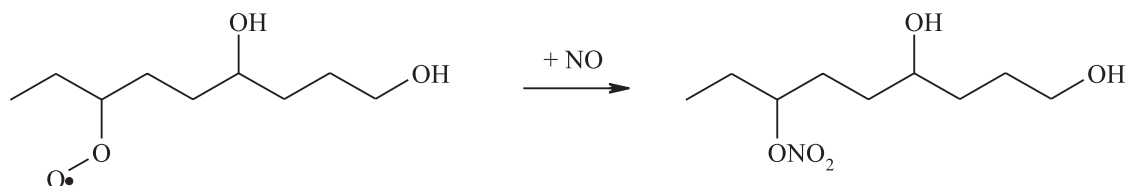


Schätzt man die Isomerisierungsgeschwindigkeiten mit *group isomerisation rate constants* nach Atkinson [9] ab, so sollten 70% der 1-Hydroxy-4-nonyloxylradikale gemäß Reaktion (2.59) reagieren. Die möglichen Konkurrenzreaktionen zu den Reaktionen

(2.59) und (2.60) mit O_2 haben mit k_{O_2} aus Gleichung (2.2) einen Anteil von ca. 1% und sollten keine Rolle spielen.

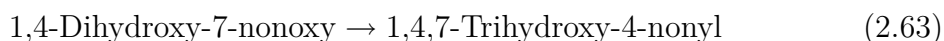
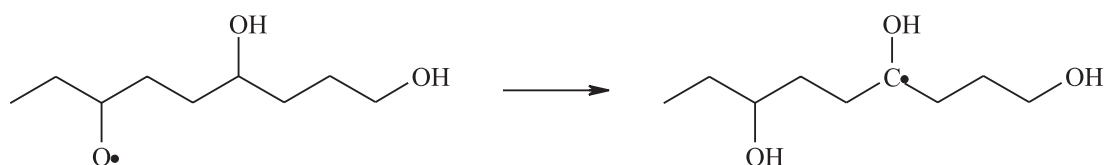
In Gegenwart von Sauerstoff reagieren Dihydroxynonylradikale zu Peroxyradikalen weiter; das führt zu 1,4-Dihydroxy-1-nonylperoxy- und 1,4-Dihydroxy-7-nonylperoxyradikalen.

1,4-Dihydroxy-7-nonylperoxyradikale können mit NO entweder das entsprechende Nitrat bilden (2.61) oder unter NO_2 -Abspaltung zu Oxyradikalen reagieren (2.62):



Für das Verzweigungsverhältnis kann man näherungsweise wie bei den Reaktionen (2.58) und (2.57) 1:2 annehmen [35].

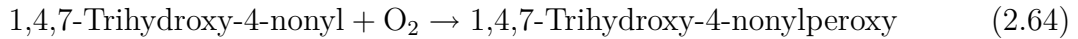
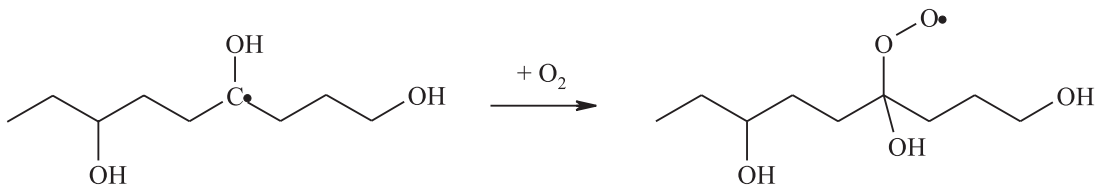
1,4-Dihydroxy-7-nonyloxyradikale reagieren wahrscheinlich hauptsächlich über eine weitere 1,5-H-Verschiebung und bilden dabei ein dreifach hydroxyliertes Nonylradikal:



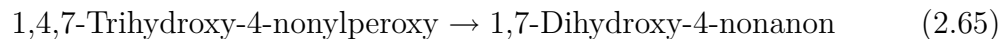
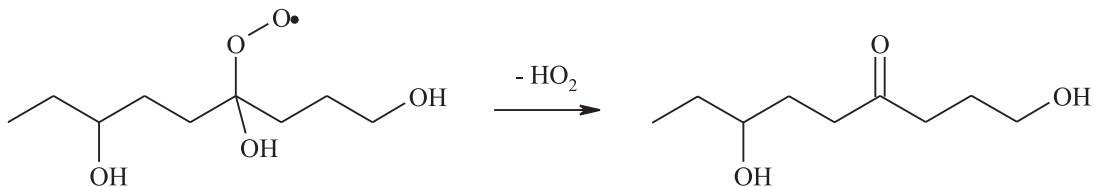
Durch den Einfluss des OH-Substituenten am H-abgebenden C-Atom ist die Isomerisierung (2.63) gegenüber der vorhergehenden (2.59) um ca. einen Faktor 4 schneller [9] und die Geschwindigkeit der Isomerisierung (2.63) ist damit ca. 2–3 Größenordnungen größer als die der konkurrierenden Reaktion mit O_2 .

2 Grundlagen

Durch Addition von O_2 an die dreifach hydroxylierten Nonylradikale bilden sich 1,4,7-Trihydroxy-4-nonylperoxyradikale:

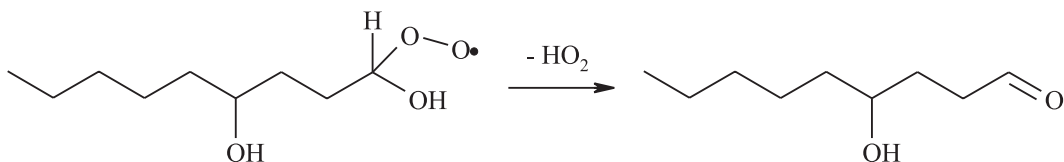


Geht man davon aus, dass sich 1,4,7-Trihydroxy-4-nonylperoxyradikale wie kleinere homologe α -Hydroxyperoxyradikale verhalten, dann erfolgt unter HO_2 -Abspaltung Reaktion zur Carbonylverbindung:

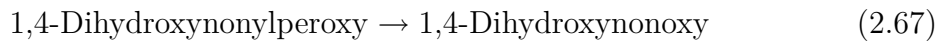
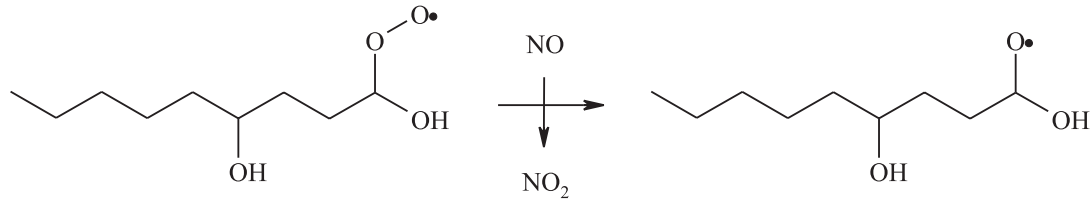


Das Produkt des Hauptzweigs der Isomerisierungsreaktion von 1-Nonyloxylradikalen wäre damit 1,7-Dihydroxy-4-nonanon, daneben entsteht auch etwas 1,4-Dihydroxy-7-nonylnitrat.

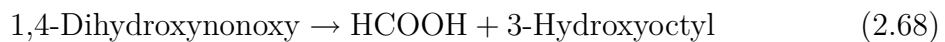
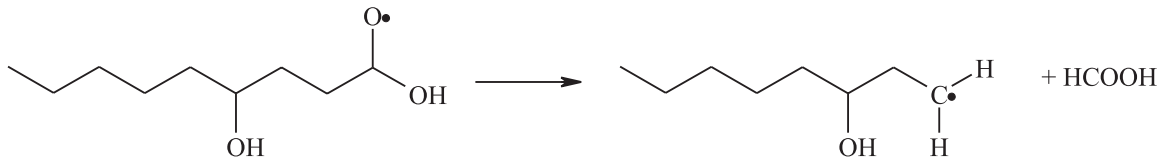
Der schwächere Zweig (ca. 30%) führt nach der ersten Isomerisierung (2.60) im ersten Schritt zu 1,4-Dihydroxynonylradikalen, siehe Reaktion (2.60). Durch Addition von O_2 entstehen daraus 1,4-Dihydroxynonylperoxyradikale. Analog zu homologen α -Hydroxyperoxyradikalen reagieren diese wahrscheinlich rasch unter HO_2 -Abspaltung zur Carbonylverbindung weiter. In diesem Fall entsteht 4-Hydroxynonanal als Endprodukt:



Stabilisieren sich die energiereichen 1,4-Dihydroxynonylperoxyradikale (vgl. Reaktion (2.12)), besteht die Möglichkeit, dass diese mit NO weiterreagieren und unter NO_2 -Abspaltung α -Hydroxyalkoxyradikale bilden:



α -Hydroxyalkoxyradikale könnten unter Abspaltung von Ameisensäure zerfallen (siehe Abschnitt 2.1.2). Aus einem 1,4-Dihydroxynonylradikal entsteht dann ein HCOOH und ein 3-Hydroxyoctylradikal:



3-Hydroxyoctylradikale reagieren in Gegenwart von O_2 und NO hauptsächlich zum Aldehyd, hier also 3-Hydroxyoctanal.

2.3.3 Thermischer Zerfall

Beim unimolekularen Zerfall von 1-Nonoxyradikalen entstehen Formaldehyd und 1-Octylradikale:



In der Literatur gibt es keine Angaben für k_{dec} von 1-Nonoxyradikalen. Bekannt ist für die Zerfallskonstante von 1-Pentoxyradikalen ein Wert aus kombinierten *ab initio*/RRKM-Rechnungen von $k_{\text{dec}} = 2.6 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$ [22]. Übernimmt man diesen für 1-Nonoxyradikale, so ist der thermische Zerfall unter diesen Bedingungen um 5 Größenordnungen kleiner als die Isomerisierungsreaktion und sollte daher vernachlässigbar sein.

2.3.4 Vergleich der verschiedenen Reaktionskanäle

Abschätzung der Isomerisierungsgeschwindigkeit von 1-Nonoxyradikalen [9] und Vergleich mit den konkurrierenden Wegen Zerfall und Reaktion mit O_2 ergibt, dass die Isomerisierung bei weitem überwiegt. Danach reagieren 1-Nonoxyradikale bei einem Gesamtdruck von 1 bar in Luft bei 298 K zu 98% über 1,5-H-Verschiebung und zu einem sehr kleinen Anteil ($< 2\%$) mit O_2 zu *n*-Nonanal. Die Zerfallsreaktion ist vernachlässigbar.

Durch mehrere Reaktionsmöglichkeiten im Anschluss an die Isomerisierungsreaktion (2.55) können verschiedene Produkte in vergleichbaren Anteilen entstehen. Im Reaktionsschema in Abbildung 2.3 werden die Reaktionsmöglichkeiten von 1-Nonoxyradikalen zusammengefasst dargestellt. Die erwartete Produktverteilung ergibt sich aus der Abschätzung der Isomerisierungskonstanten über *group isomerisation rate constants* nach Atkinson [9] und für die Verzweigungsverhältnisse zwischen Nitrat- und Oxyradikalbildung nach Lightfoot *et al.* [35].

Als Produkte der Isomerisierung von 1-Nonoxyradikalen entstehen bei $T = 298$ K und $p_{\text{total}} = 1000$ mbar in Luft demnach schätzungsweise ca. 33% 1-Hydroxy-4-nonylnitrat, 15% 1,4-Dihydroxy-7-nonylnitrat und 30% 1,7-Dihydroxy-4-nonanon. Die Anteile von 4-Hydroxynonanal und Ameisensäure betragen zusammen ca. 20% (bezogen auf 100% 1-Nonoxyradikale).

n-Nonanal als Produkt der Reaktion von 1-Nonoxyradikalen mit O_2 sollte nur zu einem sehr geringen Anteil von unter 2% entstehen.

Zweifellos dominiert bei 1-Nonoxyradikalen die unimolekulare Isomerisierungsreaktion gegenüber der Reaktion mit O_2 . In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen an 1-Nonoxyradikalen in der qualitativen Produktanalyse. Eine interessante Frage ist dabei, ob auch aus 1-Nonoxyradikalen 4-Hydroxycarbonylverbindungen entstehen, und in welcher Form diese in der Gasphase vorliegen, ob als offenkettige Carbonylverbindungen oder als cyclische Halbacetale. Eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten k_{uni} und k_{O_2} wird für 1-Nonoxyradikale in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

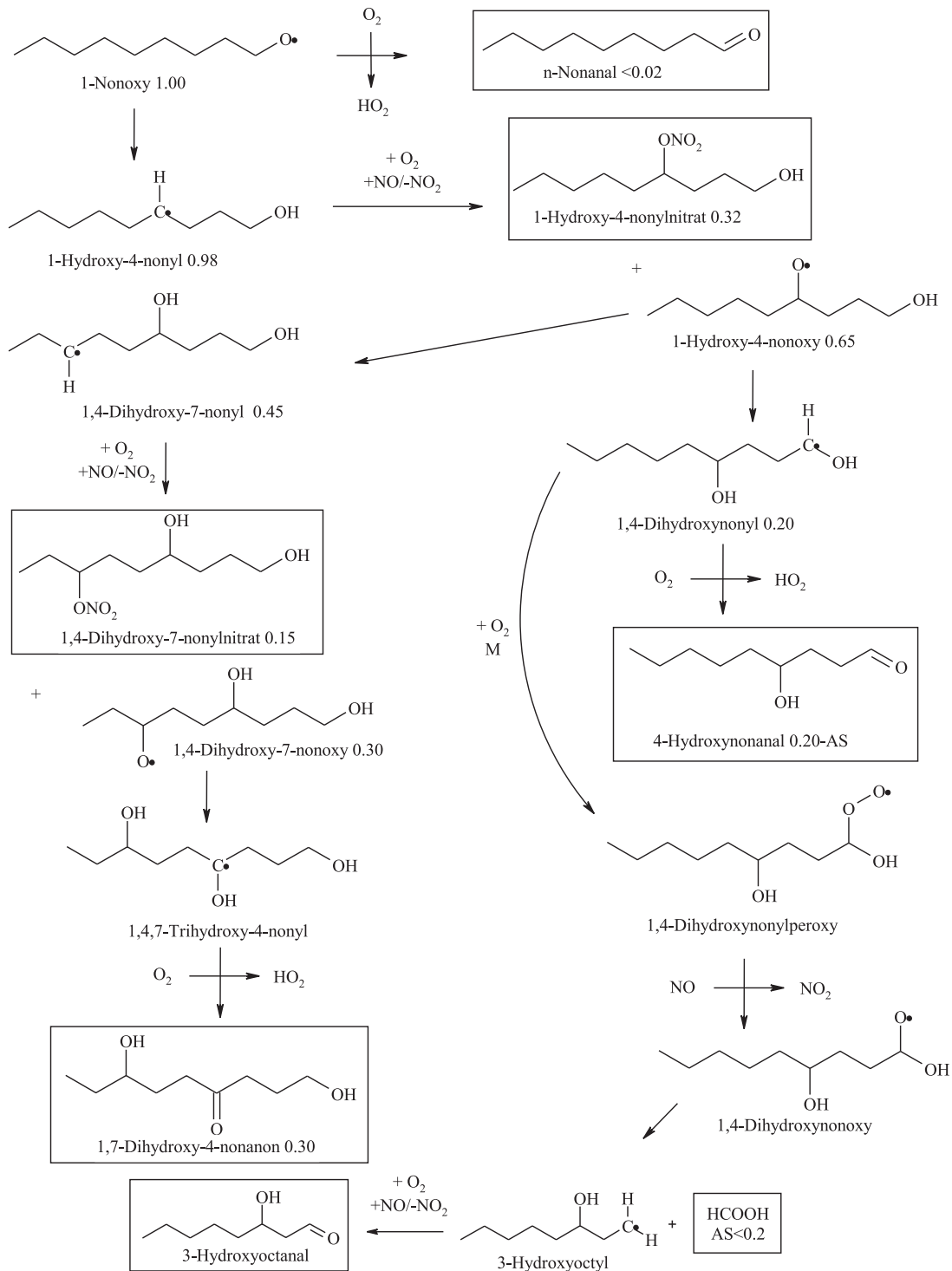


Abbildung 2.3: Reaktionen von 1-Nonoxyradikalen; AS: Ausbeute an Ameisensäure; die erwartete Produktverteilung bei $T = 298$ K und $p_{total} = 1000$ mbar in Luft wurde mit Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierungsreaktionen berechnet, die nach Atkinson abgeschätzt wurden [9], ergänzt durch Abschätzungen für die Verzweungsverhältnisse zwischen Nitrat- und Oxyradikalbildung von Lightfoot *et al.* [35]

3 Experimenteller Teil

3.1 Beschreibung des Reaktors und der Messapparatur

3.1.1 Reaktor und Einlasssystem

Die Experimente mit Alkoxy-Radikalen und die Ozonolyse von Alkenolen wurden in einem temperierbaren 200 l-Quarzreaktor ($V = 209.2 \pm 0.8$ l) durchgeführt, siehe Abbildung (3.1).

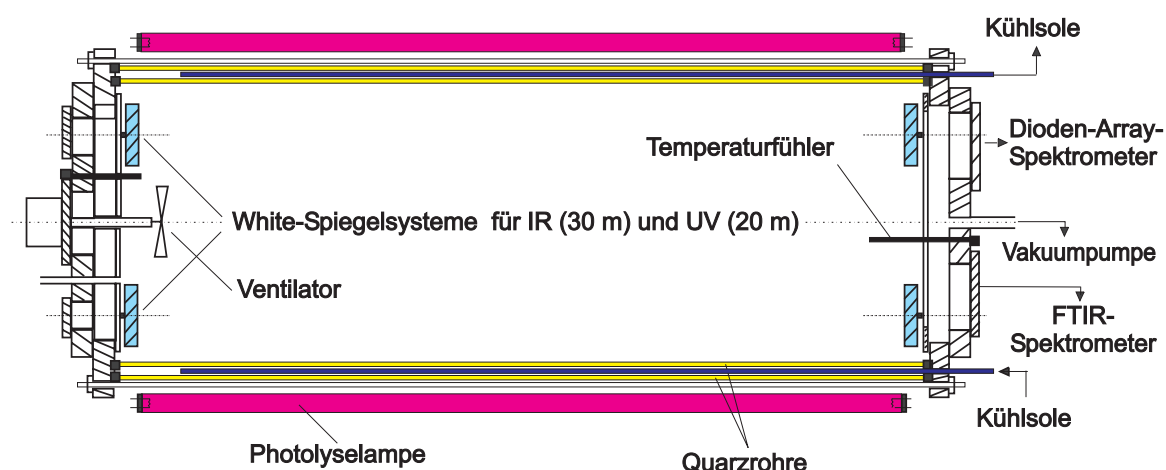


Abbildung 3.1: Aufbau des Photoreaktors

Der komplette Reaktor ist in einem Stahlrohrgestell schwingungs- und stoßarm gelagert. Das Kernstück des Photoreaktors bilden zwei konzentrische Quarzrohre von 46 cm bzw. 51 cm Durchmesser und einer Länge von 130 cm (Wandstärke ca. 4.5 mm). Durch 12 radial angeordnete Spannstäbe sind die Rohre zwischen den Endflanschen verspannt. Die Abdichtung erfolgt über vier in Nuten eingelegte PTFE-Silikon-Flachdichtungen.

3 Experimenteller Teil

Mit Hilfe eines Kryostaten (Haake KT 90 W) lassen sich Temperaturen im Bereich von -30°C bis $+50^{\circ}\text{C}$ einstellen. Der Hohlraum zwischen den Rohren wird von temperiertem Silikonöl umflossen. Zur Überwachung der Kühlmitteltemperatur dienen vier PT100-Messfühler ($\pm 0.1\text{ K}$), die ca. 10 cm in den Hohlraum zwischen den beiden Quarzrohren ragen.

Innerhalb des Reaktors sind zwei Langweg-Absorptions-Systeme (A + B) nach White [40] installiert. System A für den infraroten Spektralbereich ist aus goldbedampften Spiegeln aufgebaut und hat eine optische Weglänge von 29.04 m. System B für UV/VIS-Untersuchungen besteht aus oberflächenvergüteten, aluminiumbedampften Spiegeln mit MgF_2 -Schutzschicht und hat eine Weglänge von 15 m.

Geschlossen wird der Photoreaktor durch zwei O-Ring-gedichtete (EPDM-O-Ringe) V4A-Edelstahlflansche. Zur Durchmischung des Gasvolumens sind in beiden Flanschen magnetisch gekoppelte Rührer eingebaut. Auf beiden Endflanschen sind je zwei Metaldurchführungen angebracht, die jeweils mit einem Widerstandstemperaturmessfühler (PT100) und einem Thermoelement (NiCrNi) versehen sind, die in den Gasraum ragen. Die hier gemessenen Gasraumtemperaturen werden an das zentrale Datenerfassungssystem (HP 34970A mit angeschlossenem PC) weitergeleitet und gespeichert. Zur Vermeidung der Eigenerwärmung der Widerstandselemente werden diese von dem Datenerfassungssystem nur jeweils alle 120 s für 0.2 s aktiviert.

Der Reaktor kann über drei Magnetventile mit Stickstoff, Sauerstoff und synthetischer Luft befüllt werden. Der Stickstoff wird durch zwei Gasreinigungskartuschen (Messer-Griesheim Hydrosorb und Oxisorb) von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren gereinigt.

Der Reaktor lässt sich über ein zweistufiges Pumpensystem, bestehend aus einer einstufigen Drehschieber-Vakuumvorpumpe (Pfeiffer UNO 35) und einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMH2G0SG) mit vorgeschalteter Vorpumpe (Pfeiffer DUO 05), bis zu einem Enddruck von 1×10^{-4} mbar evakuieren.

Zur Druckmessung sind drei kapazitive Druckaufnehmer (MKS-Baratron, Typ 622, $\pm 0.25\%$ vom Messwert) mit den Anzeigebereichen 0–1000 mbar, 0–10 mbar und 0–1 mbar eingebaut.

Zum Eindosieren von Flüssigkeiten und Gasen über Spritzen ist am vorderen Flansch des Reaktors ein Septum angebracht. Leicht verdampfbare Flüssigkeiten können über ein Einlasssystem über den Dampfdruck eindosiert werden. Das Einlasssystem kann

3.1 Beschreibung des Reaktors und der Messapparatur

über eine zweistufige Drehschiebervakuumpumpe (Pfeiffer DUO 05) getrennt vom Reaktionsraum evakuiert werden. Zwei Druckaufnehmer (MKS-Baratron, Typ 622) mit den Anzeigebereichen 0–1000 mbar und 0–10 mbar dienen der Druckkontrolle.

Auf dem vorderen Flansch befinden sich weiterhin ein Schauglas und Öffnungen für die Justierung der Spiegelsysteme. Auf dem hinteren Abschlussflansch ist die Turbopumpe platziert. Sie wird über ein elektrisch betriebenes Schieberventil zu- bzw. abgeschaltet. Außerdem befinden sich auf dem hinteren Abschlussflansch auch die KBr- bzw. Quarzfenster für die optischen Messsysteme und sowie ein Septum als Entnahmestelle für gaschromatographische Untersuchungen.

Der Quarzmantel wird von zwei Metallkästen lichtdicht eingeschlossen. Um die Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, werden diese mit trockenem Stickstoff gespült. In den Kästen sind radial 24 Spezialleuchtstoffröhren angeordnet. Die radiale Anordnung ermöglicht eine nahezu gleichmäßige Bestrahlung des Gasraums in der Reaktionskammer.

Leuchtstofflampen

Zur Photolyse der Alkyljodide wurden Quecksilberdampf-Niederdrucklampen der Firma Philips vom Typ SGW (UV-C-Strahler) verwendet. Deren Emissionsspektrum hat bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm ein scharfes Maximum.

Zur Photolyse der Alkylnitrite wurden Leuchtstofflampen der Firma Philips vom Typ TL 40W/05 (superaktinisch) verwendet. Das Emissionsspektrum erstreckt sich von $\lambda = 300$ nm bis ca. $\lambda = 480$ nm mit einem Maximum bei ca. 366 nm.

3.1.2 FT-IR-Messsystem

Der Reaktor ist mit einem FT-IR-Spektrometer (Nicolet Magna 560) gekoppelt. Das Spektrometer ist mit einer Widerstandslichtquelle, einem KBr-Strahlteiler und einem flüssigstickstoffgekühlten Quecksilber-Cadmiumtellurid(MCT)-Detektor ausgestattet, der im Bereich von 11000 bis 650 cm^{-1} verwendbar ist.

Der kollimierte IR-Messstrahl wird seitlich aus dem Spektrometer ausgekoppelt. Die optische Weglänge durch den Reaktionsraum beträgt 29.04 m.

IR-Spektren

Alle Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} über einen Spektralbereich von 4000 bis 650 cm^{-1} aufgenommen. Um ein Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, das auch eine Auswertung schwacher Absorptionen erlaubt, wurden für ein Spektrum 64 bzw. 128 Interferogramme (Zeitbedarf ca. 64 s bzw. 128 s) akkumuliert und gemittelt. Für die Hintergrundspektren (256 Interferogramme) wurde der Reaktor mit den später für die eigentlichen Messungen verwendeten Füllgasgemischen (Stickstoff und Sauerstoff in unterschiedlichem Mischungsverhältnis) gefüllt.

Referenzspektren

Zur Identifikation von Produkten und darüber hinaus zur quantitativen Bestimmung von Reaktanden und Produkten wurden Referenzspektren für die verwendeten Substanzen und die erwarteten Produkte aufgezeichnet.

Gasförmige Substanzen wurden mit Präzisionsglasspritzen (Hamilton Gastight) durch das Septum in den Reaktor injiziert, dann wurde mit Stickstoff auf 1000 mbar Gesamtdruck aufgefüllt.

Flüssige Substanzen wurden über das Einlasssystem in den evakuierten Reaktor verdampft, die Dosierung erfolgte über den Dampfdruck. Anschließend wurde mit Stickstoff auf 1000 mbar aufgefüllt.

3.1.3 Gaschromatograph

Der verwendete Gaschromatograph (GC) ist ein Fabrikat der Firma Hewlett Packard vom Typ HP 6890 Series, ausgestattet mit Elektroneneinfang- und Flammenionisationsdetektor (FID). Für die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen der Aldehyde wurde der FID-Detektor verwendet.

Der Gaschromatograph war mit einer Säule vom Typ HP-5 bestückt (Crosslinked 5% PH ME Siloxan, $30\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 1.5\text{ }\mu\text{m}$). Als Trägergas diente Helium bei einem Gasstrom von 4.6 ml min^{-1} .

Zur gaschromatographischen Analyse der Aldehyde (*n*-Butanal, *n*-Pentanal) wurden mittels einer Gasspritze über das Septum Proben ($V = 10\text{ ml}$) aus dem Gasraum der 200 l-Zelle entnommen und manuell über ein Septum in den Gaschromatographen eingespritzt.

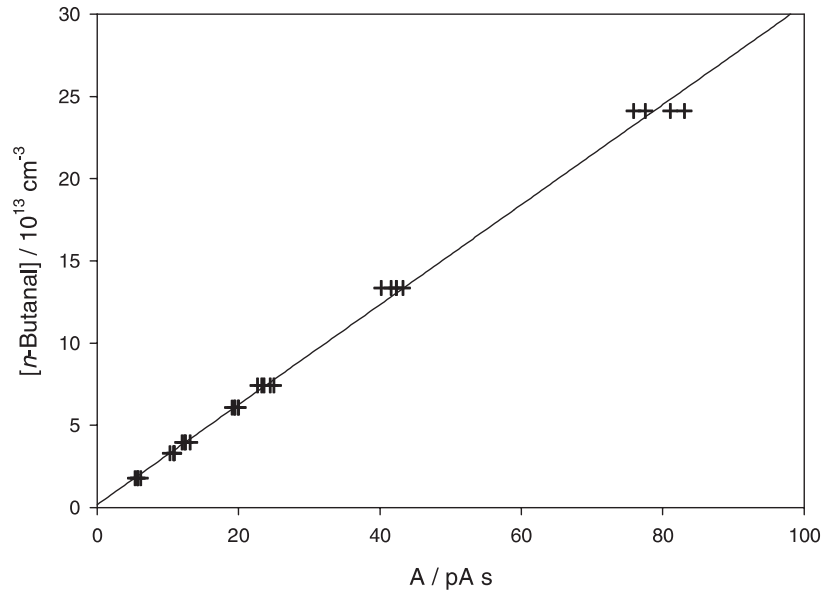


Abbildung 3.2: Integrierte GC-Peakflächen A in Abhängigkeit von der durch Dampfdruckmessung bestimmten Konzentration von n -Butanal bei Kalibriermessungen; $[n\text{-Butanal}] / 10^{13} \text{cm}^{-3} = (0.166 \pm 0.119) + (0.304 \pm 0.003) \times A / (\text{pA s})$

Zur Analyse von n -Butanal wurde die Temperatur der Säule konstant auf 80°C gehalten. Das Signal von n -Butanal erschien bei einer Retentionszeit von $t_{\text{Ret}} = 2.2$ min und war nicht mit Peaks von Reaktanden oder anderen Produkten überlagert. Nach jedem Durchgang wurde für 2 min auf 180°C geheizt, um die Säule zu reinigen.

Zur Analyse von n -Pentanal wurde die Temperatur der Säule mit einer Rate von $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ innerhalb von 20 min von 50°C auf 80°C erhöht. $T = 80^\circ\text{C}$ wurde 5 min gehalten, dann wurde zur Reinigung der Säule mit einer Rate von $10^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 180°C geheizt und 2 min gehalten. Dabei erschien der Peak von n -Pentanal bei einer Retentionszeit von $t_{\text{Ret}} = 4.1$ min. Bei dem verwendeten Temperaturprogramm gab es keine Überlagerung mit Peaks von Reaktanden oder anderen Produkten.

Zunächst wurde in Kalibriermessungen sichergestellt, dass sich die Fläche unter den Peaks proportional zur Konzentration des Aldehyds in der Probe verändert. Dazu wurde die Konzentration an n -Butanal bzw. n -Pentanal in den verwendeten Gasmischungen durch Dampfdruckmessung bestimmt (Abbildungen 3.2 und 3.3).

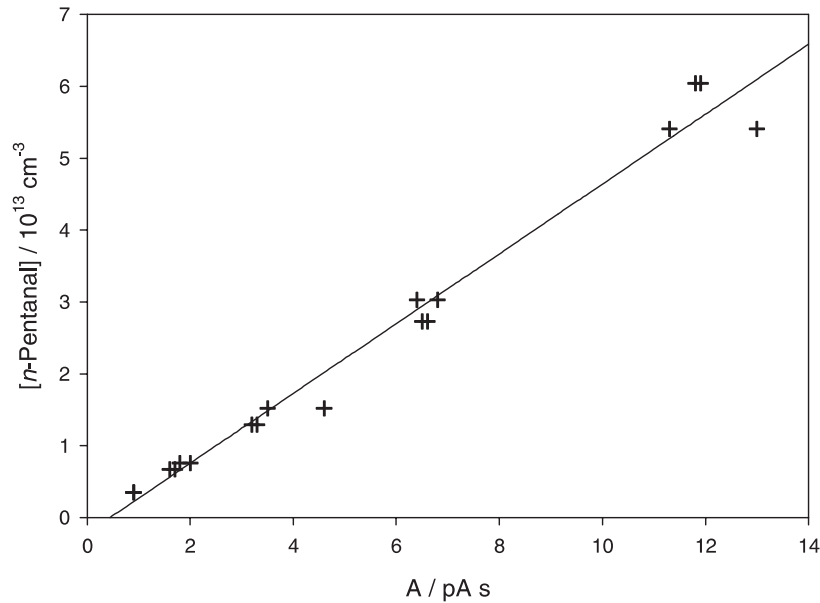


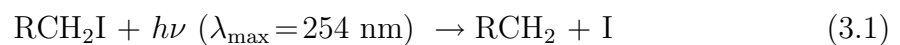
Abbildung 3.3: Integrierte GC-Peakflächen A in Abhängigkeit von der durch Dampfdruckmessung bestimmten Konzentration von n -Pentanal bei Kalibrier-messungen; $[n\text{-Pentanal}] / 10^{13} \text{cm}^{-3} = (-0.217 \pm 0.120) + (0.486 \pm 0.018) \times A / (\text{pA s})$

3.2 Erzeugung von Alkoxyradikalen

3.2.1 Photolyse von Alkyljodid in Gegenwart von O_2 und NO

Bei der Photolyse von Alkyljodid/Stickstoff/Sauerstoff/Stickstoffmonoxid-Gemischen mit UV-Licht (TUV-Leuchtstofflampen, $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) entstehen aus dem Jodid Alkoxyradikale.

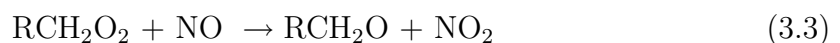
Im ersten Schritt wird die Iod-Kohlenstoffbindung photolytisch gespalten [41]:



So entstandene Alkylradikale reagieren in Gegenwart von Sauerstoff sofort mit O_2 zu Alkylperoxyradikalen weiter,



welche mit anwesendem Stickstoffmonoxid zu Alkoxyradikalen und Stickstoffdioxid reagieren.



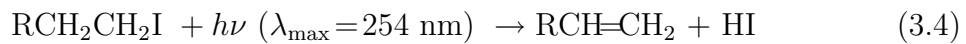
Für die Bildung von Ethoxyradikalen durch Reaktion von Ethylperoxyradikalen mit NO beträgt die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H_r (\text{R}=\text{CH}_3) = -64.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vorteil der Methode ist, dass bei der Photolyse von Alkyljodiden in Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid Alkoxyradikale auf dem gleichen Weg entstehen wie in der Atmosphäre, nämlich durch Reaktion von Alkylperoxyradikalen mit NO, Reaktion (3.3). So gebildete Alkoxyradikale sind direkt mit den beim atmosphärischen Abbau von Kohlenwasserstoffen auftretenden vergleichbar. Werden dabei angeregte Alkoxyradikale RCH_2O^* nachgewiesen, so weist das darauf hin, dass auch beim atmosphärischen Abbau von Kohlenwasserstoffen angeregte Alkoxyradikale entstehen können. Die chemisch aktivierten Radikale RCH_2O^* reagieren so schnell unimolekular weiter, dass sie nicht für die Reaktion mit O_2 zur Verfügung stehen. Sie können daher nur isomerisieren oder zerfallen.

Bildung von Alkenen

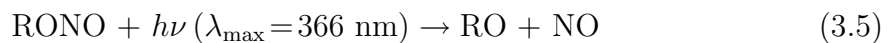
Ein Nachteil der Herstellung von Alkylradikalen durch Photolyse von Alkyljodiden ist, dass neben dem C-I-Bindungsbruch ein zweiter Photolysekanal mit HI-Eliminierung besteht:



Bei der Photolyse von 1-Butyljodid und 1-Pentyljodid liegt der Anteil der Eliminierungsreaktion bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zwischen 5 und 10% ($T=298 \text{ K}$ und $p_{\text{total}}=1000 \text{ mbar}$).

3.2.2 Photolyse von Alkylnitrit

Bei der Photolyse von Alkylnitrit mit TL-Leuchtstofflampen entstehen direkt Alkoxyradikale durch photolytische Spaltung der RO-NO-Bindung:



$$\Delta H_r (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{ ohne } h\nu) = 179.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

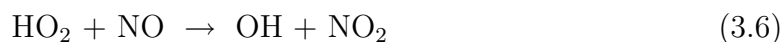
Das primär gebildete Photofragment RO weist überschüssige Energie aus der Photolyse auf [41]. Die Überschussenergie lässt sich über die Differenz der Reaktionsenthalpie

3 Experimenteller Teil

ΔH_r von Reaktion (3.5) (siehe Anhang 7) und der Energie des verwendeten Photolyselichts ($327.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\lambda = 366 \text{ nm}$) abschätzen, welche für die Erzeugung von Ethoxyradikalen durch Photolyse von Ethylnitrit $-148.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt. Damit ist Reaktion (3.5) wesentlich stärker exotherm als die Reaktion $\text{RO}_2 + \text{NO}$, so dass der Bruchteil chemisch aktivierter RO-Radikale möglicherweise wesentlich höher ist als bei Reaktion (2.16) bzw. (3.3), die die Hauptquelle für Alkoxyradikale in der Atmosphäre ist.

3.2.3 Bildung von OH-Radikalen

Bei Erzeugung von Alkoxyradikalen nach den oben genannten Methoden kommt es zur Bildung von OH-Radikalen. Bei Reaktionen von Alkoxyradikalen mit Sauerstoff wie z.B. (2.1), (2.7), (2.40) oder (2.47) werden HO_2 -Radikale gebildet, die bei Anwesenheit von NO als OH-Radikalquelle fungieren:



OH-Radikale können mit sämtlichen anwesenden organischen Verbindungen reagieren (siehe Kapitel 1). Im allgemeinen vergrößern sie einerseits scheinbar den Umsatz durch ihre Reaktion mit dem Alkoxyvorläufer und vermindern andererseits die Ausbeute an Produkten durch deren Abbau.

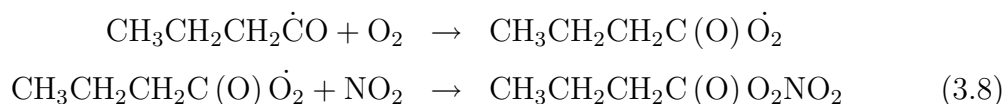
Nebenreaktionen mit OH-Radikalen

Bildung von 1-Butyrylperoxynitrat

Bei Experimenten mit 1-Butoxyradikalen ist 1-Butyrylperoxynitrat ein Folgeprodukt von *n*-Butanal. Es entsteht durch Reaktion des Aldehyds mit OH-Radikalen in Gegenwart von O_2 , NO und NO_2 :



In Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoffdioxid erfolgt Weiterreaktion zu 1-Butyrylperoxynitrat:

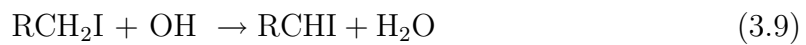


Da 1-Butyrylperoxynitrat ein Folgeprodukt der Reaktion von 1-Butoxyradikalen mit Sauerstoff ist, muss es als Produkt des Sauerstoffkanals berücksichtigt werden.

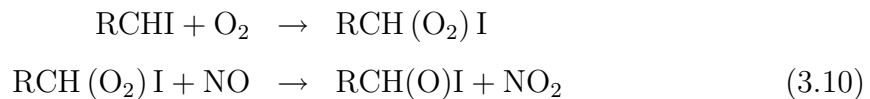
Reaktion mit Alkyljodid

Der OH-Abbau von 1-Butyliodid wurde experimentell untersucht. Dazu wurde ein 1-Butyliodid/Methylnitrit/Luft-Gemisch mit TL-Lampen ($\lambda_{\max}=366$ nm) bestrahlt, Methylnitrit diente als OH-Vorläufersubstanz. Dabei wurde *n*-Butanal als ein Produkt identifiziert.

Der Mechanismus der Aldehydbildung verläuft über 1,1-Iodalkoxyradikale [36, 42]. Im ersten Schritt abstrahiert das Hydroxylradikal einen α -Wasserstoff:



In Anwesenheit von O_2 und NO kommt es zur Bildung von 1,1-Iodalkoxyradikalen:



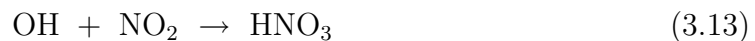
Durch Abspaltung von atomarem Iod bildet sich der Aldehyd:



Im Fall von 1-Butyliodid bildet sich auf diesem Weg *n*-Butanal, bei 1-Pentyliodid analog *n*-Pentanal. Der zusätzliche Beitrag durch die Reaktion von Alkyljodid mit OH vergrößert fälschlicherweise die Aldehydausbeute, die als Maß für den Sauerstoffkanal der Alkoxyradikale dienen soll.

Reaktion mit Stickoxiden

Auch die Stickoxide NO und NO_2 reagieren mit OH-Radikalen unter Bildung von Salpetriger Säure (HONO) und Salpetersäure (HNO_3):



HONO und HNO_3 lassen sich im Produktgemisch nachweisen. Sie haben jedoch keinen störenden Einfluss auf die Auswertung der Experimente.

Minimierung des OH-Einflusses

Durch Einsatz einer OH-Fänger-Substanz lässt sich der Einfluss der OH-Radikale stark vermindern. Zu diesem Zweck wird zu dem Alkoxyradikalvorläufer eine weitere Komponente, z.B. ein Kohlenwasserstoff, in so großem Überschuss zugegeben, dass sichergestellt wird, dass eventuell auftretende OH-Radikale hauptsächlich mit dem OH-Fänger reagieren. Vor dem Einsatz sollte geprüft werden, ob die Analytik durch den OH-Fänger beeinträchtigt wird. So soll es keine Überlagerung von zur Auswertung wichtigen IR-Absorptionsbanden bzw. von GC-Signalen geben.

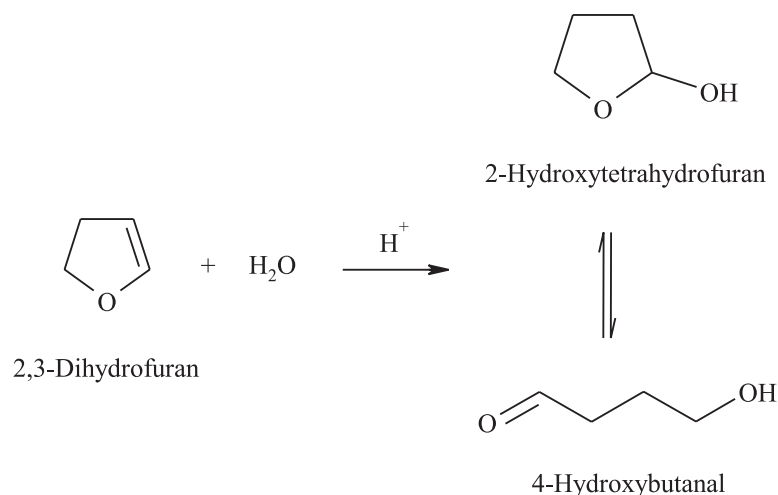
3.3 Synthesen

Zur quantitativen Bestimmung der Produktausbeuten durch Infrarotspektrometrie benötigt man Referenzspektren von der möglichst reinen Substanz bei bekannter Konzentration. Da nicht alle interessierenden Substanzen kommerziell erhältlich sind, ist es notwendig, diese selbst herzustellen. Für die vorliegende Arbeit ist die Darstellung der als Isomerisierungsprodukte erwarteten 4-Hydroxyaldehyde von besonderem Interesse.

3.3.1 Versuche zur Synthese von 4-Hydroxybutanal / Synthese von 2-Hydroxytetrahydrofuran

4-Hydroxybutanal ist das erwartete Hauptprodukt der Isomerisierungsreaktion von 1-Butoxyradikalen. Seiner Synthese kommt somit eine wichtige Rolle zu. In dieser Arbeit wurden mehrere Synthesewege beschritten; neben konventionellen Herstellungswegen in kondensierter Phase wurden auch *in situ*-Verfahren in der Gasphase durchgeführt.

Saure Hydrolyse von 2,3-Dihydrofuran (kondensierte Phase)



Gemäß Paul *et al.* [43] lässt sich 4-Hydroxybutanal durch saure Hydrolyse von 2,3-Dihydrofuran darstellen. Beim Nachvollziehen der Synthesevorschrift gelang es nicht, das offenkettige Tautomer herzustellen. In monomerer Form ließ sich nur das 5-Ring-

3 Experimenteller Teil

Halbacetal 2-Hydroxytetrahydrofuran aus dem Produktgemisch isolieren. Dies gelang durch fraktionierte Destillation des Rohproduktgemisches (Sdp. $\approx 30^\circ\text{C}/0.7$ mbar) und anschließende Flüssig-Säulenchromatographie mit einer 1:1-Mischung aus Essigsäureethylester und tiefsiedendem Petrolether über Kieselgel (KG 60).

Die Charakterisierung des Produkts erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -Kernresonanz-Spektren. Der Vergleich mit Daten aus der Literatur [44] ergibt eine gute Übereinstimmung und bestätigt das Vorliegen der cyclischen Form.

Moleküldaten aus dieser Arbeit:

^1H -NMR (CDCl_3) δ/ppm

1.80-2.02 (4H, m, CH_2); 3.66-3.82 (2H, m, CH_2); 5.07 (1H, s, OH); 5.41 (1H, m, CH)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ/ppm

23.5; 32.2; 66.9; 98.1

Außer 2-Hydroxytetrahydrofuran wurden in den verschiedenen Fraktionen aus der fraktionierten Destillation und der Säulenchromatographie noch zwei weitere Komponenten über GC-Analysen der Lösungen gefunden und anhand ihrer IR-Spektren identifiziert, siehe Abbildung 3.4. Es fanden sich zwei unterschiedliche Dimere; das eine entstand durch Kondensation von zwei 2-Hydroxytetrahydrofuranringen („Ring-Ring-Dimer“) und das andere durch Kondensation eines Rings mit einem offenkettigen 4-Hydroxybutanalmolekül („Ring-Kette-Dimer“). Ersteres weist im IR-Spektrum weder eine OH- noch eine Carbonylbande auf, das zweite hat wohl eine Carbonylbande, aber keine OH-Bande. Das Auftreten solcher Dimere bei der Synthese von 2-Hydroxytetrahydrofuran wurde schon früher beobachtet [43].

Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden mit dem monomeren Syntheseprodukt Gasphasen-IR-Spektren von 2-Hydroxytetrahydrofuran aufgenommen. Mittels Dampfdruckmessungen wurden daraus IR-Absorptionskoeffizienten $\sigma_e = [\ln(I_0/I) / c \cdot d]$ bestimmt (siehe Abbildungen 3.5 und 3.6). Die verdampfte Probe enthielt noch ca. 20% Lösungsmittel Ethylacetat, was durch spektrale Subtraktion eines Referenzspektrums korrigiert werden konnte.

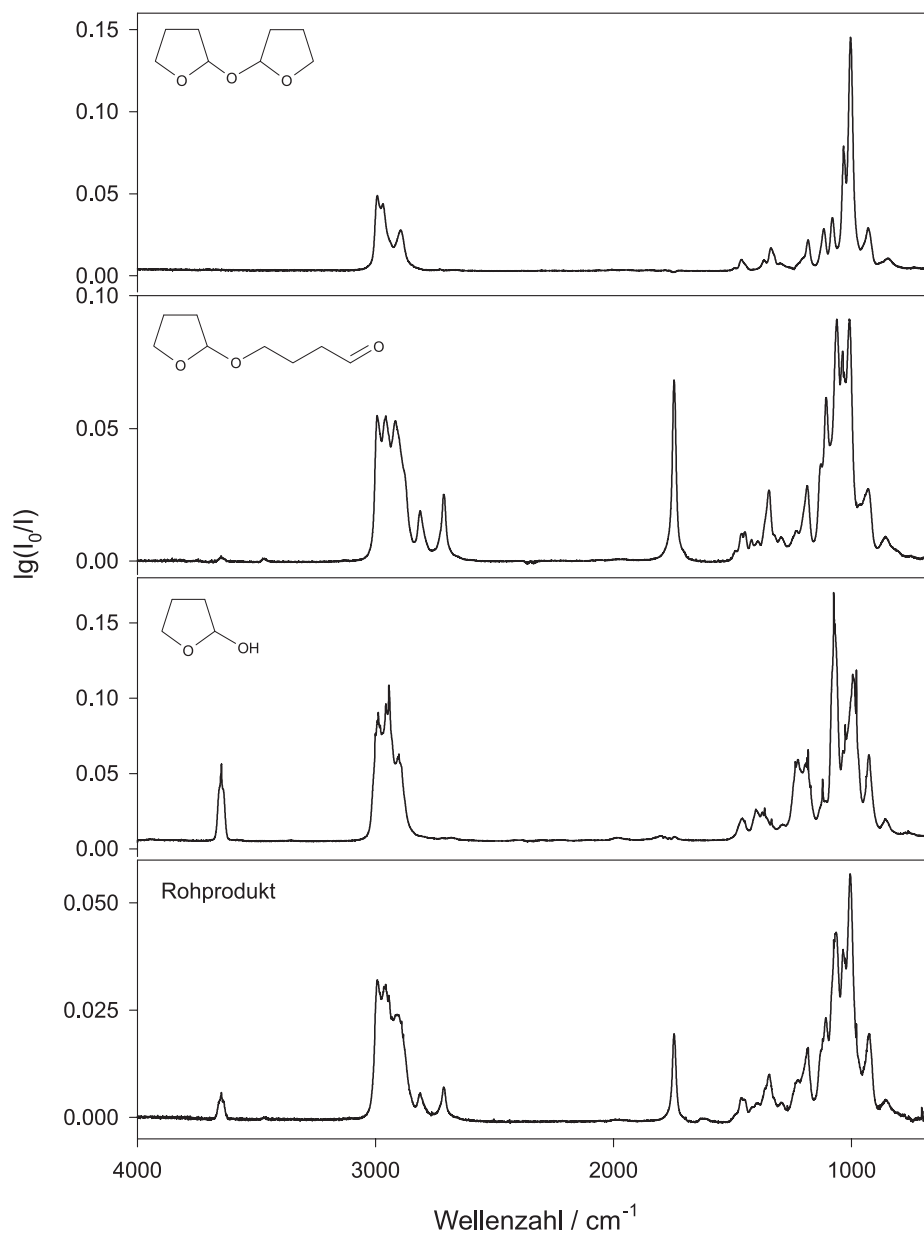


Abbildung 3.4: Synthese von 2-Hydroxy-THF — Gasphasen-IR-Spektren des Rohproduktgemischs der Hydrolyse von 2,3-Dihydrofuran (unten) und der daraus isolierten Komponenten; 2.v.u.: 2-Hydroxytetrahydrofuran; 3.v.u.: „Ring-Kette-Dimer“; oben: „Ring-Ring-Dimer“)

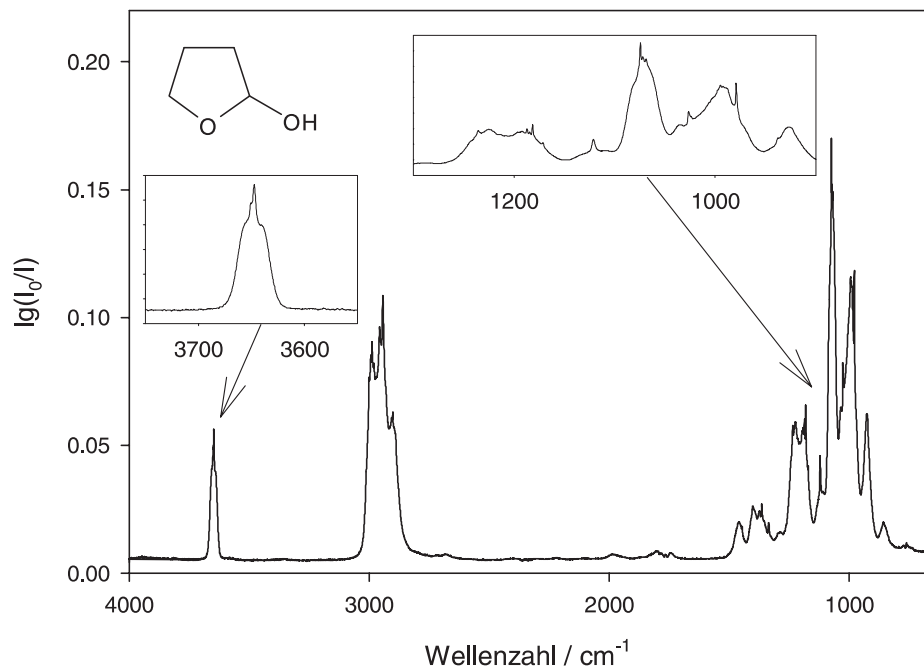


Abbildung 3.5: Synthese von 2-Hydroxy-THF — IR-Referenzspektrum von 2-Hydroxytetrahydrofuran, hergestellt durch saure Hydrolyse von 2,3-Dihydrofuran, $c = 2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (298 K, 1 bar N_2 , spektrale Auflösung 1 cm^{-1})

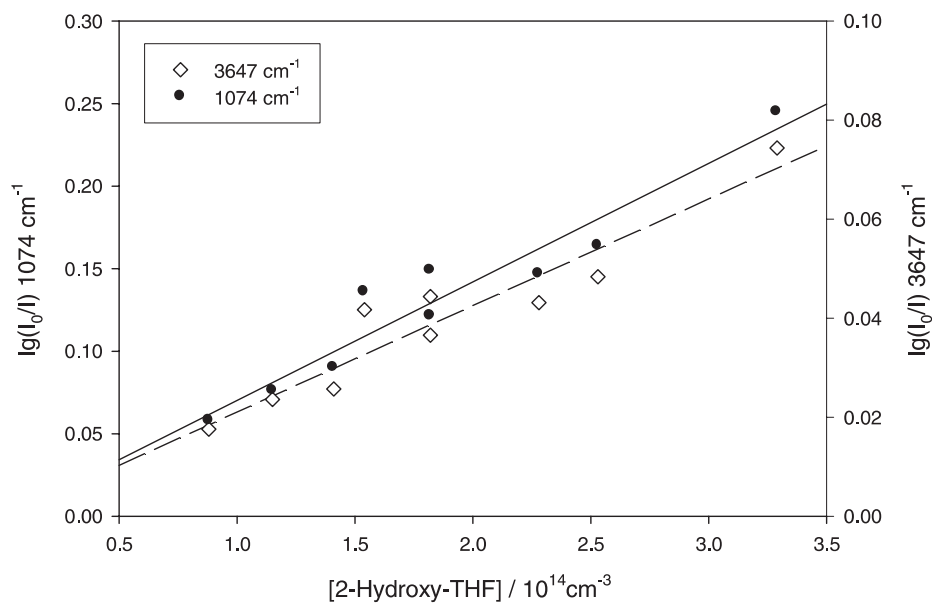


Abbildung 3.6: Synthese von 2-Hydroxy-THF — Absorption der charakteristischen Banden von 2-Hydroxytetrahydrofuran bei $\tilde{\nu}=3647 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1074 cm^{-1} als Funktion der Konzentration; IR-Absorptionskoeffizienten $\sigma_e(3647 \text{ cm}^{-1}) = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ und $\sigma_e(1074 \text{ cm}^{-1}) = (5.4 \pm 0.5) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$

3 Experimenteller Teil

2-Hydroxy-THF liegt auch in der Gasphase als cyclisches Tautomer vor. Dafür spricht zuallererst das Fehlen einer intensiven Carbonylbande, die bei Aldehyden bei ca. 1750 cm^{-1} liegt. Die zu 2-Hydroxy-THF isomere Verbindung 3-Hydroxy-THF, die nicht in ein offenkettiges Isomeres überführbar ist, hat ein sehr ähnliches IR-Spektrum (Abbildung 3.7). Charakteristisch für die cyclischen Isomere sind die intensiven Banden im Fingerprint-Bereich bei beiden Spektren. Bei Vorliegen von 4-Hydroxybutanal als offenkettiger Hydroxyaldehyd erwartet man, dass die OH-Bande im Bereich der OH-Banden primärer Alkohole (ca. 3670 cm^{-1}) liegt. Das scharfe Maximum der OH-Bande des Syntheseprodukts ist dagegen um 23 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Abbildung 3.8).

Unterstützt werden die vorangegangenen Argumente für das Vorliegen der Ringform in der Gasphase durch die gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem berechneten IR-Spektrum von 2-Hydroxy-THF (Abbildung 3.9).

Weiterhin ergaben sich auch keine Hinweise darauf, dass 2-Hydroxy-THF in der Gasphase im Gleichgewicht mit seinem offenkettigen Tautomer vorliegt. IR-Spektren von verdampftem 2-Hydroxy-THF in N_2 (1 bar), die innerhalb 3–4 h hinweg aufgenommen wurden, zeigten keine Anzeichen einer Umwandlung in 4-Hydroxybutanal. Eine solche Umwandlung hätte man an einer zunehmenden Carbonylbande bei etwa 1750 cm^{-1} feststellen können.

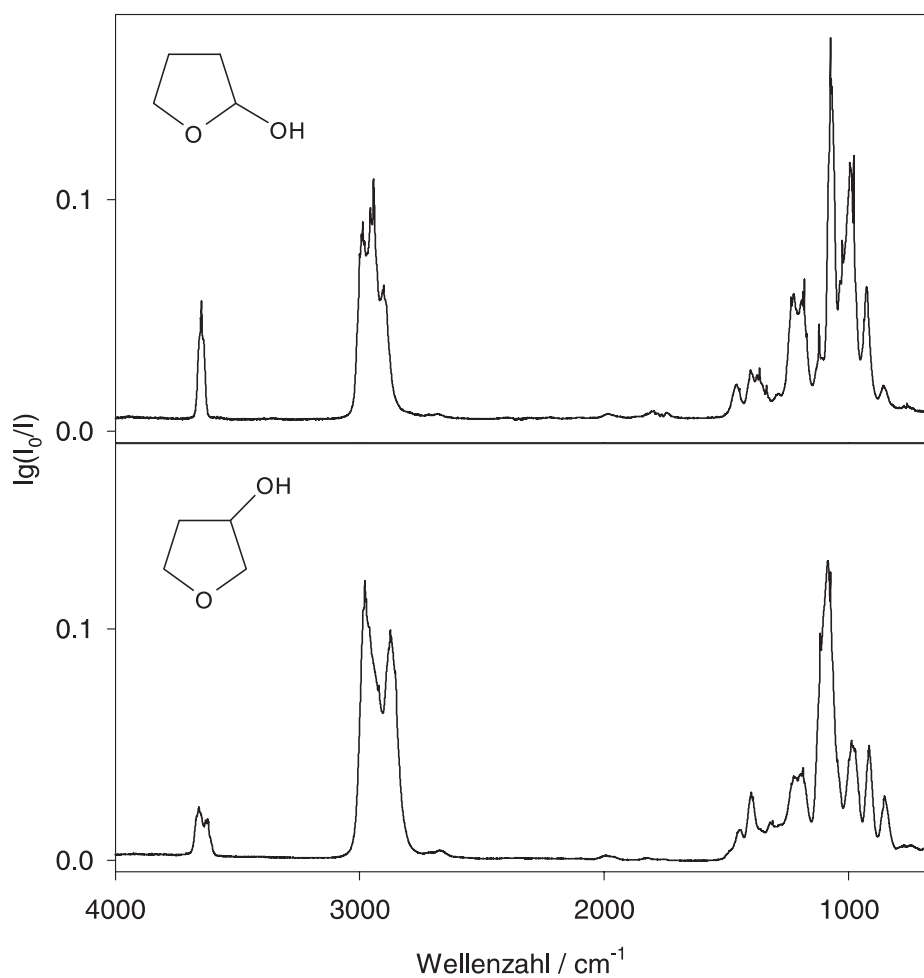


Abbildung 3.7: Synthese von 2-Hydroxy-THF — FT-IR-Spektrum von 3-Hydroxytetrahydrofuran (Aldrich, 99%) (unten) im Vergleich mit dem Spektrum von synthetisiertem 2-Hydroxytetrahydrofuran (oben)

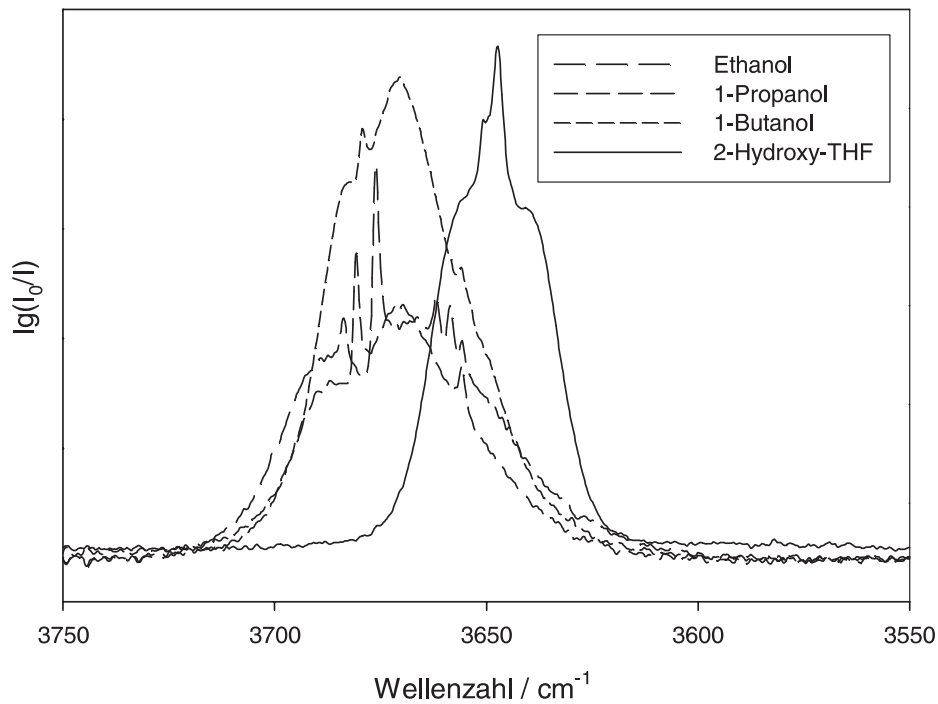


Abbildung 3.8: Synthese von 2-Hydroxy-THF — OH-Banden von einfachen primären Alkoholen im Vergleich mit der OH-Bande von synthetisiertem 2-Hydroxy-tetrahydrofuran

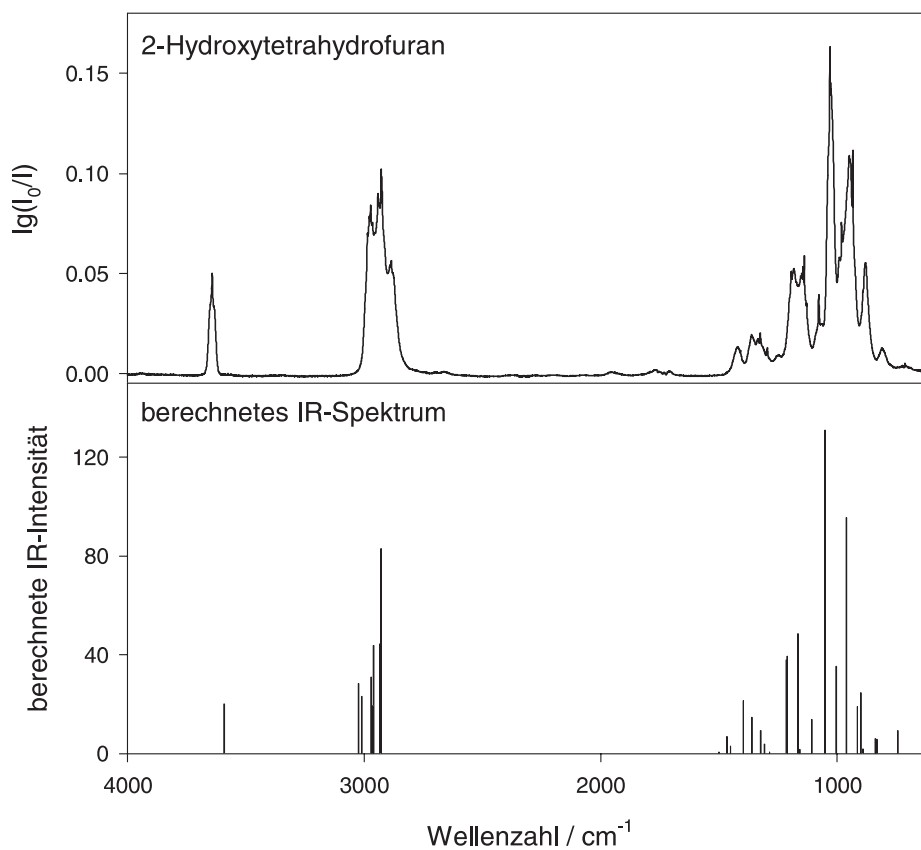
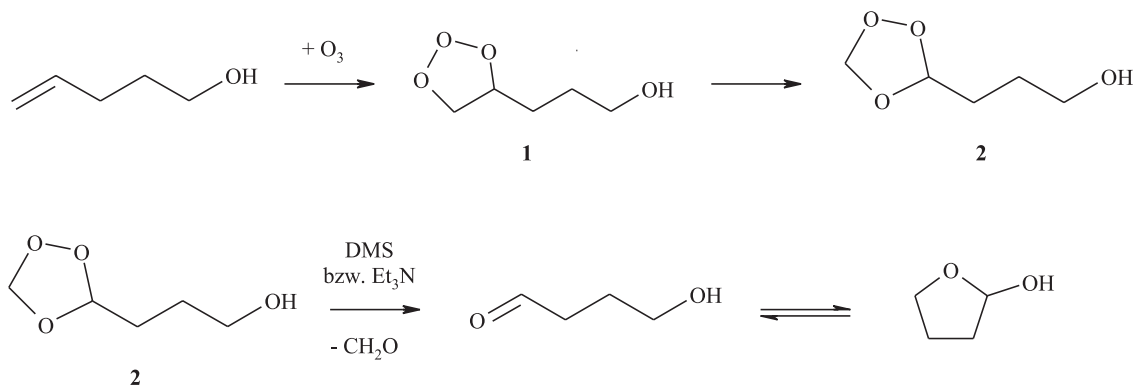


Abbildung 3.9: Synthese von 2-Hydroxy-THF — FT-IR-Spektrum von synthetisiertem 2-Hydroxytetrahydrofuran und berechnete IR-Banden (harmonische Frequenzen mittels B3LYP/G-31GC(d), GAUSSIAN98 [45])

Ozonolyse von 4-Penten-1-ol in kondensierter Phase

Umsetzung von 4-Penten-1-ol mit Ozon sollte nach den mechanistischen Vorstellungen über die Ozonolyse von Alkenen [46–48] nach reduktiver Aufarbeitung des Primärozonids **1** zu den Produkten 4-Hydroxybutanal und Formaldehyd führen [49, 50]:

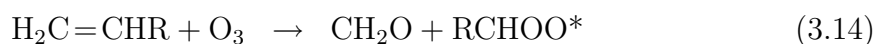


Bei der Durchführung der Ozonolyse mit Dimethylsulfid (DMS) als Reduktionsmittel [49] wurde das Sekundärozonid **2** nur unvollständig gespalten. Die Verwendung von Triethylamin (Et_3N) zur Ozonidspaltung [50] führte hier zu einem besseren Ergebnis. Als isoliertes Produkt in der flüssigen Phase findet man wiederum nicht 4-Hydroxybutanal, sondern sein cyclisches Halbacetal 2-Hydroxytetrahydrofuran, das durch Kernresonanzspektren und IR-Spektren identifiziert wurde.

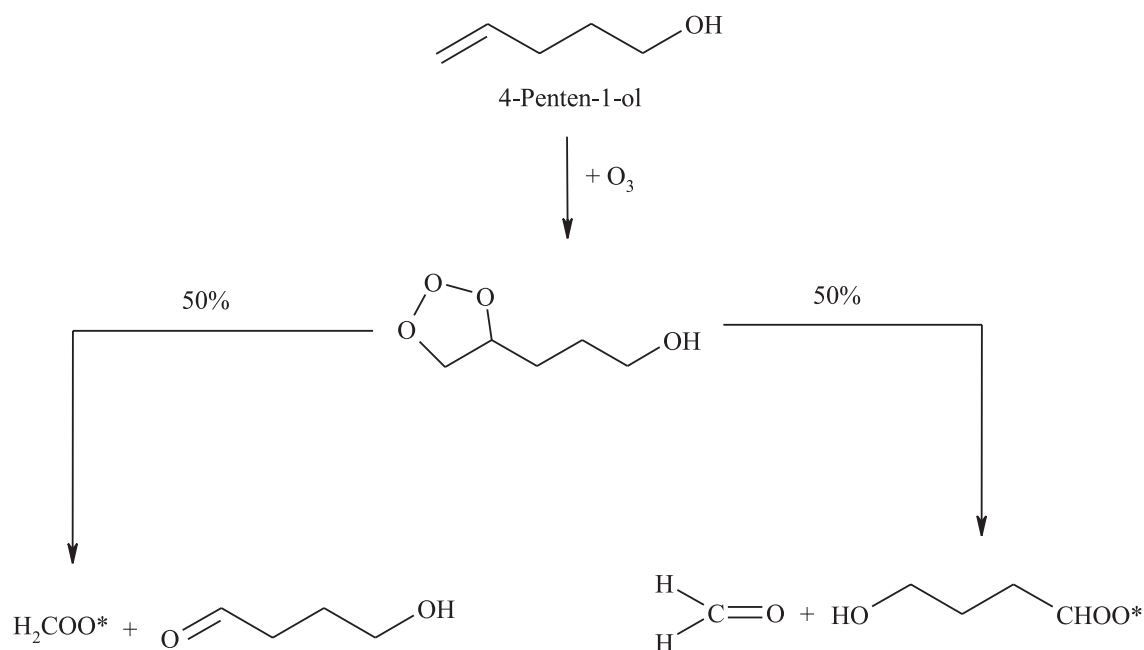
Ozonolyse von 4-Penten-1-ol in der Gasphase

Auch in der Gasphase führt die Reaktion von ungesättigten Verbindungen mit Ozon zur Spaltung an der Position der Doppelbindung [48]. Der Mechanismus verläuft über radikalische Zwischenstufen. Als Produkte entstehen Aldehyde. Aus dem Primärozonid entsteht jeweils ein Aldehyd und ein Criegee-Biradikal. Im Gegensatz zur kondensierten Phase kommt es hier nicht zur Ausbildung des Sekundärozonids **2**. Die Bruchstücke des Primärozonids **1**, Criegee-Biradikale und Aldehyde, entfernen sich zu schnell voneinander, als dass sie rekombinieren könnten.

Alkene mit endständiger Doppelbindung werden durch Ozonolyse jeweils ungefähr zur Hälfte in Formaldehyd und ein Criegee-Biradikal RCHOO^* und zur Hälfte in den Aldehyd RCHO und das C1-Criegee-Biradikal H_2COO^* gespalten [51]:



Als Produkte der Ozonolyse von 4-Penten-1-ol erwartet man daher zu ungefähr gleichen Anteilen Formaldehyd und 4-Hydroxybutanal:



Im IR-Spektrum des Produktgemischs findet man wieder die charakteristischen Banden von 2-Hydroxytetrahydrofuran und keinen Hinweis auf den offenkettigen Aldehyd (siehe Abbildung 3.10).

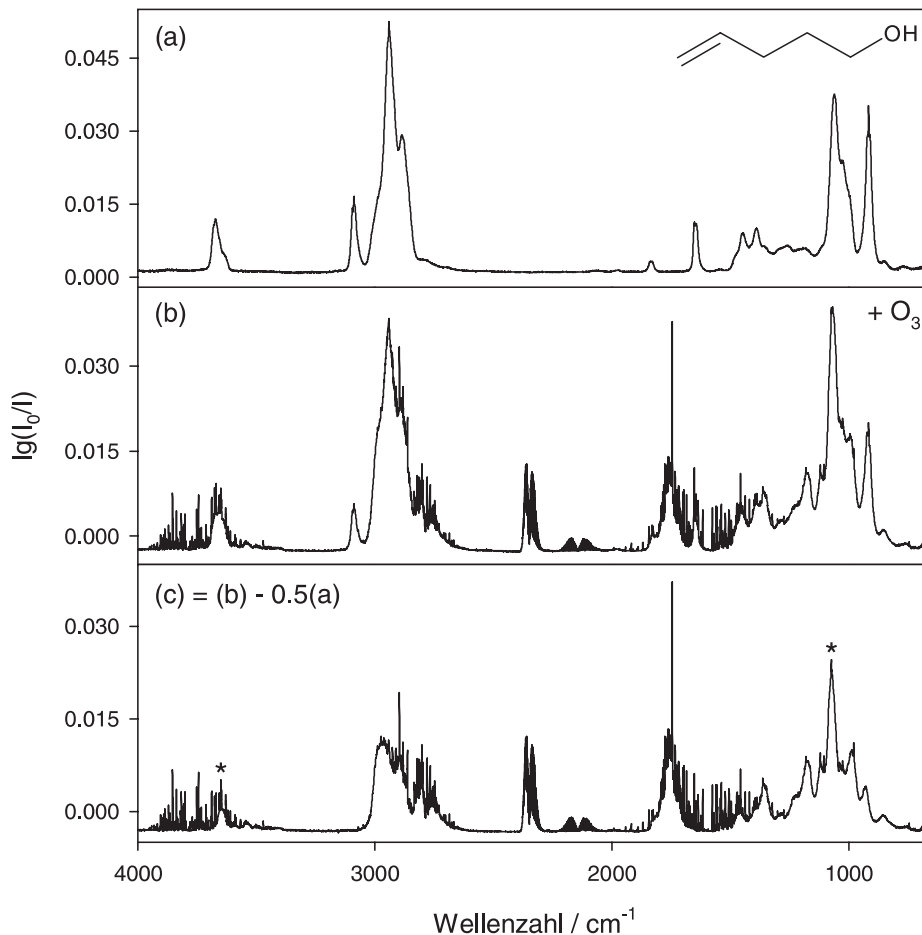
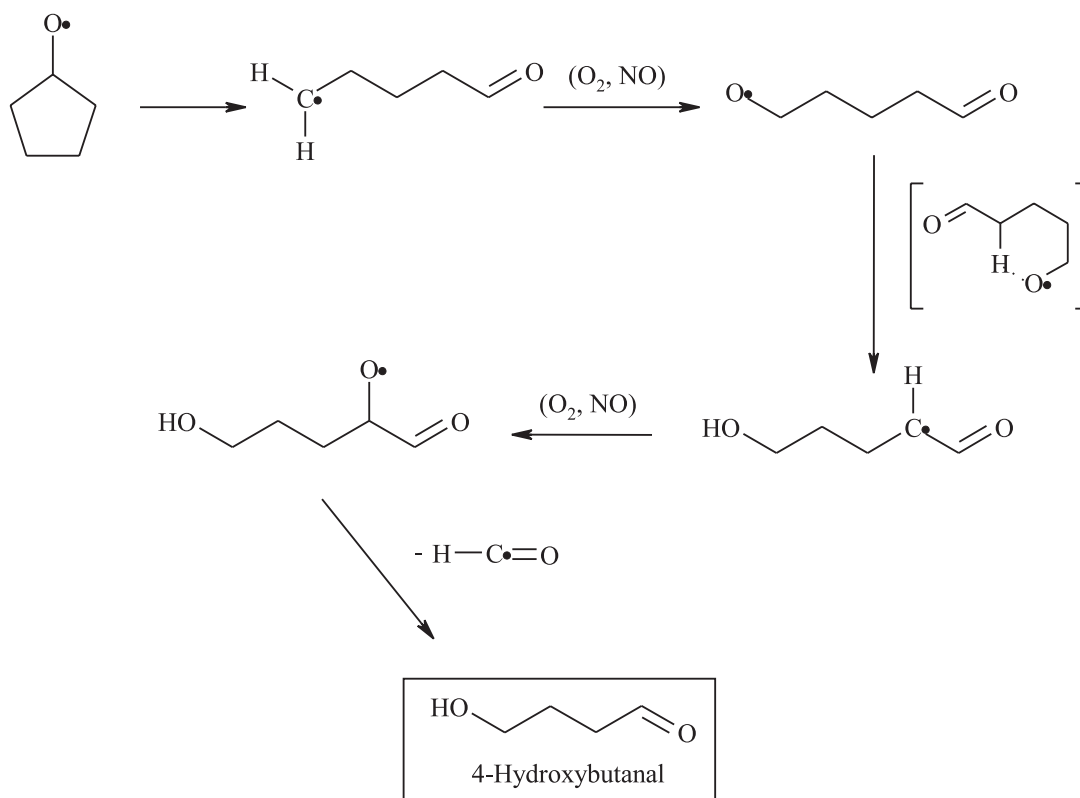


Abbildung 3.10: Synthese von 2-Hydroxy-THF — Gasphasenozonolyse von 4-Penten-1-ol; (a) IR-Spektrum von Pentenol vor der Reaktion, (b) Spektrum des Produktgemischs nach 3000 s Reaktionszeit (Umsatz 50%), (c) Differenzspektrum durch Abziehen der C=C-Bande, $(c) = (b) - 0.5 \times (a)$; mit * versehene Banden gehören zu 2-Hydroxytetrahydrofuran

Darstellung von 2-Hydroxytetrahydrofuran aus Cyclopentoxyradikalen (Gasphase)

Orlando *et al.* beschreiben die Bildung von 4-Hydroxybutanal aus Cyclopentoxyradikalen in der Gasphase nach folgendem Mechanismus [52]:



Cox *et al.* benutzten diese Reaktion, um *in situ* 4-Hydroxybutanal herzustellen und ordneten die IR-Banden bei 1074 und 979 cm^{-1} dem offenkettigen Aldehyd zu [26]. Diese Banden gehören jedoch zu dem cyclischen Tautomer. Beim Nachvollziehen des Experiments durch Photolyse eines Cyclopentan/ Cl_2 / NO / N_2 / O_2 -Gemischs wurde auch hier 2-Hydroxy-THF als Produkt gefunden und nicht der offenkettige Aldehyd (siehe IR-Spektren in Abbildung 3.11).

Alle Versuche 4-Hydroxybutanal herzustellen, auch die *in-situ*-Verfahren in der Gasphase, führten zu seinem cyclischen Halbacetal 2-Hydroxytetrahydrofuran. Der Mechanismus der Bildung der Ringform in der Gasphase ist allerdings noch ungeklärt.

Denkbar ist, dass die Umwandlung des offenkettigen Tautomers nicht in der Gasphase, sondern an Oberflächen stattfindet. Möglicherweise spielt die Reaktorwand da-

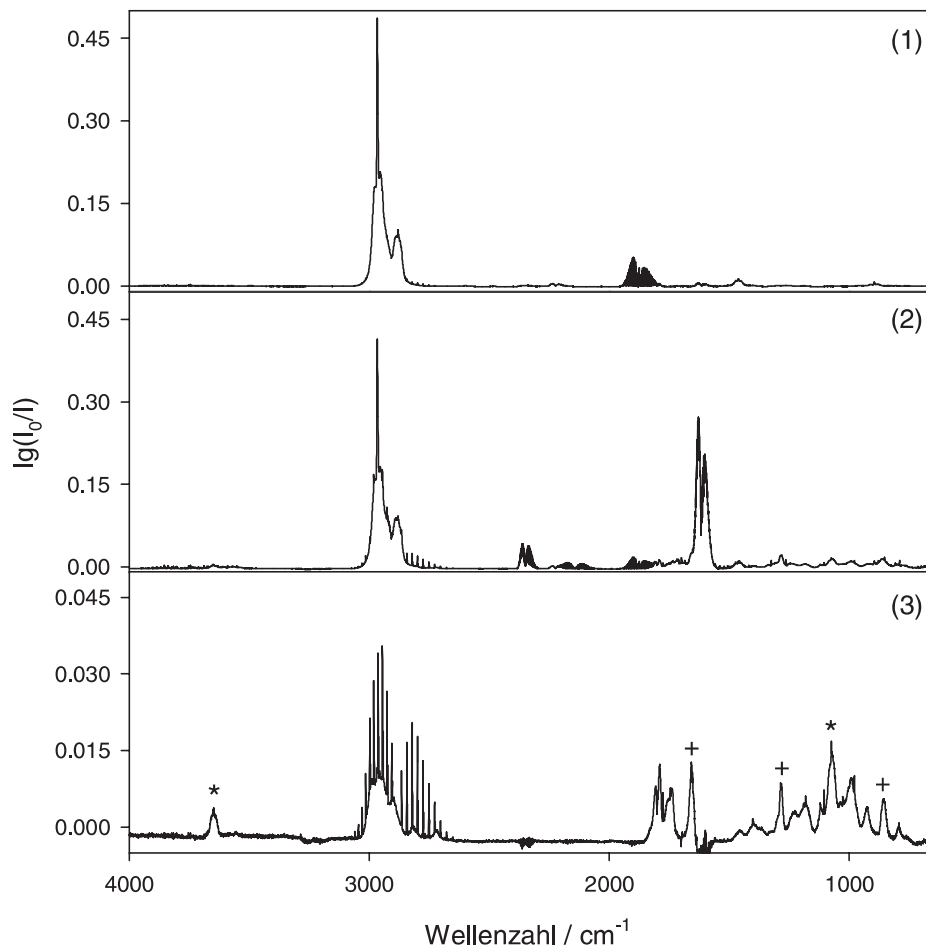
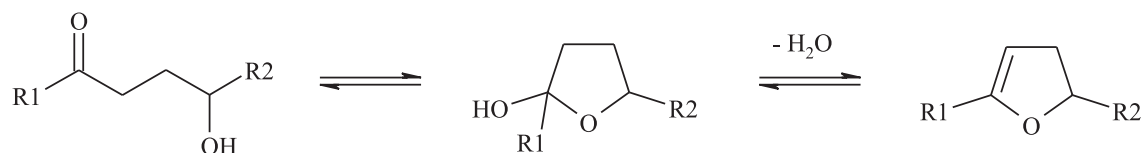


Abbildung 3.11: Synthese von 2-Hydroxy-THF — Photolyse eines Cyclopentan/ $\text{Cl}_2/\text{NO}/\text{N}_2/\text{O}_2$ -Gemischs (298 K, 1 bar); (1) IR-Spektrum vor Photolyse; (2) Produktspektrum nach 1 Minute Photolyse; (3) Produktspektrum nach spektraler Subtraktion von Reaktanden und bekannten Nebenprodukten (Cyclopentan, NO, NO_2 , HNO_3 , HONO, H_2O , CO_2 , CO, 1-Butylnitrat); mit * versehen sind Banden von 2-Hydroxy-THF bei ca. 3650 und 1074 cm^{-1} ; durch + markierte Banden können unbekanntes Alkylnitrat zugeordnet werden

bei eine Rolle. Darauf adsorbiertes Wasser oder die Silanol-Gruppen der Quarz-Wand könnten die Umwandlung beschleunigen. In der Literatur belegt ist, dass die Oberfläche von amorphem Siliziumdioxid die Gasphasenumwandlung von der Kette zum Ring beschleunigt. Leite *et al.* [53] beobachteten, dass die Umwandlung von 1,4-Butandiol zu 2,3-Dihydrofuran in der Gasphase durch einen bifunktionellen SiO_2 -Co-Katalysator katalysiert wird. Sie erklärten dies durch einen Reaktionsmechanismus, bei dem 4-Hydroxybutanal als Zwischenstufe auftritt, bevor es cyclisiert und Wasser abspaltet. Die entscheidenden Schritte der Ringbildung finden ihrem Mechanismus zufolge an der SiO_2 -Oberfläche statt.

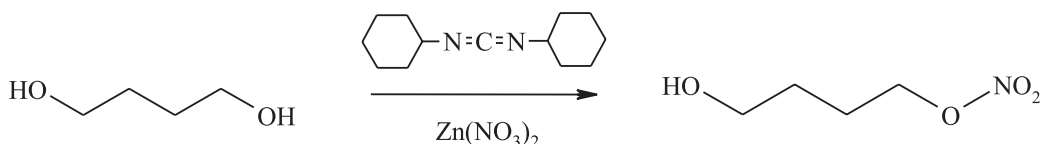
Atkinson *et al.* beobachteten, dass sich gasförmige C_5 - C_8 -1,4-Hydroxycarbonyle in Dihydrofuranverbindungen umwandeln und erklärten dies dadurch, dass die cyclischen Halbacetale als Zwischenstufen auftreten, aus denen unter Abspaltung von H_2O die ungesättigten Dihydrofurane entstehen [54, 55]:



Dabei stellten sie eine Abhängigkeit des Umwandlungsgrads vom Wassergehalt im Inertgas fest: Bei niedrigerer Feuchtigkeit wurde ein höherer Anteil des 1,4-Hydroxycarbonyls in Dihydrofuran umgewandelt. Der Wassergehalt kann bei der Umwandlungsreaktion auf jeden Fall den letzten Schritt beeinflussen, bei dem aus dem Tetrahydrofuranol H_2O abgespalten wird. Der Mechanismus des ersten Schrittes der Umwandlung, die Zyklisierung der offenkettigen Hydroxycarbonyle, wird jedoch auch in diesen Arbeiten von Atkinson *et al.* offengelassen.

3.3.2 Synthese von 4-Hydroxybutylnitrat

Das 4-Hydroxybutylradikal kann in Anwesenheit von O_2 und NO zu 4-Hydroxybutylnitrat reagieren, siehe Reaktion (2.13), das damit ein Produkt des Isomerisierungskanals ist. Die zur Erstellung von Referenz-IR-Spektren benötigte Probe wurde durch Umsetzung von 1,4-Butandiol mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Zinknitrat hergestellt [56]:



Identifizierung des Produkts erfolgte durch Kernresonanzspektren. Vergleich mit bekannten Daten aus der Literatur ergibt gute Übereinstimmung [56]. Das Maximum der OH-Bande des IR-Spektrums von 4-Hydroxybutylnitrat liegt bei ca. 3676 cm^{-1} (siehe Abbildung 3.12).

Moleküldaten für 4-Hydroxybutylnitrat aus dieser Arbeit:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

3.68 t, CH_2OH ; 1.69 m, CH_2 ; 1.82 m, CH_2 ; 4.49 m, CH_2ONO_2

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

61.96 CH_2OH ; 23.44 CH_2 ; 28.63 CH_2 ; 73.17 CH_2ONO_2

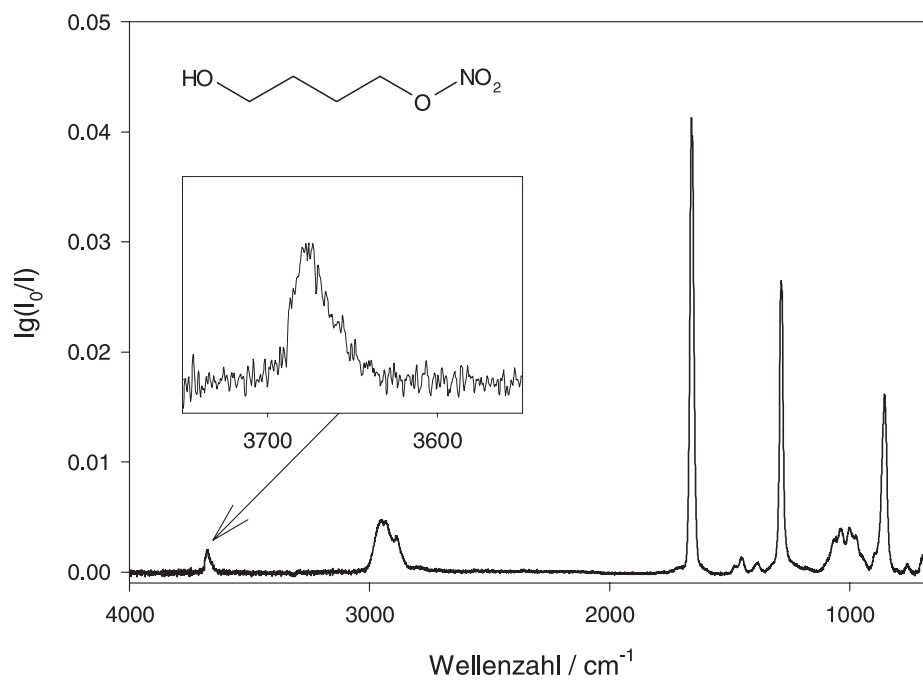


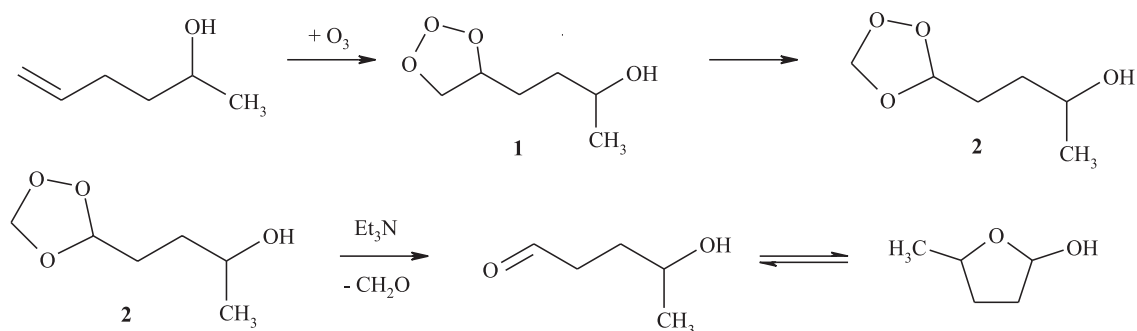
Abbildung 3.12: Synthese von 4-Hydroxybutylnitrat — FT-IR-Spektrum von synthetisiertem 4-Hydroxybutylnitrat; $c = 0.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (298 K, 1000 mbar N_2 , spektrale Auflösung 1 cm^{-1})

3.3.3 Versuche zur Synthese von 4-Hydroxypentanal/ Synthese von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran

Ozonolyse von 5-Hexen-2-ol in der flüssigen Phase

4-Hydroxypentanal sollte sich analog der Herstellung von 4-Hydroxybutanal bzw. 2-Hydroxy-THF durch die Ozonolyse von 4-Penten-1-ol (Kapitel 3.3.1) in der Reaktion des entsprechenden Alkenols mit Ozon bilden, sowohl in kondensierter Phase nach Reduktion des Primärozonids als auch in der Gasphase. Das hierzu benötigte 5-Hexen-2-ol wird durch Reduktion von 5-Hexen-2-on mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt [57].

Bei der Darstellung in flüssiger Phase wird das Primärozonid der Ozonolyse von 5-Hexen-2-ol mit Triethylamin aufgearbeitet:



Das IR-Spektrum des Hauptprodukts der Ozonolyse von Hexenol (Abbildung 3.13) hat große Ähnlichkeit mit dem von 2-Hydroxytetrahydrofuran (Abbildung 3.5). So treten auch hier eine charakteristische OH-Bande (3650 cm^{-1}) und eine intensive C-OH-Bande (1080 cm^{-1}) auf. Weitere Charakterisierung durch Kernresonanzspektren und die gute Übereinstimmung beim Vergleich mit Literaturdaten [58, 59] bestätigt die Vermutung, dass 4-Hydroxypentanal hier ebenfalls in Form seines cyclischen Halbacetals, 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, auftritt. Zwei anomere Formen des Furanols sind der Grund für die nahe beieinander liegenden Doppelsignale in den NMR-Spektren.

Moleküldaten für 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran aus dieser Arbeit:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

1.22 d, CH_3 bzw. 1.35 d, CH_3 ; 1.69–2.21 m, 3-H, 4-H; 3.74 m, OH; 4.13 m, 5-H bzw. 4.35 sext, 5-H; 5.45 m, 2-H bzw. 5.55 m, 2-H;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

98.61 bzw. 98.67 C2; 74.4 bzw. 76.8 C5; 34.5 33.4 31.2 30.9 C3, C4; 22.96 CH_3

2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran ließ sich durch Flüssigphasenchromatographie nicht vollständig von den Nebenprodukten γ -Valerolacton und dimeren Kondensationsprodukten isolieren. Es handelt sich dabei um ähnliche Dimere, wie sie schon bei der Synthese von 2-Hydroxy-THF aufgetreten sind (siehe IR-Spektren in Abbildung 3.15). Die flüssige Fraktion mit dem höchsten Produktgehalt enthielt laut GC-Analyse noch zu 26% das Lacton, welches sich bildet, wenn das Sekundärozonid **2** bei der Aufarbeitung teilweise oxidiert wird. Durch spektrale Subtraktion von γ -Valerolacton (Aldrich, 99%) gelang es, IR-Referenzspektren von 2-Hydroxy-5-methyl-THF zu erstellen und IR-Absorptionskoeffizienten für 2-Hydroxy-5-methyl-THF zu bestimmen (Abbildungen 3.13 und 3.14).

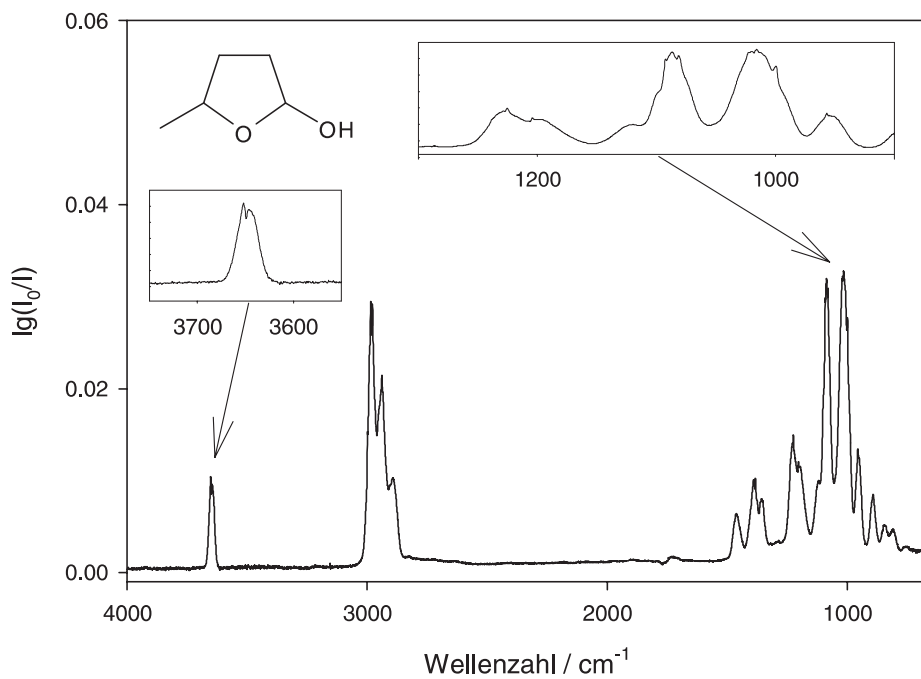


Abbildung 3.13: Synthese von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran — IR-Referenzspektrum von synthetisiertem gasförmigem 2-Hydroxy-5-methyl-THF, hergestellt durch Ozonolyse von 5-Hexen-2-ol in der flüssigen Phase, $c = 4.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (298 K, 1 bar N_2 , spektrale Auflösung 1 cm^{-1})

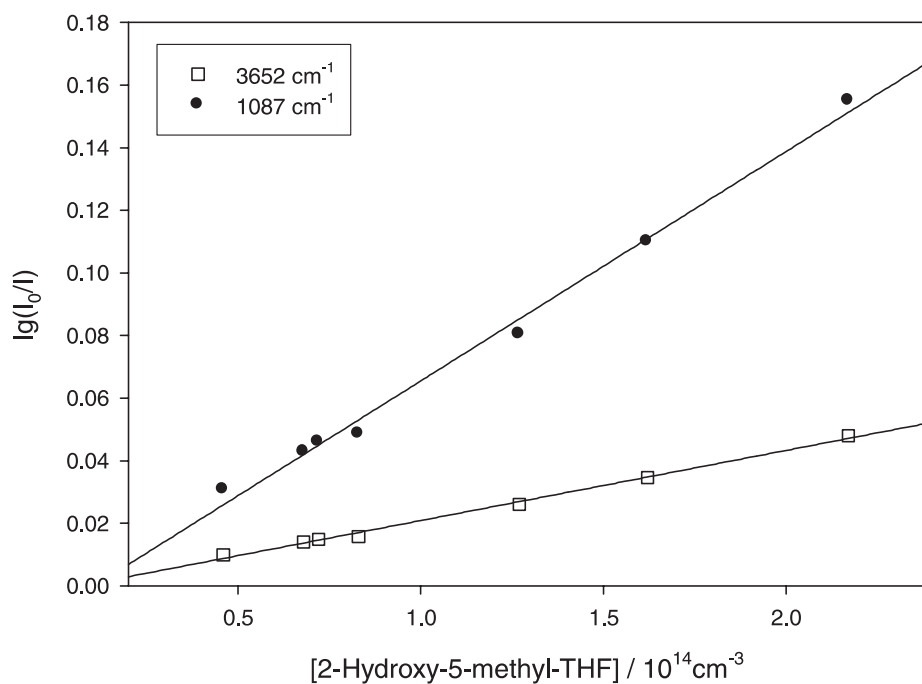


Abbildung 3.14: Synthese von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran — Dekadische Absorption von 2-Hydroxy-5-methylTHF im IR aufgetragen gegen die Konzentration; IR-Absorptionskoeffizienten des Maximums der OH-Bande $\sigma_e(3652 \text{ cm}^{-1}) = (1.7 \pm 0.1) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ und der intensiven C-OH-Schwingung $\sigma_e(1087 \text{ cm}^{-1}) = (5.2 \pm 0.2) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$

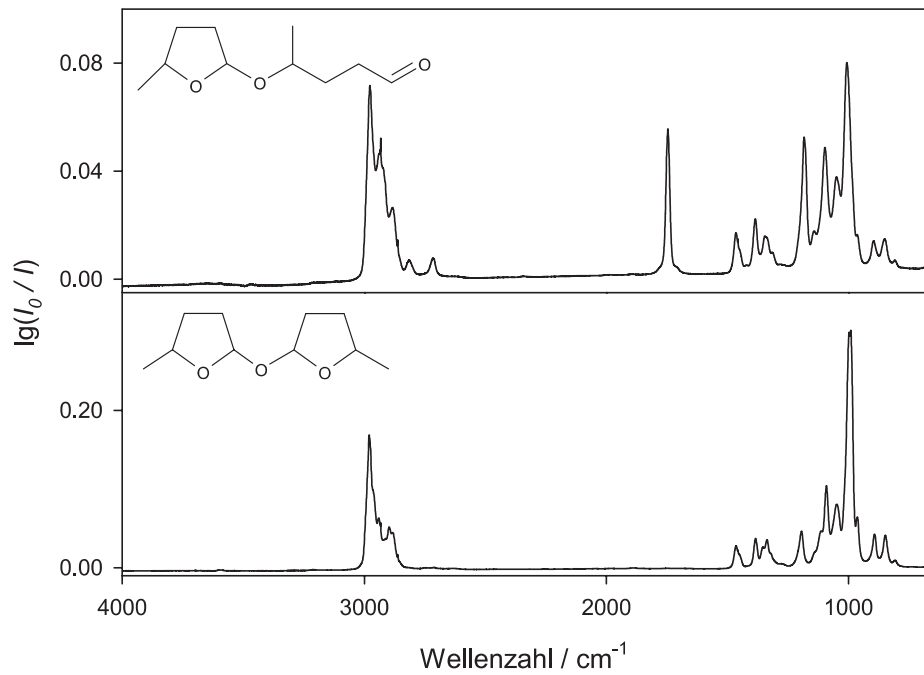
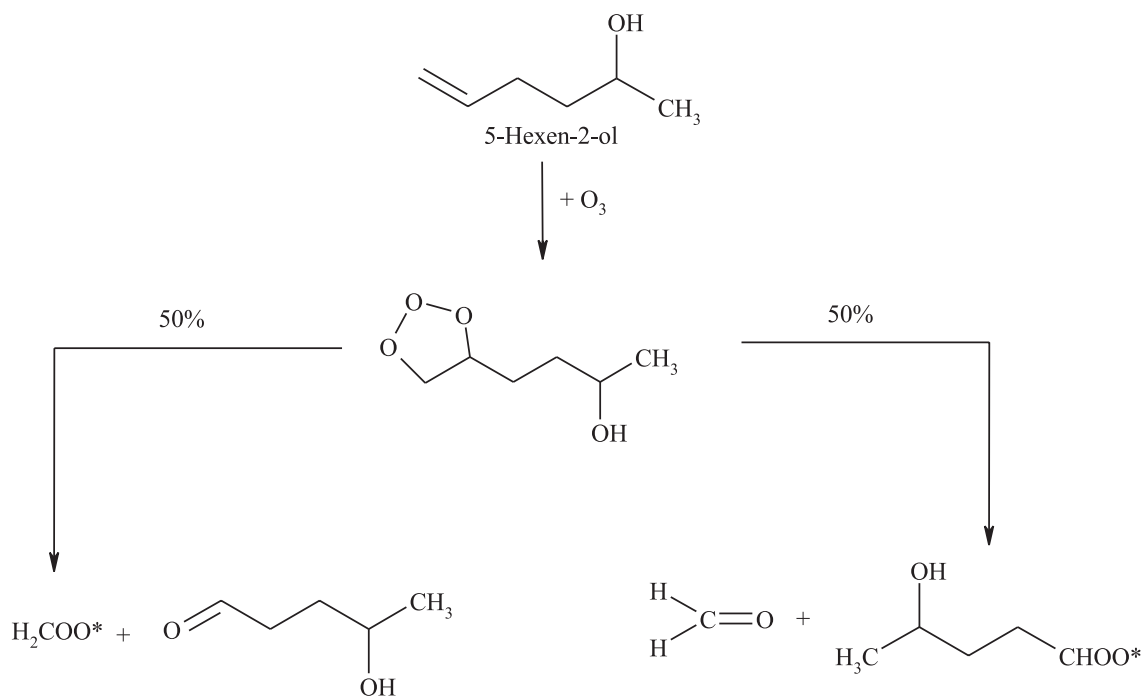


Abbildung 3.15: Synthese von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran — Gasphasen-IR-Spektrum der Dimere aus kondensierten Hydroxypentanal-molekülen, oben: Spektrum Ring-Kette-Dimer, unten: Spektrum Ring-Ring-Dimer

Die Gasphasenozonolyse von Hexenol verläuft analog zur Gasphasenozonolyse von Pentenol (Kapitel 3.3.1):



Wie das Produktspektrum in Abbildung 3.16 zeigt, entsteht auch bei der Gasphasenozonolyse von 5-Hexen-2-ol hauptsächlich die Ringform von 4-Hydroxypentanal, nämlich 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran.

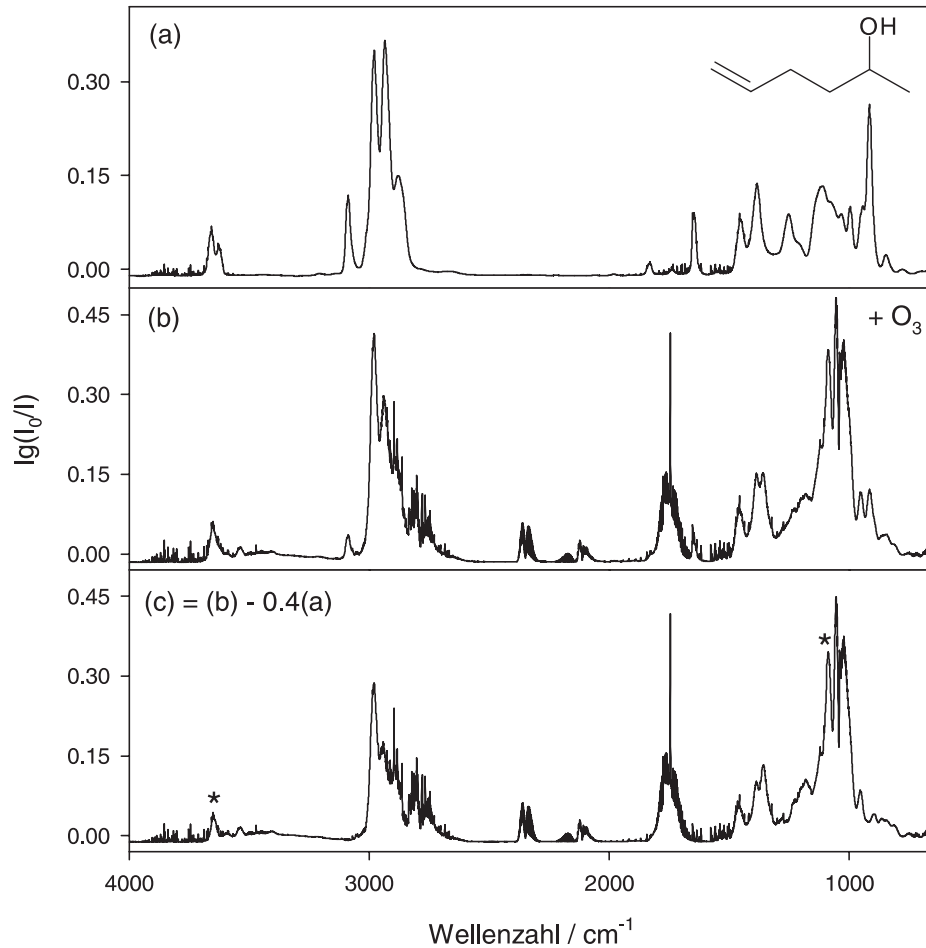
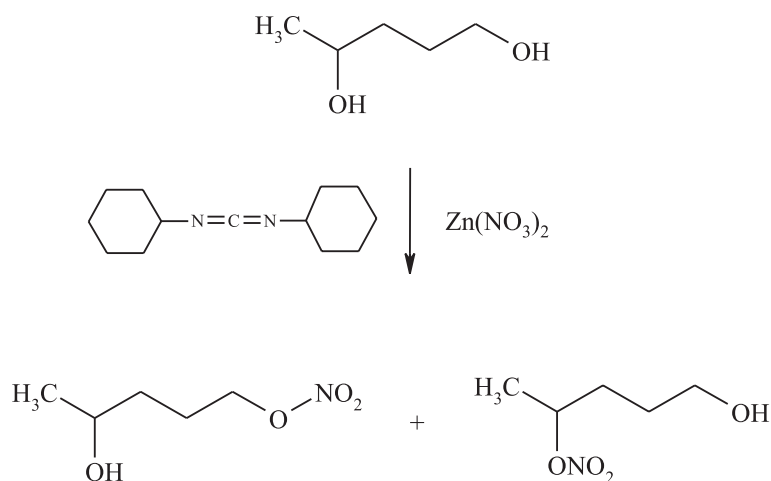


Abbildung 3.16: Synthese von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran — Gasphasenozonolyse von 5-Hexen-2-ol, (a) IR-Spektrum von Hexenol vor der Reaktion, (b) Spektrum des Produktgemischs nach 350 s Reaktionszeit, (c) Differenzspektrum aus (a) und (b) durch Abziehen der C=C-Bande, $(c) = (b) - 0.4 \times (a)$; mit * versehene Banden gehören zu 2-Hydroxy-5-methyl-THF

3.3.4 Synthese von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat

1-Hydroxy-4-pentylnitrat kann sich nach der Isomerisierung von 1-Pentoxyradikalen durch Reaktion von 1-Hydroxy-4-pentylperoxyradikalen mit NO bilden (Reaktion (2.44)). Daher ist ein Referenzspektrum von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat zur Auswertung der Experimente mit 1-Pentoxyradikalen wünschenswert. Da die Isomerisierung bei 1-Pentoxyradikalen stärker gegenüber der O₂-Reaktion dominiert als bei 1-Butoxyradikalen (siehe Kapitel 2.2), erwartet man einen größeren Anteil an Hydroxynitrat aus 1-Pentoxyradikalen als bei 1-Butoxyradikalen.

Umsetzung von 1,4-Pentandiol mit Zinknitrat und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) analog der Synthese von 4-Hydroxybutylnitrat (Abschnitt 3.3.2) führt zu einem Gemisch aus 1-Hydroxy-4-pentylnitrat und 2-Hydroxy-5-pentylnitrat [56]:



Als Nebenprodukt entsteht dabei 1,4-Pentylndinitrat, das sich jedoch durch Flüssig-Säulenchromatographie abtrennen ließ. Die beiden Hydroxypentylnitratsen ließen sich nicht voneinander trennen. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie und Vergleich mit der Literatur [56]. Das Konzentrationsverhältnis der beiden Hydroxypentylnitratsen ließ sich aus den ¹H-NMR-Spektren annähernd bestimmen. Demnach lag zu etwa einem Drittel 1-Hydroxy-4-pentylnitrat und zu ca. zwei Dritteln 2-Hydroxy-5-pentylnitrat vor.

3 Experimenteller Teil

Moleküldaten aus dieser Arbeit:

1-Hydroxy-4-pentylnitrat

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

1.36 d ($J=6.3$) CH_3 ; 5.10 m CH_2ONO_2 ; 1.7–1.9 CH_2 ; 3.66 m CH_2OH

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

17.46 CH_3 ; 80.12 CH_2ONO_2 ; 29.46 CH_2 ; 28.13 CH_2 ; 61.10 CH_2OH

2-Hydroxy-5-pentylnitrat

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

1.21 d ($J=6.3$) CH_3 ; 3.83 m CHOH ; 1.7–1.9 CH_2 ; 4.48 m CH_2ONO_2

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm

22.22 CH_3 ; 66.36 CHOH ; 23.44 CH_2 ; 33.88 CH_2 ; 72.32 CH_2ONO_2

Im FT-IR-Spektrum der Hydroxypentylnitrat-Mischung (Abbildung 3.17) erkennt man eine OH-Bande mit zwei Schultern, was mit der durch NMR-Spektren bereits verifizierten Annahme eines Gemischs aus den beiden Hydroxypentylnitrat-Isomeren konsistent ist. Die weniger intensive Bande bei ca. 3675 cm^{-1} wird dabei 1-Hydroxy-4-pentylnitrat zugeordnet, das in geringerer Menge vorliegt. Auch die OH-Bande des leichteren Homologen mit endständiger OH-Gruppe 4-Hydroxybutylnitrat liegt bei dieser Wellenzahl (vgl. Abbildung 3.12).

Für das Gemisch aus 4-Hydroxy-1-pentylnitrat und 2-Hydroxy-5-pentylnitrat wurden nach Korrektur der Konzentration für die Verunreinigungen Wasser und Essigsäureethylester Absorptionskoeffizienten σ_e für die beiden intensiven Banden bei 1656 cm^{-1} und 1284 cm^{-1} abgeschätzt (Abbildung 3.18). Das geschah unter der Annahme, dass die σ_e -Werte dieser Banden für beide Isomere gleich groß sind. Der Vergleich von bekannten Absorptionskoeffizienten homologer Alkylnitrate lässt vermuten, dass dieses Vorgehen gerechtfertigt ist.

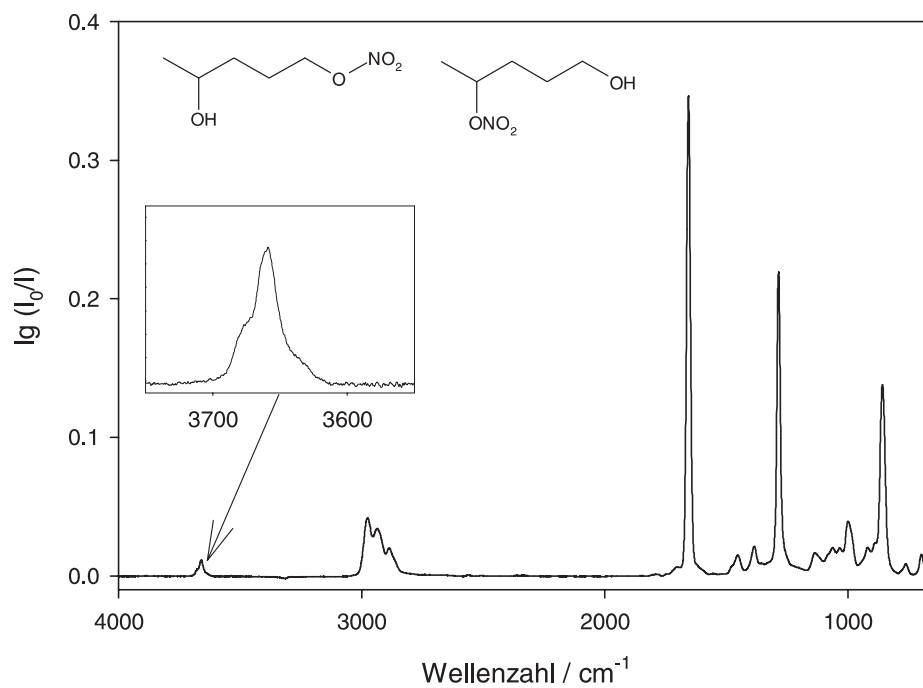


Abbildung 3.17: Synthese von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat — FT-IR-Spektrum des Gemischs aus 5-Hydroxy-2-pentylnitrat und 4-Hydroxy-1-pentylnitrat, $c_{\text{ges}} = 2.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (298 K, 1 bar N_2 , spektrale Auflösung 1 cm^{-1})

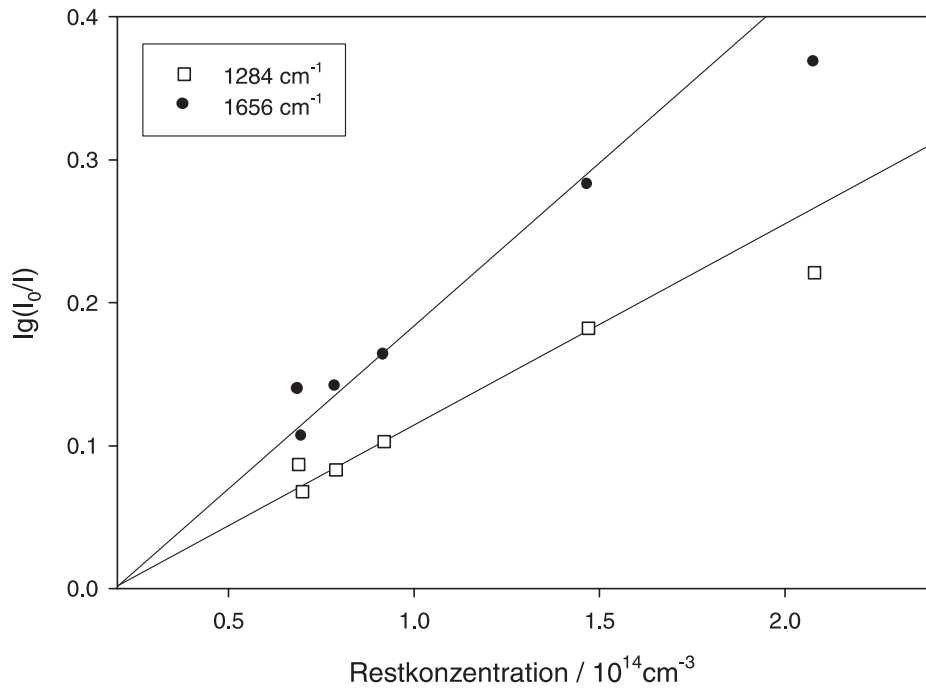


Abbildung 3.18: Synthese von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat — Dekadische Absorption der intensivsten Banden der IR-Referenzspektren des Hydroxypentylnitratgemischs aufgetragen gegen die Konzentration; IR-Absorptionskoeffizienten (Fehler 1σ) $\sigma_e(1656 \text{ cm}^{-1}) = (14.8 \pm 1.4) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ und $\sigma_e(1284 \text{ cm}^{-1}) = (9.2 \pm 1.0) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 1-Butoxyradikale

4.1.1 Photolyse von 1-Butyliodid

Es werden Versuche bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} und bei $T=282$ K, 298 K und 311 K durchgeführt, um für die 1-Butoxyradikale aus den Produktverteilungen der Photolyse von 1-Butyliodid Aufschluss über das Kanalverhältnis von Isomerisierung zu Sauerstoffreaktion zu bekommen.

1-Butyliodid/ $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}+h\nu$	
$c_0(\text{1-Butyliodid})$	$(0.7\text{--}2.5)\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$c_0(\text{NO})$	$(0.3\text{--}1.1)\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
p_{O_2}	10–1000 mbar
p_{total}	1000 mbar O_2+N_2
T	282 K, 298 K, 311 K
$t_{h\nu}$	20 s
$-\Delta c(\text{Iodid})$	$(0.5\text{--}4.0)\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$k_{h\nu}(T=298 \text{ K})$	ca. $6.7\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 4.1: Photolyse von 1-Butyliodid — Reaktionsbedingungen

Als Produkte der Photolyse von 1-Butyliodid in synthetischer Luft bei $T=298$ K erkennt man im IR-Spektrum des Produktgemischs 2-Hydroxytetrahydrofuran, *n*-Butanal, 1-Butylnitrat, 1-Butylnitrit, 1-Buten, Ameisensäure, ferner auch die Nebenprodukte 4-Hydroxybutylnitrat, Formaldehyd, HONO, HNO_3 und 1-Butyrylperoxynitrat

4 Ergebnisse und Diskussion

(siehe Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.23). Dabei liegt das Hauptprodukt der Isomerisierung von 1-Butoxyradikalen, 4-Hydroxybutanal, in Form seines cyclischen Halbacetals 2-Hydroxy-THF vor (siehe Abschnitt 4.1.3).

Die Produkte wurden anhand ihrer Infrarotspektren identifiziert. Die quantitative Bestimmung erfolgte über spektrale Subtraktion von Referenzspektren vom Produktspektrum. *n*-Butanal wurde mittels gaschromatographischer Analyse von Gasproben aus dem Produktgemisch quantifiziert.

Als Primär- und Sekundärprodukte des unimolekularen Reaktionskanals von 1-Butoxyradikalen werden Formaldehyd, 4-Hydroxybutanal bzw. 2-Hydroxy-THF, 4-Hydroxybutylnitrat und eventuell Ameisensäure erwartet, als Produkte der Reaktion mit Sauerstoff *n*-Butanal und 1-Butyrylperoxynitrat (Abschnitt 2.1). Dies wird durch die Art der Abhängigkeit der Ausbeuten von der Sauerstoffkonzentration bestätigt. So nimmt die Ausbeute an Zerfalls- bzw. Isomerisierungsprodukten mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ab, während die Produktausbeuten der Reaktion mit O₂ zunehmen (Abbildung 4.4).

Die starke Abnahme der Ausbeute an Ameisensäure mit zunehmender Sauerstoffkonzentration zeigt, dass HCOOH ein Produkt der unimolekularen Reaktionskanäle ist. Ein möglicher Bildungsmechanismus verläuft über die Reaktion von α -Hydroxyperoxyradikalen mit NO (siehe Abschnitt 2.1.2). Orlando *et al.* führten die Bildung von Ameisensäure beim OH-induzierten Abbau von Terpenen ebenfalls auf die Reaktion von α -Hydroxyperoxyradikalen zurück [33].

Die Ausbeuten von CO und CO₂ zeigen keine Abhängigkeit von [O₂], so dass deren Bildung keinem der beiden konkurrierenden Reaktionskanäle zuzurechnen ist.

1-Butyliodid/Luft/NO+h ν	(1)	(2)	(3)
$c_0(\text{Iodid}) / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	14	13	13
$c_0(\text{NO}) / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	5.6	4.9	10.0
$t_{h\nu} / \text{s}$	20	20	20
$-\Delta c(\text{Iodid})/c_0(\text{Iodid}) / \%$	12	13	11
$k_{h\nu} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	6.9	5.9	6.6
$-\Delta c(\text{Produkt})/\Delta c(\text{Iodid}) / \%$			
2-Hydroxytetrahydrofuran	44	40	45
<i>n</i> -Butanal	18	17	17
Ameisensäure (HCOOH)	8	5	6
1-Butylnitrat (Nitrat)	7	7	7
1-Buten	8	5	6
1-Butylnitrat (Nitrit)	4	3	7
4-Hydroxybutylnitrat	3	1.5	3.5
1-Butyrylperoxynitrat (PON)	1.4	<1	<1
Formaldehyd (CH ₂ O)	3	3	2

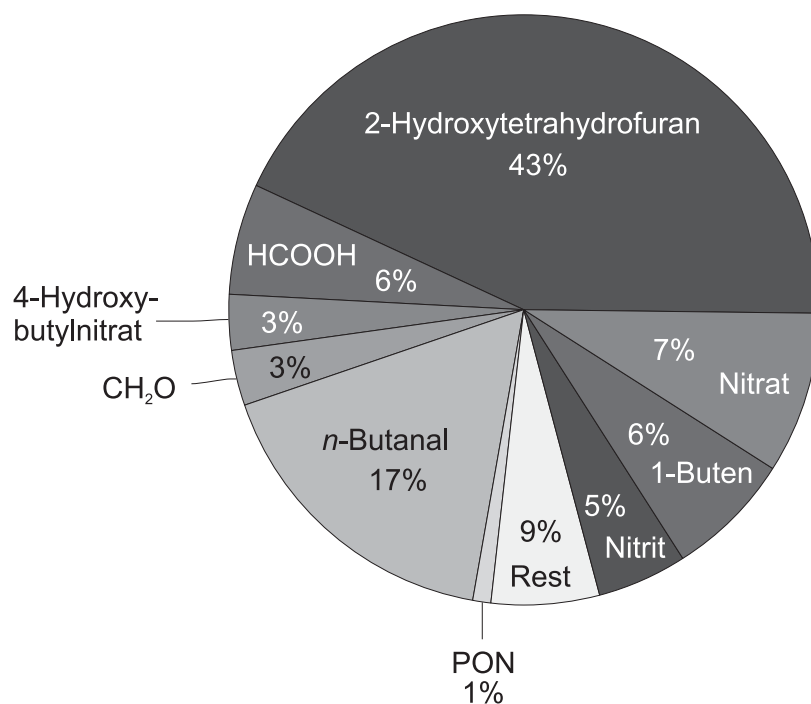


Abbildung 4.1: Photolyse von 1-Butyliodid — Gemittelte Produktverteilung von 3 Experimenten (siehe Tabelle oben) in 1000 mbar synthetischer Luft bei 298 K

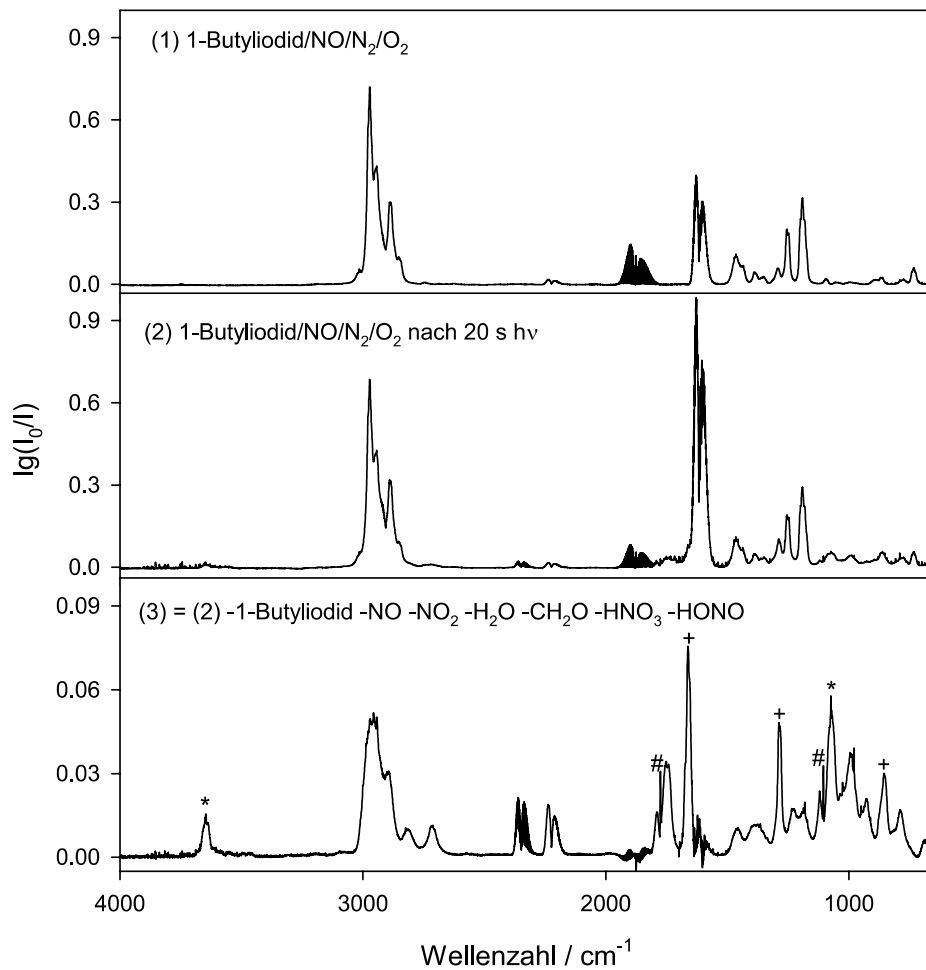


Abbildung 4.2: Photolyse von 1-Butyliodid — IR-Spektren von Versuch (3) in 1000 mbar Luft bei 298 K (siehe Tabelle bei Abbildung 4.1); (1) vor Photolyse, (2) Produktspektrum, (3) Produktspektrum nach spektraler Subtraktion mehrerer Komponenten. Im Produktspektrum (3) erkennt man nach Abziehen der Absorptionen von 1-Butyliodid, NO, NO₂, H₂O, Formaldehyd, Salpetersäure und salpetriger Säure gut die Banden von 2-Hydroxytetrahydrofuran (*), Nitrat (+) und Ameisensäure (#)

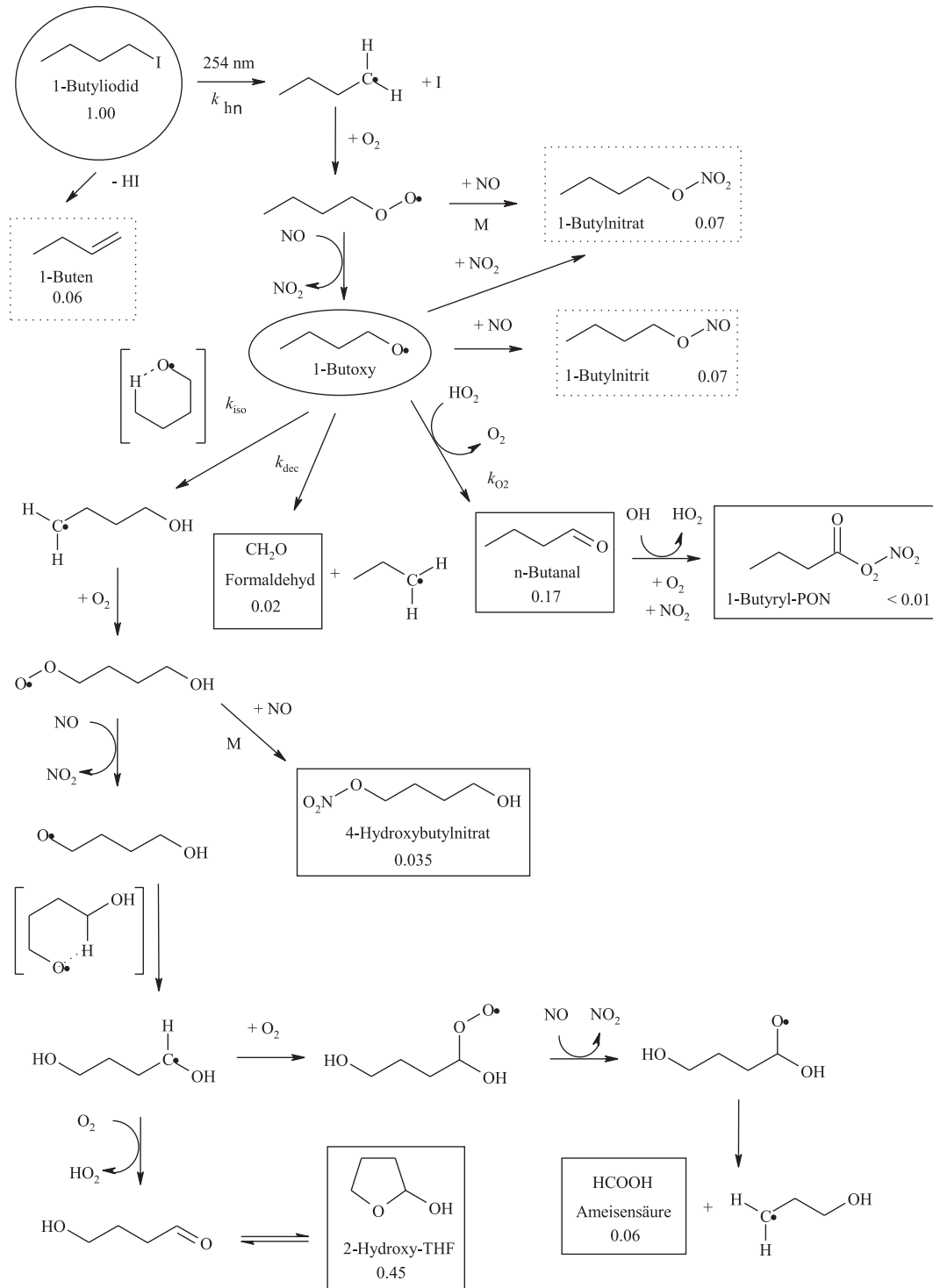


Abbildung 4.3: Photolyse von 1-Butyliodid — Reaktionen und Produktausbeuten von Versuch (3) in 1000 mbar synthetischer Luft und bei 298 K (siehe Tabelle über Abbildung 4.1)

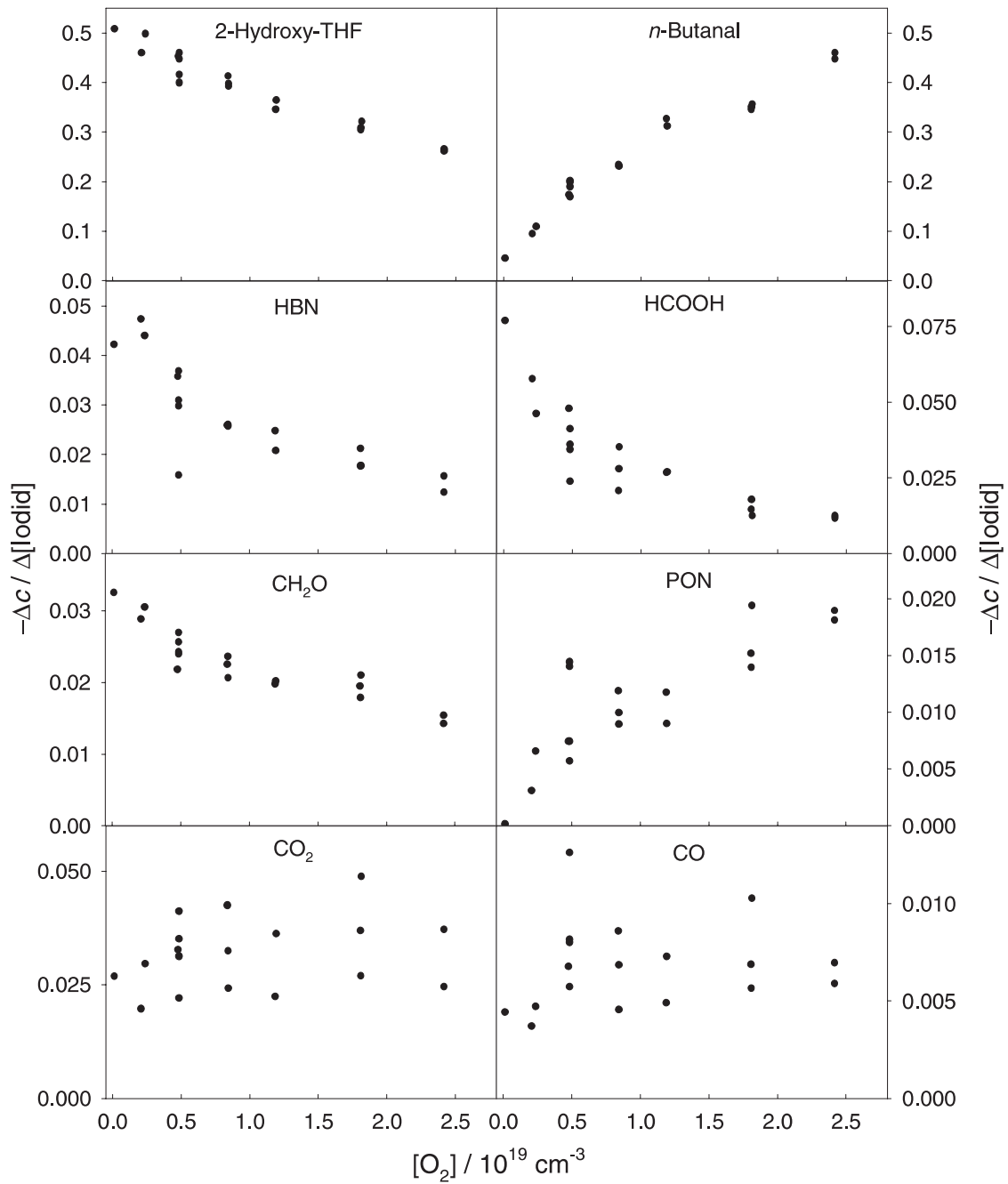


Abbildung 4.4: Photolyse von 1-Butyliodid — Ausbeuten von 2-Hydroxy-THF, *n*-Butanal, 4-Hydroxybutylnitrat (HBN), HCOOH, 1-Butyrylperoxynitrat (PON), CH₂O, CO₂ und CO in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration $[O_2]$, bezogen auf den Umsatz von 1-Butyliodid (298 K, 1 bar, $M=O_2+N_2$)

4.1.2 Photolyse von 1-Butylnitrit

Als Produkte der Photolyse von 1-Butylnitrit in synthetischer Luft bei $T=298$ K wurden im IR-Spektrum des Gemischs 2-Hydroxytetrahydrofuran, *n*-Butanal, 4-Hydroxybutylnitrat und Ameisensäure identifiziert. Weiterhin wurden mehrere Peroxynitrate gefunden, die sich im IR-Spektrum schlecht unterscheiden lassen (Abbildung 4.6). Dem Photolysemechanismus (Abbildung 4.7) zufolge handelt es sich möglicherweise um eine Mischung aus 1-Butyrylperoxynitrat, 1-Propylperoxynitrat und 1-Propionylperoxynitrat.

1-Butylnitrit/Luft/NO+ $h\nu$	(1)	(2)
$c_0(\text{Nitrit}) / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	13	15
$t_{h\nu} / \text{s}$	60	20
Anzahl Lampen TL05	8	24
$-\Delta c(\text{Nitrit})/c_0(\text{Nitrit}) / \%$	9	10
$k_{h\nu} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.6	5.3
$-\Delta c(\text{Produkt})/\Delta c(\text{Iodid}) / \%$		
2-Hydroxy-THF	47	44
<i>n</i> -Butanal	16	14
Formaldehyd	8	6
1-Butyrylperoxynitrat	4	4
4-Hydroxybutylnitrat	3	3
Ameisensäure	<1	<1

Tabelle 4.2: Photolyse von 1-Butylnitrit — Startbedingungen und Produktausbeuten für Experimente bei 298 K in 1000 mbar synthetischer Luft

Analog zur Photolyse von 1-Butyliodid werden Versuche bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (200–1000 mbar) und bei verschiedenen Temperaturen (282 K, 298 K, 311 K) durchgeführt (siehe Tabelle 4.3).

Experimente bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} zeigen die Abhängigkeit der Produktausbeuten von der Sauerstoffkonzentration (siehe Abbildung 4.8).

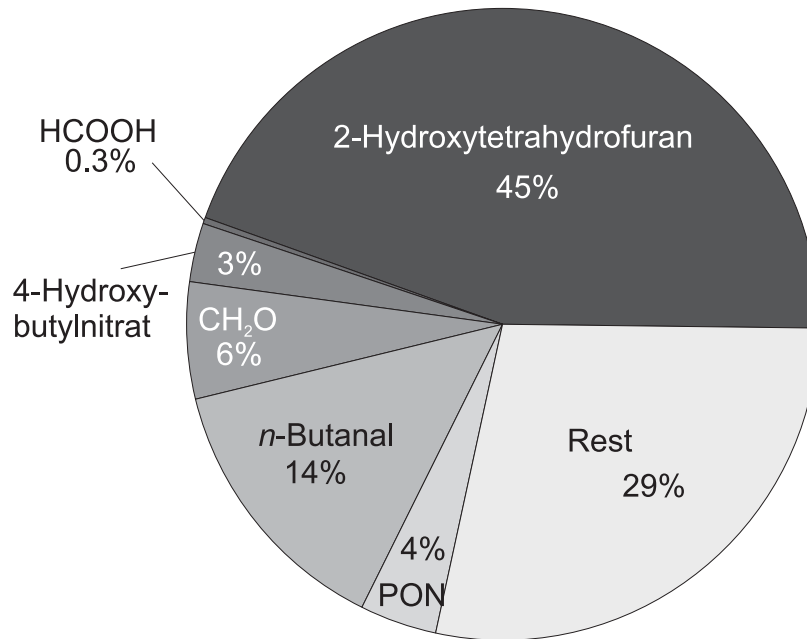


Abbildung 4.5: Photolyse von 1-Butylnitrit — Produktverteilung von Experimenten in 1000 mbar synthetischer Luft bei 298 K

Man erkennt bei den Isomerisierungsprodukten 2-Hydroxy-THF und 4-Hydroxybutylnitrat die erwartete Abnahme der Ausbeuten mit zunehmendem p_{O_2} . Auch die Ausbeuten der Produkte der Reaktion mit O_2 *n*-Butanal und 1-Butyrylperoxynitrat verhalten sich erwartungsgemäß, d.h. sie nehmen mit zunehmendem p_{O_2} zu, genau wie bei der Photolyse von 1-Butyliodid.

1-Butylnitrit/ $\text{N}_2/\text{O}_2 + h\nu$	
$c_0(\text{Nitrit})$	$1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
p_{O_2}	205–1000 mbar
p_{total}	1000 mbar $\text{O}_2 + \text{N}_2$
T	282 K, 298 K, 311 K
$t_{h\nu}$	20 s
$-\Delta c(\text{Nitrit})$	$(1.0\text{--}1.5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$k_{h\nu}(T=298 \text{ K})$	$5.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 4.3: Photolyse von 1-Butylnitrit — Reaktionsbedingungen

Im Unterschied zum Iodidsystem zeigt die Ausbeute an Formaldehyd, dem Produkt des thermischen Zerfalls, keine Abhängigkeit von p_{O_2} , zudem entsteht bei der Photolyse von Nitrit 3–4mal mehr CH_2O . Das könnte an angeregten 1-Butoxyradikalen liegen, die spontan zerfallen. Bei der Photolyse von Nitriten können vermehrt angeregte Radikale als Folge der größeren Überschussenergie aus der Photolyse entstehen (siehe Abschnitt 3.5).

Die Ausbeute von Ameisensäure zeigt im Unterschied zur Photolyse von Iodid auch keine p_{O_2} -Abhängigkeit. Die Ursache hierfür könnte sein, dass im Nitritsystem weniger NO vorhanden ist. Dadurch werden Reaktionswege, die bei mehreren Schritten NO verbrauchen, wie die Bildung von HCOOH , möglicherweise erschwert.

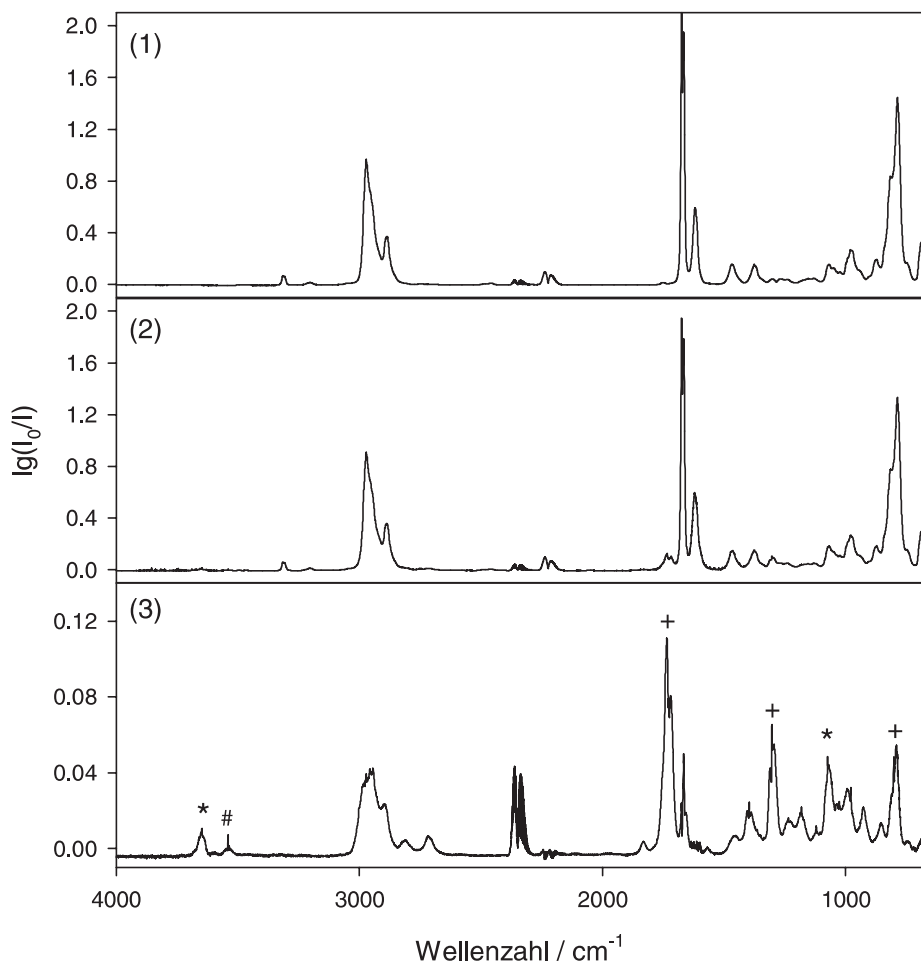


Abbildung 4.6: Photolyse von 1-Butylnitrit — IR-Spektren von Versuch (2) (siehe Tabelle 4.2), (1) vor Photolyse, (2) Produktspektrum, (3) Produktspektrum nach spektraler Subtraktion von 1-Butylnitrit und weiterer Komponenten (NO , NO_2 , H_2O , CH_2O , HNO_3 , HNO_3 , HONO , N_2O), (*) 2-Hydroxytetrahydrofuran, (+) Peroxynitrate (1-Propyl-, 1-Propionyl- und 1-Butyryl-PON), (#) HO_2NO_2

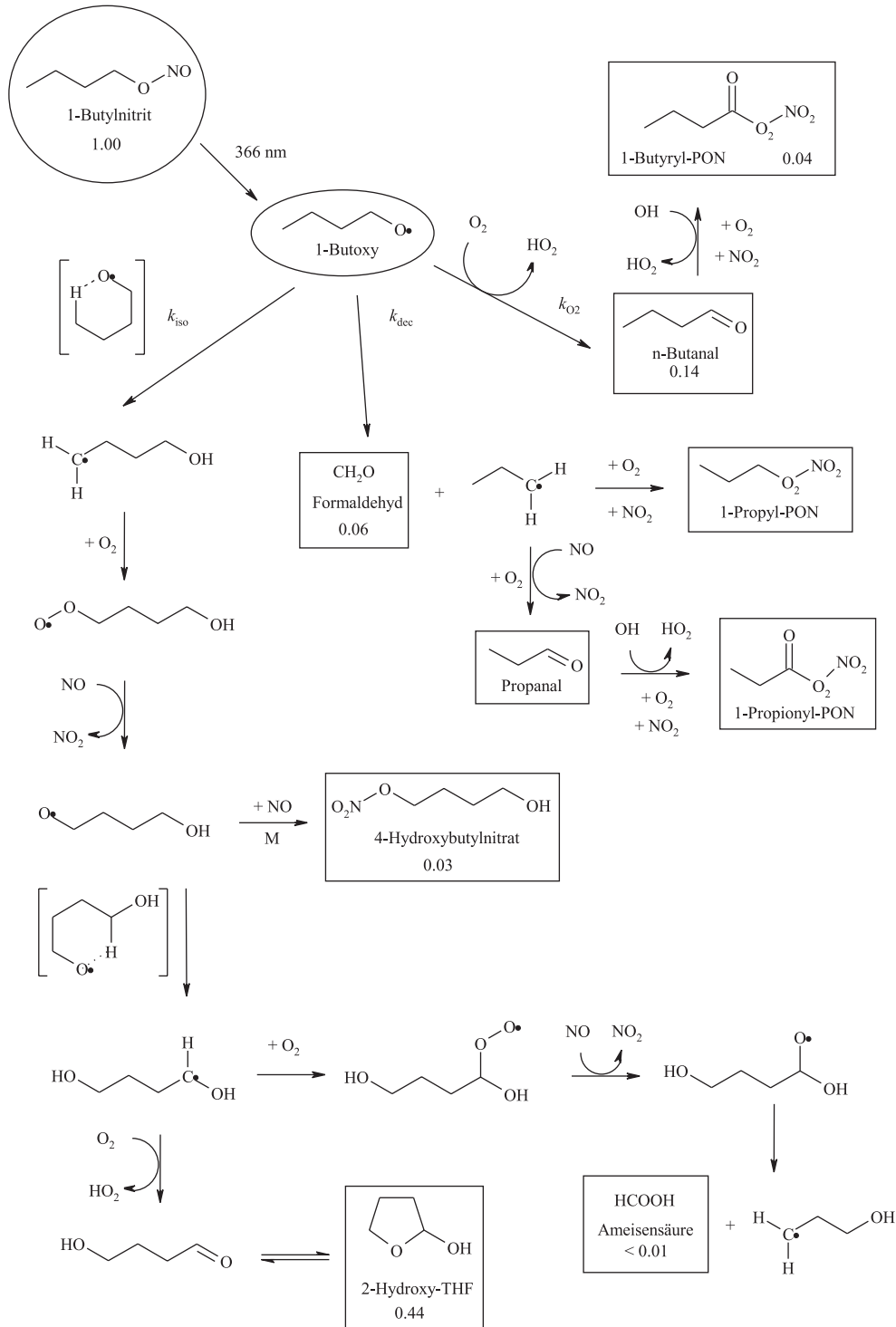


Abbildung 4.7: Photolyse von 1-Butylnitrit — Reaktionen und Produktausbeuten bei Versuch 2 (siehe Tabelle 4.2) in 1000 mbar synthetischer Luft bei 298 K

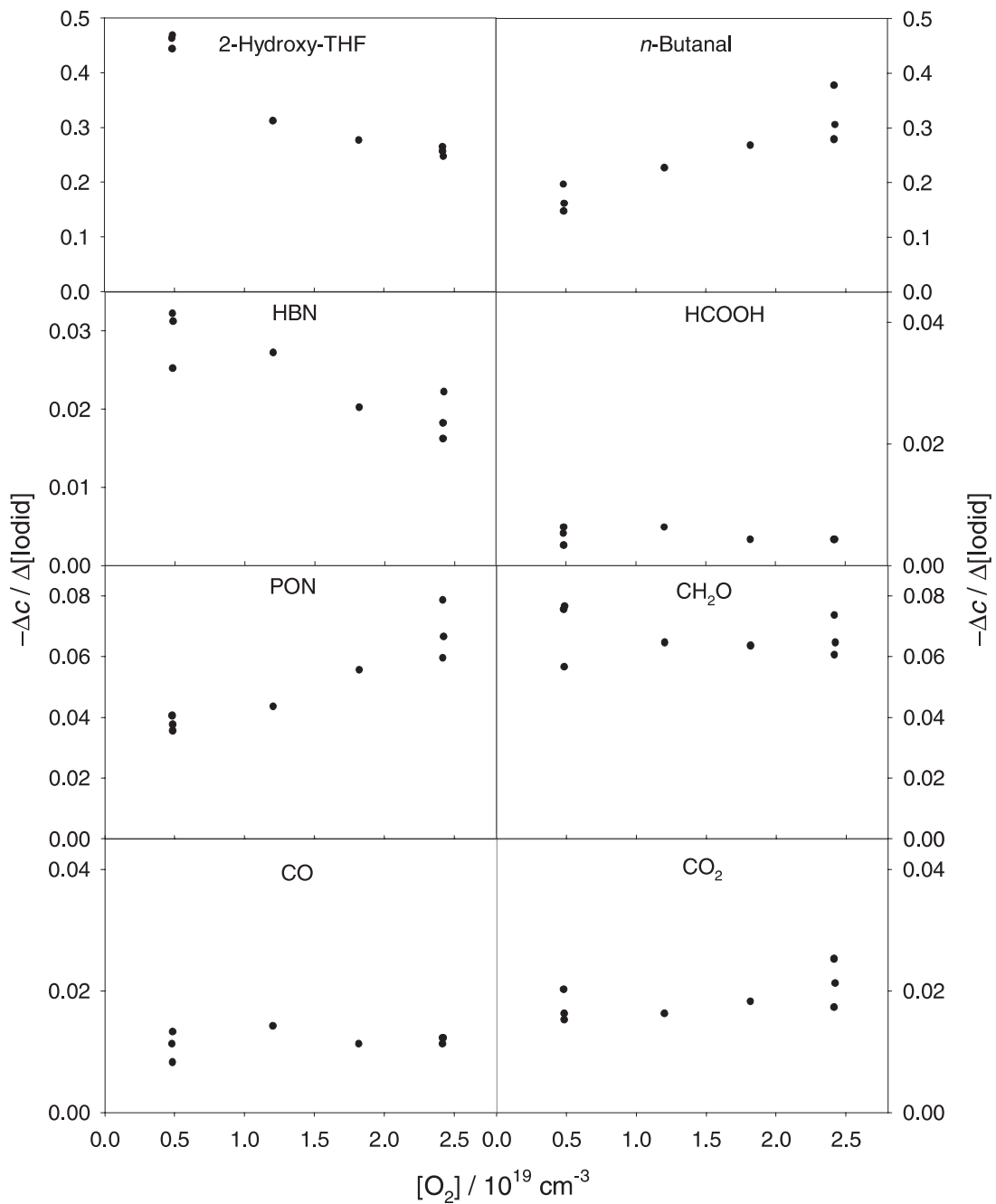


Abbildung 4.8: Photolyse von 1-Butylnitrit — Ausbeuten von 2-Hydroxy-THF, *n*-Butanal, 4-Hydroxybutylnitrat (HBN), HCOOH, 1-Butyrylperoxynitrat (PON), CH_2O , CO_2 und CO in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration $[O_2]$, bezogen auf den Umsatz von 1-Butylnitrit (298 K, 1 bar, $M=O_2+N_2$)

4.1.3 Identifizierung von 2-Hydroxtetrahydrofuran

Bis heute existieren nur sehr wenige experimentelle Arbeiten, die sich mit der Identifizierung der Produkte der Isomerisierungsreaktion von 1-Butoxyradikalen beschäftigt haben. Der anerkannte Mechanismus postuliert 4-Hydroxybutanal als Hauptprodukt, eindeutige Nachweise stehen jedoch aus. Niki *et al.* [19] ordneten die Banden im FT-IR-Restspektrum nach Photolyse von 1-Butylnitrit Hydroxyl- und Carbonylabsorptionen zu. Als mögliche Isomerisierungsprodukte, zu denen die gefundenen Banden passen, wurde 4-Hydroxybutanal neben teilweise mehrfach hydroxylierten C3-Carbonylverbindungen genannt. Cox *et al.* [26] sprechen in ihrer Arbeit von 4-Hydroxybutanal als Isomerisierungsprodukt, während sie gleichzeitig die Möglichkeit der Umwandlung in das ringförmige Tautomer nicht ausschließen.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuche, 4-Hydroxybutanal als Referenz herzustellen, führten zu seinem cyclischen Halbacetal 2-Hydroxytetrahydrofuran, identifiziert durch Kernresonanzspektroskopie und IR-Spektren (Abschnitt 3.3.1). Dabei wurde nachgewiesen, dass auch in der Gasphase die Ringform und nicht das offenkettige Tautomer vorliegt, wie in der kondensierten Phase.

Man kann in den Restspektren bei der Photolyse von 1-Butyliodid und 1-Butylnitrit eindeutig 2-Hydroxy-THF als Produkt identifizieren (Abbildungen 4.9 und 4.10). So findet sich die charakteristische OH-Bande mit der Spitze bei $\tilde{\nu}=3647\text{ cm}^{-1}$ auch in den Restspektren der Photolyseexperimente, genauso wie die intensivste Bande bei 1074 cm^{-1} . Es handelt sich offensichtlich in allen drei Fällen um die gleiche Verbindung.

Die Carbonylbande in den Restspektren bei ca. 1750 cm^{-1} kann auch anderen Aldehyden als 4-Hydroxybutanal zugeordnet werden. Sie kann ihren Ursprung in 3-Hydroxypropanal, dem Koprodukt von Ameisensäure, haben oder in Propionaldehyd, dem Koprodukt von Formaldehyd beim Zerfall von 1-Butoxyradikalen.

Aus 1-Butoxyradikalen entsteht als Produkt der Isomerisierung bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen 2-Hydroxy-THF und nicht, wie erwartet, die offenkettige Form. Der Mechanismus der Bildung ist dabei ungeklärt. Während der Photolyse von 1-Butyliodid ist in den IR-Spektren neben der intensiven charakteristischen OH-Bande von 2-Hydroxy-THF (3647 cm^{-1}) bei $\tilde{\nu}=3676\text{ cm}^{-1}$ eine weniger intensive Bande zu erkennen, die während der Photolyse anwächst, aber im

4 Ergebnisse und Diskussion

Dunkeln schnell abnimmt (siehe Abbildung 4.11). Ein dazu synchrones Verhalten lässt sich bei der Carbonylbande beobachten. Während der Abnahme im Dunkeln bei $\tilde{\nu}=3676\text{ cm}^{-1}$ und 1750 cm^{-1} wächst gleichzeitig die OH-Absorption von 2-Hydroxy-THF bei 3647 cm^{-1} weiter. Möglicherweise rühren die sich verändernden IR-Banden von primär aus 1-Butoxyradikalen gebildetem offenkettigem 4-Hydroxybutanal her, das sich schnell in das thermodynamisch stabilere 2-Hydroxy-THF umwandelt (evtl. an der Reaktorwand). Den umgekehrten Fall, die Umwandlung von der cyclischen Form in das offenkettige Tautomer lässt sich in der Gasphase nicht beobachten. Über Stunden hinweg zeigten IR-Spektren von gasförmigem 2-Hydroxy-THF jedoch nur eine schwache Abnahme, die auf Wandreaktion zurückgeführt werden kann, und keine gleichzeitig zunehmenden Banden von 4-Hydroxybutanal, die über die anwachsende Carbonylabsorption bei 1750 cm^{-1} leicht zu erkennen wären.

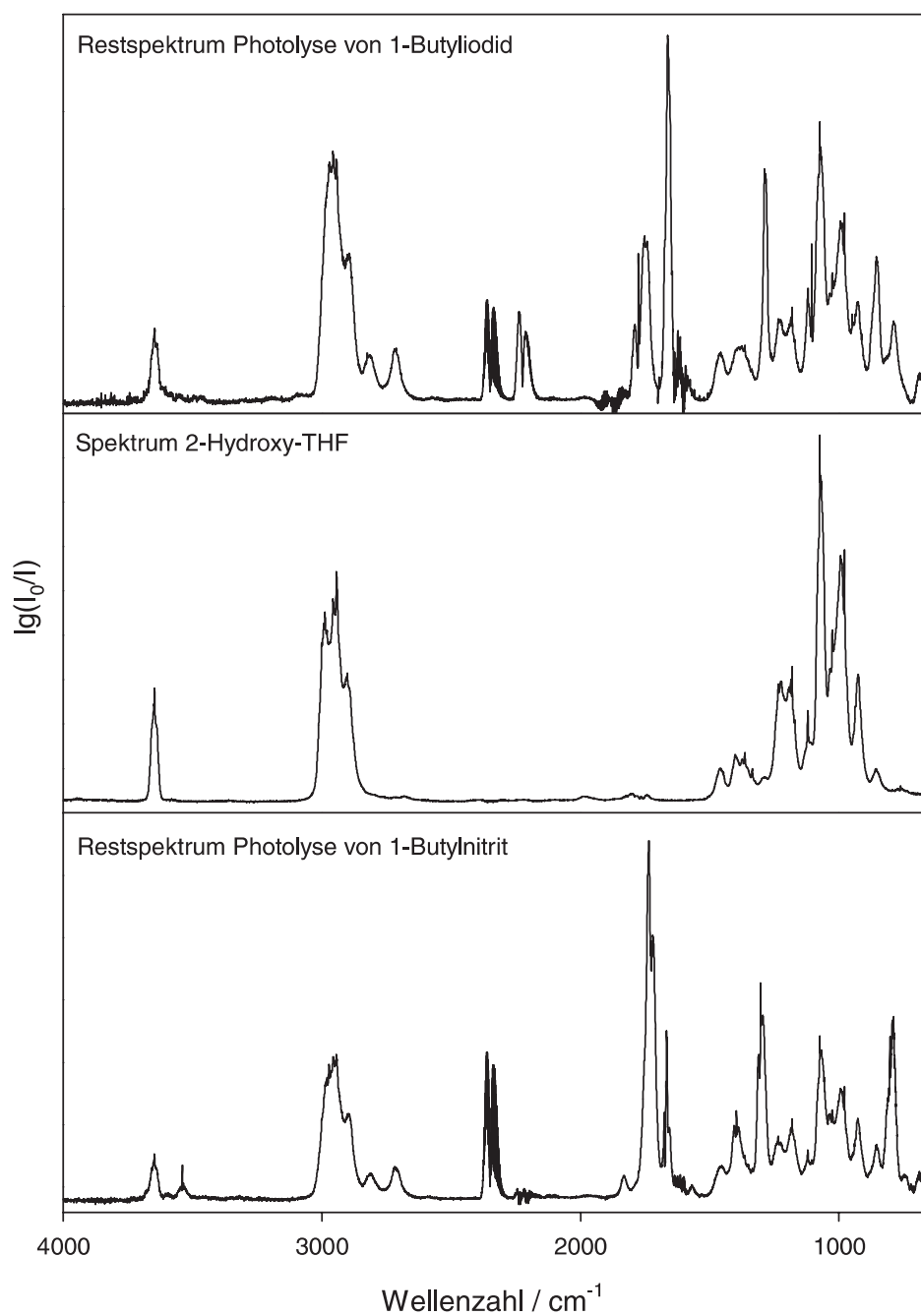


Abbildung 4.9: Restspektren nach spektralem Abziehen von Reaktanden und Produkten aus Experimenten mit 1-Butoxyradikalen aus der Photolyse von 1-Butyliodid und 1-Butylnitrit im Vergleich mit dem Spektrum des synthetisierten 2-Hydroxytetrahydrofurans

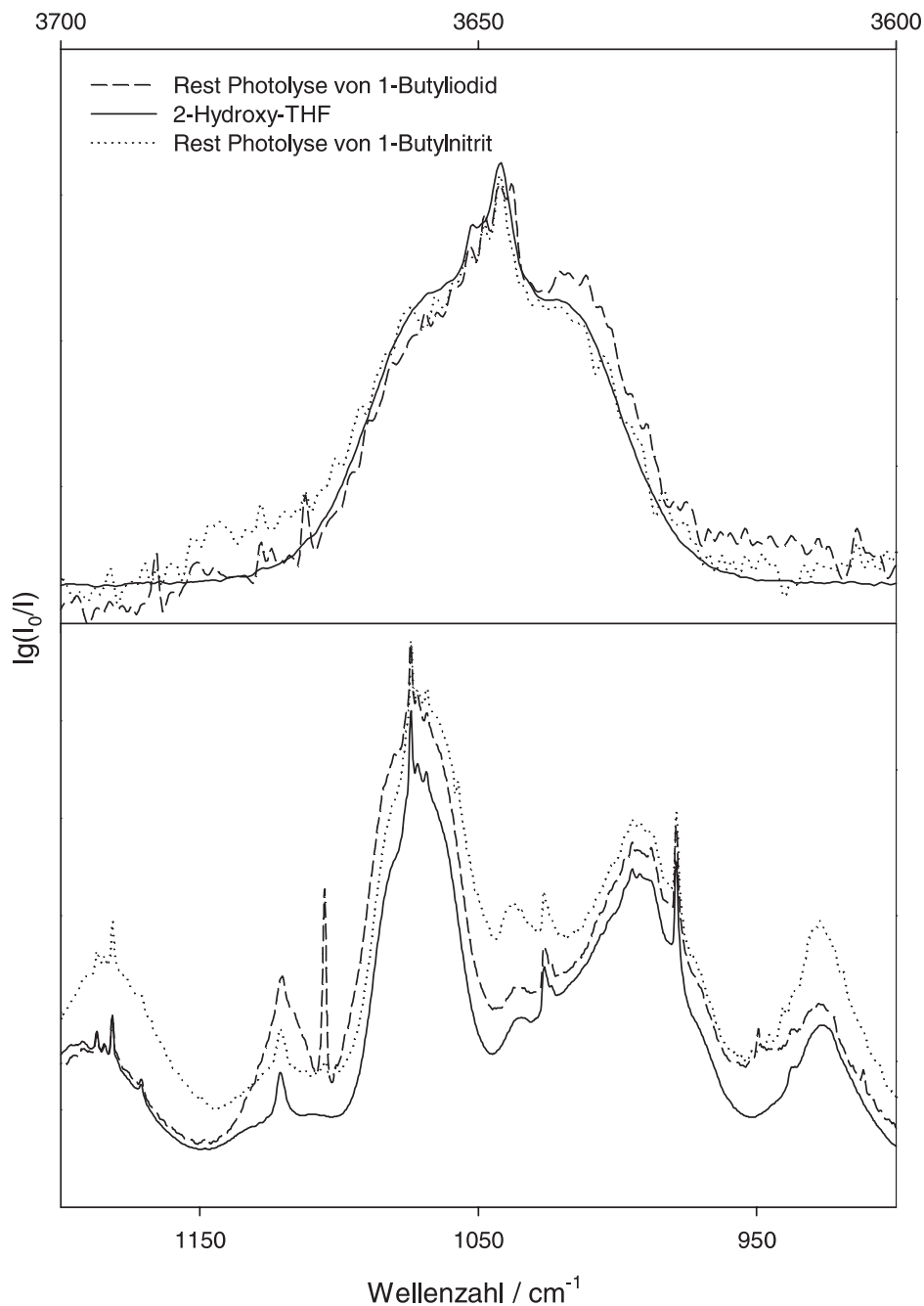


Abbildung 4.10: Restspektren nach spektralem Abziehen von Reaktanden und Produkten aus Experimenten mit 1-Butoxyradikalen aus der Photolyse von 1-Butyliodid und 1-Butylnitrit im Vergleich mit dem Spektrum des synthetisierten 2-Hydroxytetrahydrofurans; oben OH-Schwingung bei $\tilde{\nu}=3647 \text{ cm}^{-1}$, unten C-OH-Schwingung bei $\tilde{\nu}=1074 \text{ cm}^{-1}$

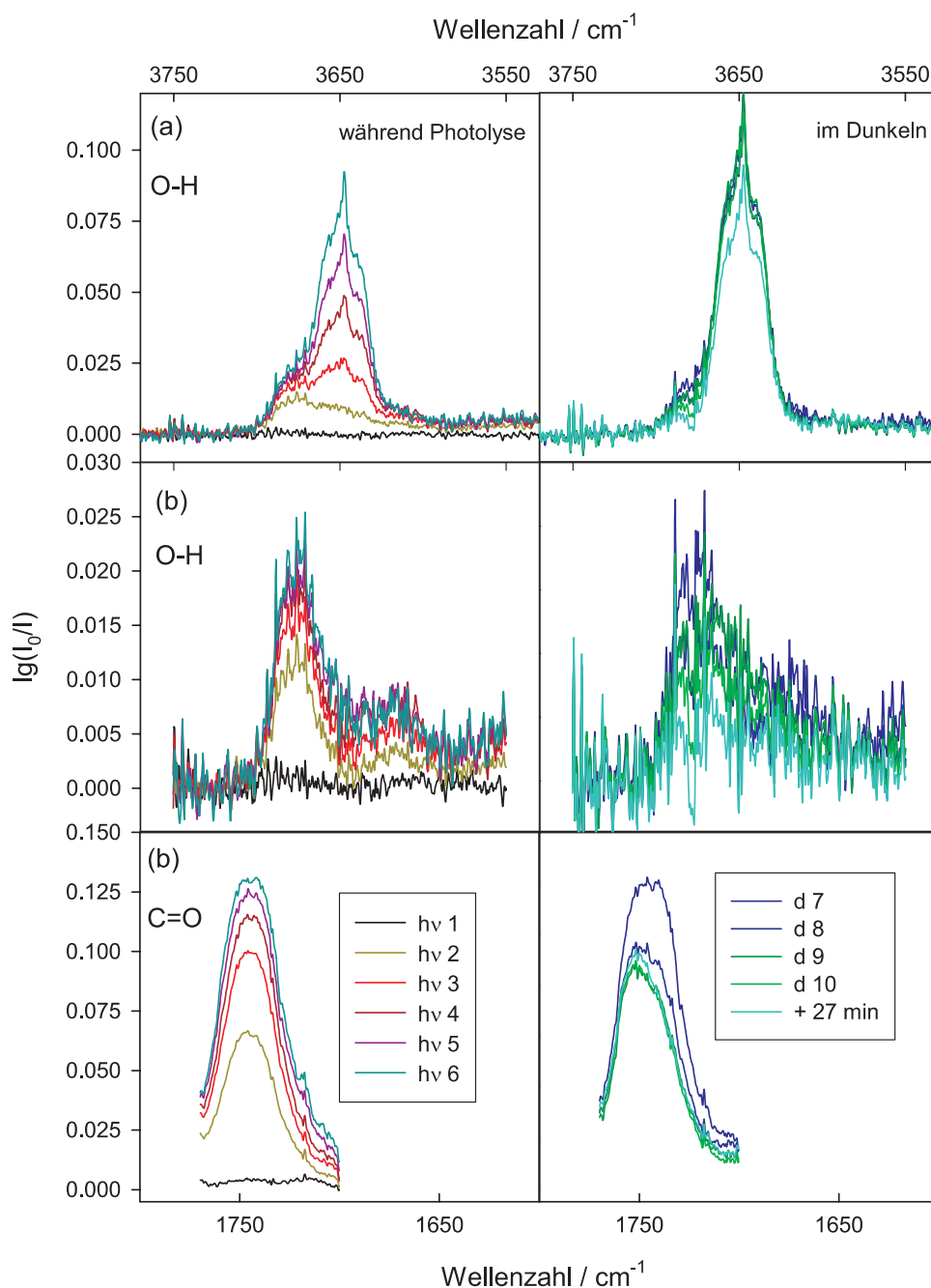


Abbildung 4.11: Photolyse von 1-Butyliodid — IR-Spektren, kontinuierlich während und nach der Photolyse aufgenommen, zeitlicher Abstand jeweils 7 s; linke Seite: $h\nu$ 1 bis $h\nu$ 6 während der Photolyse; rechte Seite: Spektren d7 bis d10 im Dunkeln; Spektrum +27 min bedeutet: 27 Minuten nach Photolyseende; (a) Produktspektrum abzüglich der Absorptionen von Reaktanden (1-Butyliodid, NO) und Produkten (NO₂, H₂O, HCOOH, HNO₃, HONO, CH₂O, 1-Buten, 1-Butylnitrat, 1-Butylnitrit, HOI); (b) Spektrum (a) abzüglich der Absorptionen von 2-Hydroxy-THF und 4-Hydroxybutylnitrat (HBN)

4.1.4 Bestimmung von $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$

Um das Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ nach Gleichung (2.39) zu bestimmen, benötigt man die Ausbeuten der Produkte der konkurrierenden Reaktionskanäle. Als Maß für die Reaktion von 1-Butoxyradikalen mit Sauerstoff geht die Summe der Ausbeuten an *n*-Butanal und dem Folgeprodukt 1-Butyrylperoxynitrat ein ($= \Delta [\text{B}]$). Als Maß für die unimolekularen Reaktionen von 1-Butoxyradikalen geht die Summe der Ausbeuten der dabei entstehenden Produkte ein. Diese Größe wird hier $\Delta [\text{uni}]$ genannt. Sie setzt sich additiv aus der Ausbeute der aus 4-Hydroxybutylradikalen entstandenen Produkte für die Isomerisierung ($\Delta [\text{HB}]$) und der Ausbeute an Formaldehyd ($\Delta [\text{CH}_2\text{O}]$) für den Zerfall zusammen.

Es gibt bisher nur wenige Arbeiten, in denen der unimolekulare Reaktionskanal von 1-Butoxyradikalen unter atmosphärischen Bedingungen direkt über seine Produkte bestimmt wurde. Der Grund dafür ist, dass die Produkte der Isomerisierungsreaktion in der Vergangenheit nicht genau bekannt waren. Deshalb wurde die quantitative Bestimmung meist indirekt vorgenommen [19, 25]. Dabei ergibt sich die Ausbeute an Produkten der unimolekularen Reaktionen (Isomerisierung und Zerfall) $\Delta [\text{uni}]$ aus der Differenz zwischen Umsatz U und der Ausbeute der Produkte der konkurrierenden Reaktion mit O_2 , $U - \Delta [\text{B}]$. Entstehen außerdem Nebenprodukte, so muss U um die Produktausbeuten der Nebenprodukte korrigiert werden.

Bei den Photolyseexperimenten mit 1-Butyliodid entstehen die Nebenprodukte 1-Buten (Buten), 1-Butylnitrat (Nitrat) und 1-Butylnitrit (Nitrit), und der korrigierte Umsatz U an 1-Butyliodid ergibt sich zu:

$$U = \Delta [\text{Iodid}] - \Delta [\text{Buten}] - \Delta [\text{Nitrat}] - \Delta [\text{Nitrit}] \quad (4.1)$$

Geht man davon aus, dass jedes 1-Butoxyradikal, das nicht mit Sauerstoff reagiert (Gleichung (2.1)), unimolekular abreagiert, dann gilt:

$$\Delta [\text{uni}]_{\text{indirekt}} = U - \Delta [\text{B}] \quad (4.2)$$

Gelingt es jedoch, sämtliche Produkte zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen, kann man die unimolekularen Reaktionen direkt über die Produktausbeuten bestimmen. Vorteil dabei ist, dass unbekannte Nebenprodukte hier keine Fehlerquelle darstellen. Bei direkter Bestimmung von $\Delta [\text{uni}]$ gehen für die Isomerisierung alle

aus dem 4-Hydroxybutylradikal hervorgegangenen Produkte ein ($\Delta[\text{HB}]$). In diesem Fall sind dies 2-Hydroxytetrahydrofuran (2-Hy-THF), Ameisensäure (HCOOH) und 4-Hydroxybutylnitrat (Hybunitrat). Als Maß für die Zerfallsreaktion addiert man zu $\Delta[\text{uni}]$ außerdem die Ausbeute an Formaldehyd $\Delta[\text{CH}_2\text{O}]$. Mit $\sum \text{IP}$ als Gesamtsumme der Ausbeuten der Isomerisierungsprodukte:

$$\sum \text{IP} = \Delta [2\text{-Hy-THF}] + \Delta [\text{Hybunitrat}] + \Delta [\text{HCOOH}] \quad (4.3)$$

ergibt sich:

$$\Delta [\text{uni}]_{\text{direkt}} = \sum \text{IP} + \Delta [\text{CH}_2\text{O}] \quad (4.4)$$

Nachteil bei der indirekten Bestimmung von $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ ist, dass der unimolekulare Reaktionskanal zu groß bestimmt wird, wenn unbekannte Nebenprodukte entstehen. Außerdem geht der Fehler, den man bei der Bestimmung der Ausbeute von $\Delta[\text{B}]$ macht, nicht nur in den Nenner, sondern auch in den Zähler des Verhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ ein. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Bestimmung des unimolekularen Kanals über die Ausbeuten seiner Produkte bevorzugt. Der indirekte Weg wird nur zum Vergleich herangezogen.

Im Idealfall sollten beide Verfahren, $\Delta [\text{uni}]$ zu bestimmen, ob indirekt über Gleichung (4.2) oder direkt über Gleichung (4.4), zum selben Ergebnis führen.

Bei den Photolyseexperimenten mit 1-Butyliodid weichen $\Delta [\text{uni}]_{\text{indirekt}}$ und $\Delta [\text{uni}]_{\text{direkt}}$ jedoch voneinander ab (Abbildung 4.12). Dabei ist der direkt bestimmte Wert niedriger als der indirekt bestimmte Wert.

Eine mögliche Ursache dafür kann der Abbau von 1-Butyliodid und Produkten durch OH-Radikale sein. *n*-Butanal wird durch OH-Radikale ca. 10mal schneller abgebaut als Alkyljodide ($k_{\text{OH}}(n\text{-Butanal}) = 24 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [60], $k_{\text{OH}}(n\text{-Propyliodid}) = 1.5$ bzw. $2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [61,62]). Bei der indirekten Bestimmung würde $\Delta[\text{uni}]$ daher zu klein bestimmt, da sich $\Delta[\text{B}]$ stärker verkleinert als sich U vergrößert. Das Produkt des unimolekularen Zerfalls, CH_2O , hat eine OH-Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{OH}} = 9.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [60]. Nimmt man an, dass 2-Hydroxy-THF mindestens so schnell wie Tetrahydrofuran (THF) von OH-Radikalen abgebaut wird ($k_{\text{OH}}(\text{THF}) = 16.7$ bzw. $18.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [63]) und 4-Hydroxybutylnitrat so schnell wie 1-Butanol ($k_{\text{OH}} = 8.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [60]), dann liegen die OH-Abbaugeschwindigkeiten der Produkte alle in der selben Größenordnung. Bei Produktausbeuten, die im Konzentrationsbereich von etwa $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ liegen, wird ab einer

4 Ergebnisse und Diskussion

OH-Radikalkonzentration von ca. $[\text{OH}] = 10^9 \text{ cm}^{-3}$ eine merkliche Minderung erwartet. Das führt bei direkter Bestimmung von $\Delta[\text{uni}]$ zu einem Wert, der zu klein ist. Um diese Fehlerquellen auszuschließen, wird bei den nachfolgenden Experimenten zur Bestimmung des Verhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ ein OH-Fänger zugesetzt.

Auch Wandreaktionen können Verluste an Produkten verursachen und eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen dem direkt und indirekt bestimmten Wert für $\Delta[\text{uni}]$ geben. Durch die beiden funktionellen Gruppen OH und NO_3 ist beispielsweise bei 4-Hydroxybutylnitrat eine Neigung zur Wandreaktion denkbar.

Werden die 1-Butoxyradikale durch Photolyse von 1-Butylnitrit hergestellt, ergibt sich U durch Korrektur um die Ausbeuten der Nebenprodukte Propionaldehyd, 1-Propylperoxynitrat und 1-Propionylperoxynitrat:

$$U = \Delta[\text{Nitrit}] - \sum C_3 \quad (4.5)$$

$$\sum C_3 = \Delta[\text{Propionaldehyd}] + \Delta[\text{Propyl-PON}] + \Delta[\text{Propionyl-PON}] \quad (4.6)$$

Bei der Photolyse von 1-Butylnitrit beträgt die Summe der Ausbeuten der C3-Produkte ca. 10% ($T=311 \text{ K}$) bis ca. ein Drittel ($T=282 \text{ K}$) und die exakte Quantifizierung ist wegen verschiedener Gründe schwierig. Ein Teil der C3-Produkte liegt sehr wahrscheinlich als Peroxynitrate vor, ein anderer Teil ist sehr wahrscheinlich Propionaldehyd. In den IR-Spektren von Peroxynitrat überlagern sich die charakteristischen Banden, was die Bestimmung von einzelnen Komponenten über Subtraktion von Referenzspektren erschwert. Bei Propionaldehyd, der gaschromatographisch nachgewiesen wird, ist die Ausbeute sehr klein, so dass die quantitative Bestimmung wegen der starken Streuung in diesem Konzentrationsbereich nicht mehr gelingt. Aus diesen Gründen wird im Nitritsystem der unimolekulare Reaktionskanal auf indirektem Weg nur unzureichend bestimmt und die direkte Bestimmung über die Produkte bevorzugt.

Die Sauerstoffreaktion wird über die Summe der Ausbeuten der Produkte der Reaktion von 1-Butoxyradikalen mit O_2 bestimmt. Das Hauptprodukt ist dabei *n*-Butanal. Ein kleiner Teil davon reagiert mit OH-Radikalen weiter und führt zu dem quantifizierten Folgeprodukt 1-Butyrylperoxynitrat (PON).

$$\Delta[\text{B}] = \Delta[n\text{-Butanal}] + \Delta[\text{PON}] \quad (4.7)$$

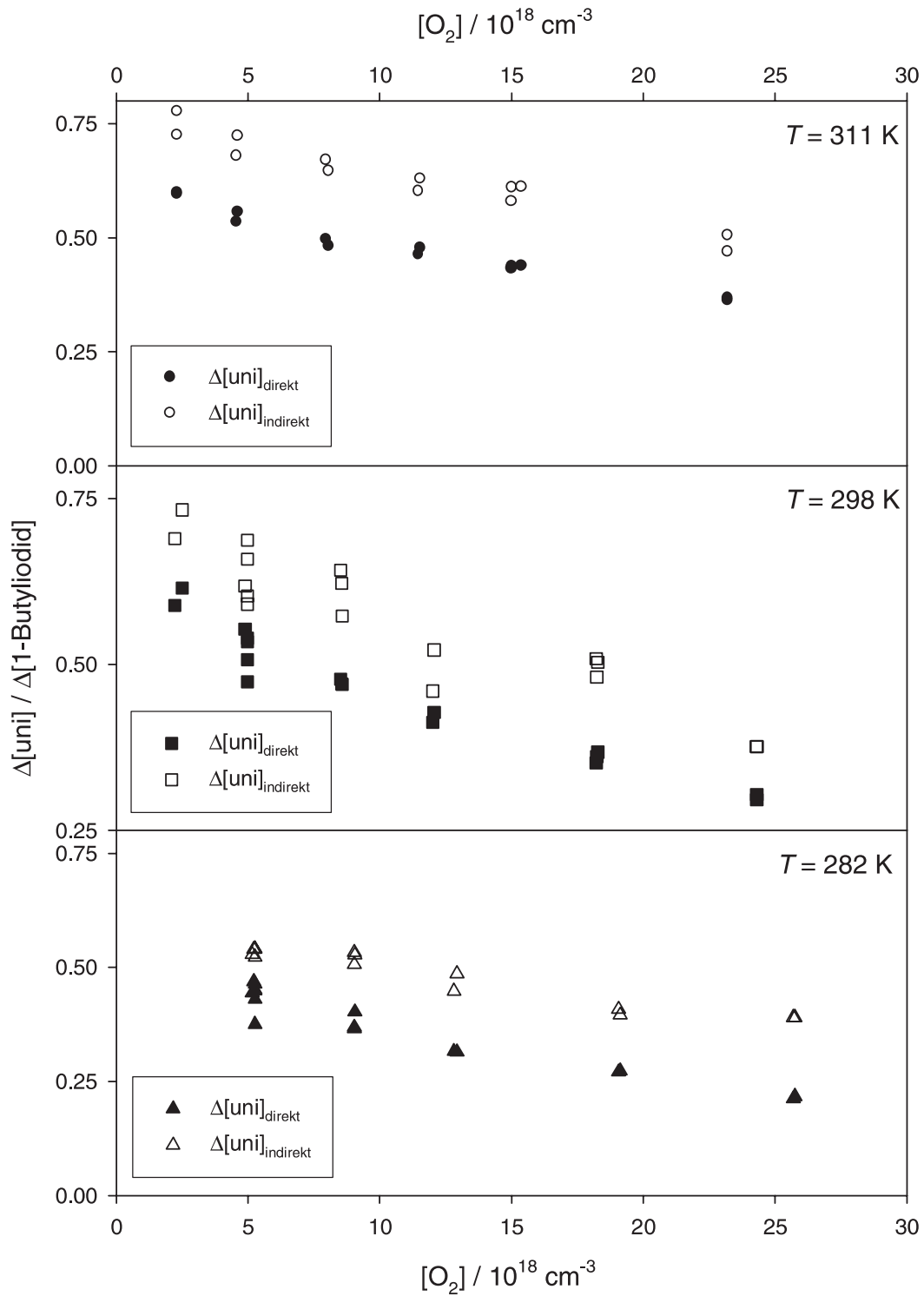


Abbildung 4.12: Photolyse von 1-Butyliodid — $\Delta[\text{uni}]_{\text{direkt}}$, bestimmt als Summe der Isomerisierungsprodukte nach Gleichung (4.4), gegenüber $\Delta[\text{uni}]_{\text{indirekt}}$, bestimmt über die Differenz aus korrigiertem Umsatz und den Produkten des Sauerstoffkanals nach Gleichung (4.2)

4 Ergebnisse und Diskussion

Nach diesen beiden Methoden erhält man für die $[\text{O}_2]$ -Abhängigkeit von $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ (2.39) die beiden Gleichungen:

$$(k_3/k_4)_{\text{eff,indirekt}} = \frac{\Delta [\text{uni}]_{\text{indirekt}} [\text{O}_2]}{\Delta [\text{B}]} = A_{\text{indirekt}} + B_{\text{indirekt}} \cdot [\text{O}_2] \quad (4.8)$$

und

$$(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}} = \frac{\Delta [\text{uni}]_{\text{direkt}} [\text{O}_2]}{\Delta [\text{B}]} = A_{\text{direkt}} + B_{\text{direkt}} \cdot [\text{O}_2] \quad (4.9)$$

Photolyse von 1-Butyliodid mit OH-Fänger

Bei der Erzeugung von 1-Butoxyradikalen durch Photolyse von 1-Butyliodid/ $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ -Gemischen wird zusätzlich Cyclohexan als OH-Fänger im Überschuss zugegeben (siehe Abschnitt 3.2.3). Das Verhältnis von Cyclohexan zu Iodid beträgt ca. zwei zu eins, was bewirkt, dass OH-Radikale mindestens 10mal schneller mit Cyclohexan reagieren als mit anderen anwesenden Reaktionspartnern wie 1-Butyliodid oder die das Kanalverhältnis bestimmenden Produkte.

1-Butyliodid/Cyclohexan/ $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}+h\nu$	
$[\text{1-Butyliodid}]_0$	$1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$[\text{Cyclohexan}]_0$	$2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$[\text{NO}]_0$	$(0.5\text{--}1.0) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
p_{O_2}	205–1000 mbar
p_{total}	1000 mbar O_2+N_2
T	282 K, 298 K, 311 K
$t_{h\nu}$	20 s
$-\Delta [\text{Iodid}]$	$(1.4\text{--}1.8) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$k_{h\nu}$	$6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 4.4: Photolyse von 1-Butyliodid mit OH-Fänger — Reaktionsbedingungen

Bei Anwesenheit des OH-Fängers kann man keine Verkleinerung des Umsatzes beobachten, jedoch verändert sich die Produktverteilung (siehe Abbildung 4.13). Die Ausbeute der Isomerisierungsprodukte (2-Hydroxy-THF, HBN und HCOOH) steigt ebenso wie die Formaldehydausbeute. Die OH-Radikalkonzentration ist ohne OH-Fänger demnach in einem Bereich ($\geq 10^9 \text{ cm}^{-3}$), der eine merkliche Minderung der Ausbeuten bewirkt.

Bei *n*-Butanal kann man die gegenteilige Wirkung beobachten. Dort sinkt die Ausbeute bei OH-Fänger-Zusatz. Das lässt sich nur dadurch erklären, dass ohne OH-Fänger eine zusätzliche *n*-Butanal-Quelle existiert. Das lässt sich auf die Reaktion

4 Ergebnisse und Diskussion

von 1-Butyliodid mit OH-Radikalen (siehe Reaktionen (3.9)–(3.11)) zurückführen. Die dabei gebildete Aldehydmenge muss die Menge, die gleichzeitig durch OH abgebaut wird, überwiegen. Experimente, in denen 1-Butyliodid mit OH-Radikalen umgesetzt wurde, zeigten, dass dabei *n*-Butanal entsteht oder eine Komponente mit der selben Retentionszeit im GC und einem ähnlichen IR-Spektrum. Da jedoch kein verringerter Umsatz von Iodid bei OH-Fänger-Zusatz beobachtet wird, würde $\Delta[\text{uni}]_{\text{indirekt}}$ durch die zusätzliche *n*-Butanal-Menge zu klein bestimmt. Das Gegenteil wurde jedoch beobachtet, $\Delta[\text{uni}]_{\text{indirekt}} > \Delta[\text{uni}]_{\text{direkt}}$. Möglicherweise sind bisher unbekannte Reaktionen von 1-Butyliodid mit OH und den auftretenden Intermediaten dafür verantwortlich.

Der Vergleich der direkt bestimmten Werte $\Delta[\text{uni}]$ mit den indirekt bestimmten für die unimolekularen Reaktionen aus den Photolyseexperimenten mit 1-Butyliodid und OH-Fänger-Zusatz zeigt bei $T = 282$ K eine ähnlich große Abweichung wie bei den Experimenten ohne Cyclohexanzusatz, bei $T = 298$ K stimmen die beiden Werte bei kleinen p_{O_2} fast überein und bei $T = 311$ K gibt es keine Abweichung (Abbildung 4.14). Unterdrücken der OH-Reaktionen führte also zumindest teilweise zu einer Verminderung der Abweichung zwischen $\Delta[\text{uni}]_{\text{direkt}}$ und $\Delta[\text{uni}]_{\text{indirekt}}$.

Bei indirekter Auswertung des Verhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff,indirekt}}$ nach Gleichung (4.8) sind die Steigungen B_{indirekt} der resultierenden Geraden zwar nicht gleich Null, sie zeigen aber keinen Gang mit der Temperatur. Da B ein Maß für das Auftreten angeregter Alkoxyradikale ist ($B = k_2/k_1$), sollten die Geraden mit zunehmender Temperatur steiler werden. Aber die Werte für B_{indirekt} bei $T = 282$ K und $T = 298$ K sind gleich und bei $T = 311$ K wird der Wert für B entgegen den Erwartungen sogar niedriger. Der daraus bestimmte Anteil chemisch aktivierter 1-Butoxyradikale wäre für $T = 282$ K und $T = 298$ K bei ca. 40% und bei $T = 311$ K etwa ein Drittel.

Die $[\text{O}_2]$ -Abhängigkeit des Geschwindigkeitskonstantenverhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9) ergibt für die Steigung B_{direkt} innerhalb der Fehlergrenzen (1σ) einen Wert von $B_{\text{direkt}} = 0$ (siehe Abbildung 4.15). Das bedeutet, dass angeregte 1-Butoxyradikale nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteil auftreten. Für $T = 298$ K ergibt sich ein Anteil angeregter Radikale F^* von nur ca. 5%. Deshalb wird auch bei der Bestimmung von k_3 aus A_{direkt} nach Gleichung (2.37) $B = 0$ gesetzt, so dass gilt:

$$k_3 = A_{\text{direkt}} \cdot k_4 \quad (4.10)$$

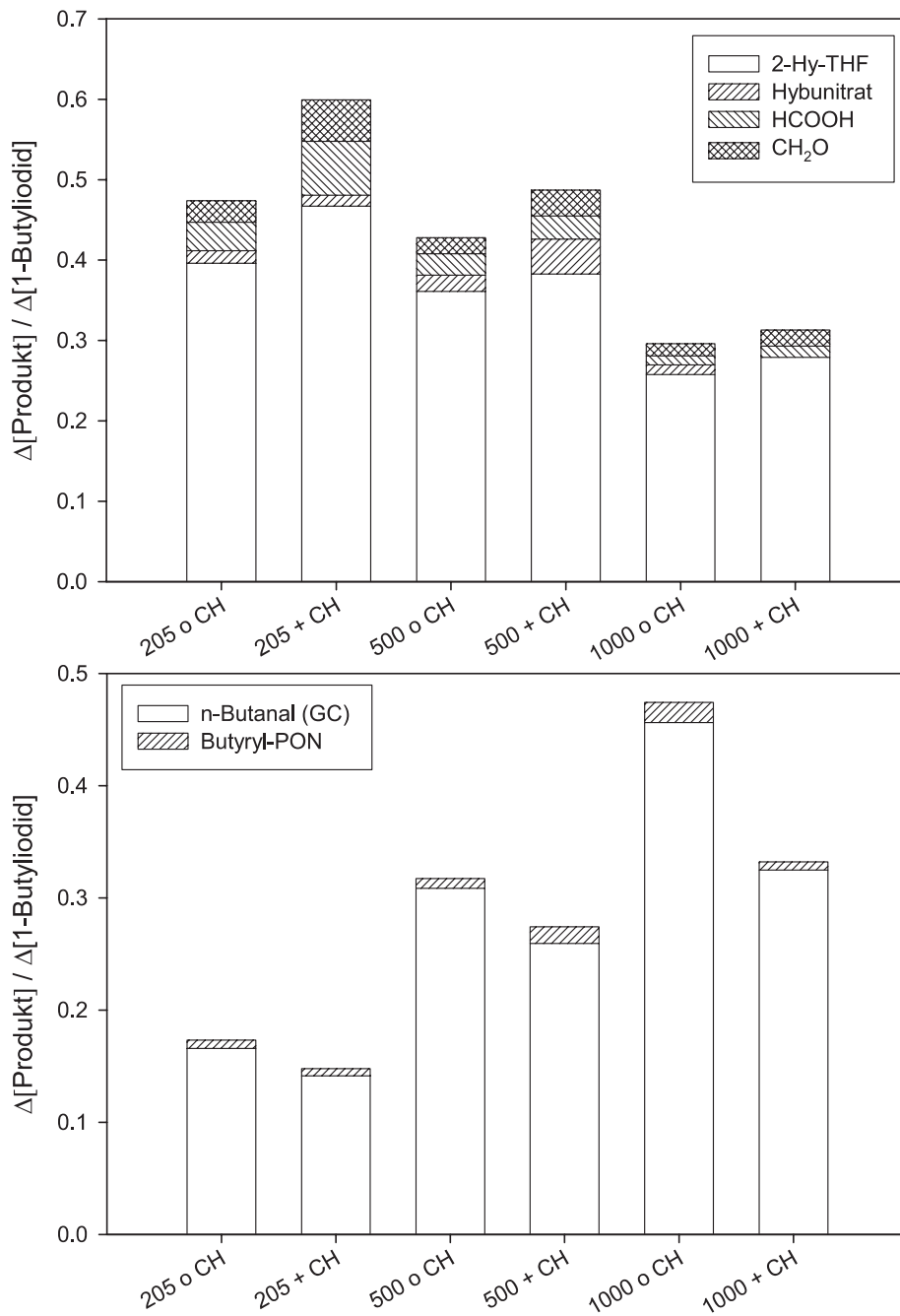


Abbildung 4.13: Photolyse von 1-Butyliodid mit OH-Fänger — Oben: Einfluss des OH-Fängers Cyclohexan auf die Produkte der Isomerisierungsreaktion 2-Hydroxy-THF, 4-Hydroxybutylnitrat (HBN), HCOOH und auf das Produkt des unimolekularen Zerfalls CH_2O bei $T = 298$ K; unten: Einfluss auf die Produkte des Sauerstoffkanals *n*-Butanal und 1-Butyrylperoxynitrat (PON) bei $T = 298$ K; Beschriftung x-Achse: $p_{O_2} = 205, 500, 1000$ mbar; o CH \equiv ohne OH-Fänger, + CH \equiv mit OH-Fänger

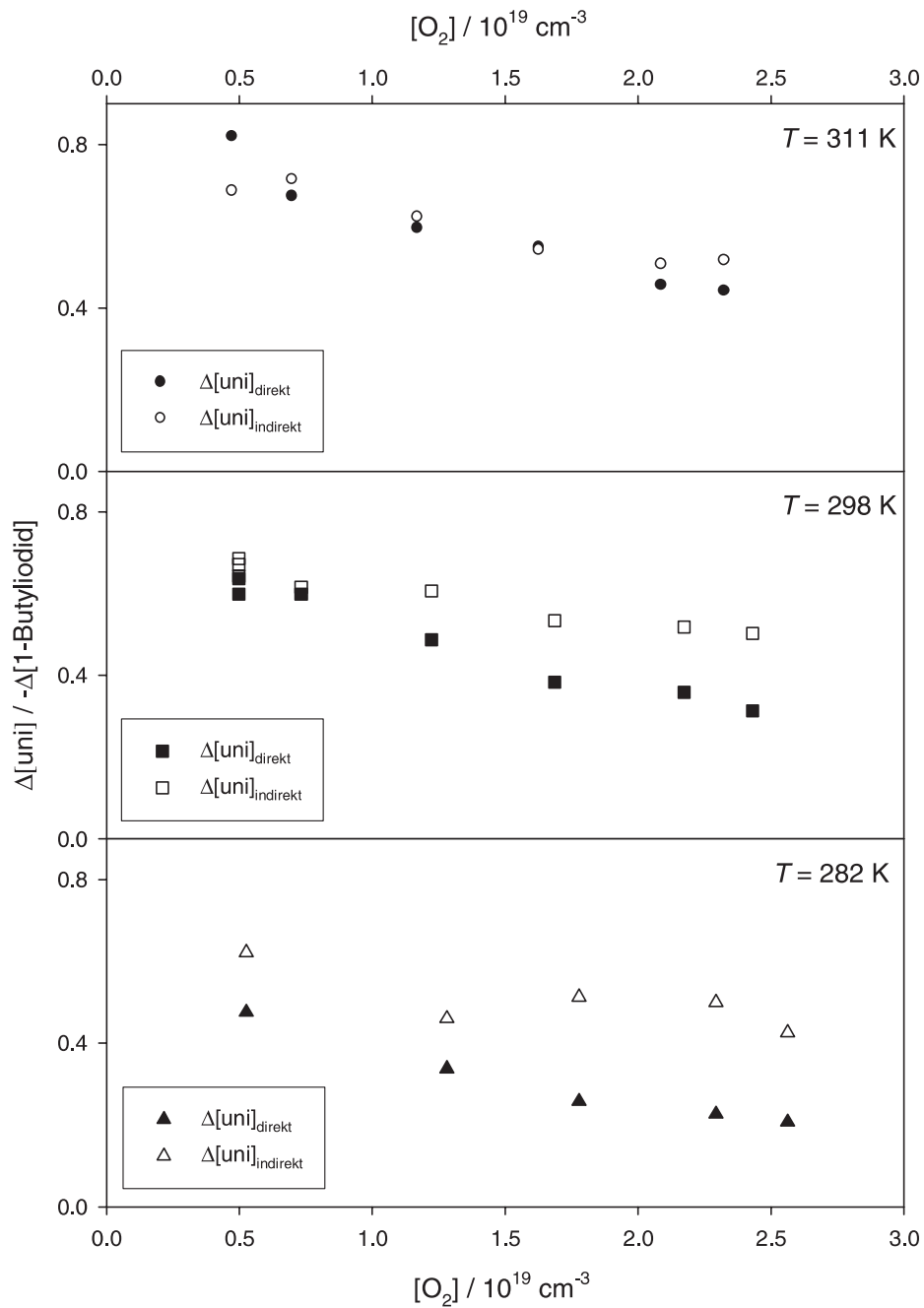
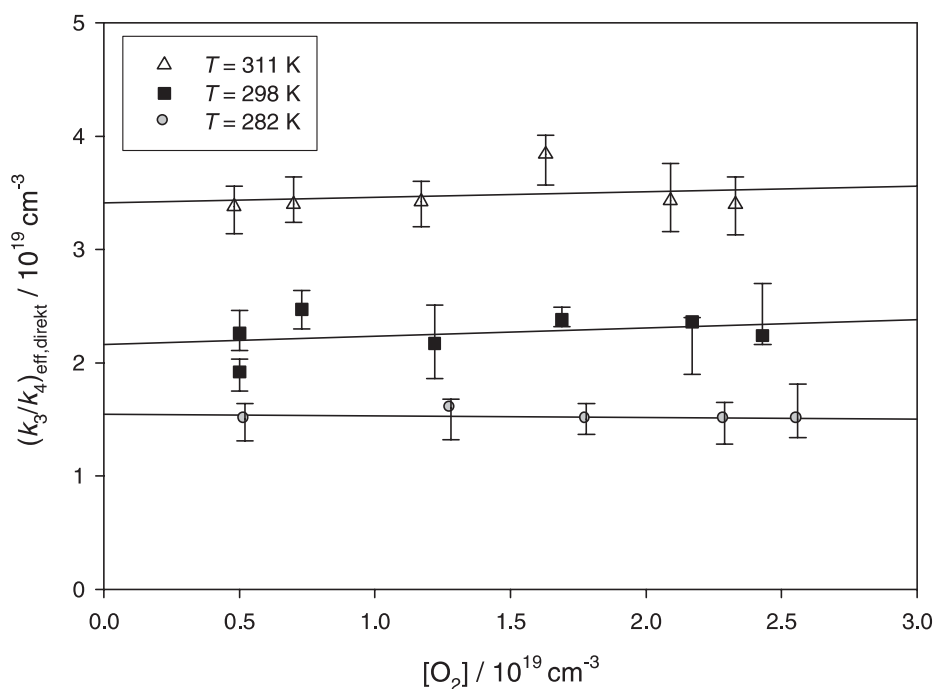


Abbildung 4.14: Photolyse von 1-Butyliodid mit OH-Fänger – Direkte Bestimmung des unimolekularen Reaktionskanals $\Delta[\text{uni}]_{\text{direkt}}$ gemäß Gleichung (4.4) gegenüber dem indirekt bestimmten Wert $\Delta[\text{uni}]_{\text{indirekt}}$ nach Gleichung (4.2)



T /K	$B_{\text{direkt}} = m$	$(k_3/k_4) = A_{\text{direkt}} = y_0$ / 10^{19} cm^{-3}	k_3 / $10^5 \text{ s}^{-1(1)}$	$\ln [(k_3)/\text{s}^{-1}]$
282	-0.02 ± 0.03	1.55 ± 0.06	1.32	11.8
298	0.07 ± 0.09	2.16 ± 0.14	2.05	12.2
311	0.05 ± 0.12	3.41 ± 0.18	3.48	12.8

⁽¹⁾ Unter Verwendung von $k_4 = 6.0 \times 10^{-14} e^{(-550 \text{ K}/T)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]

Abbildung 4.15: Photolyse von 1-Butyliodid mit OH-Fänger — $[\text{O}_2]$ -Abhängigkeit von $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9); die Steigungen m entsprechen dem Parameter B_{direkt} und die y -Achsenabschnitte y_0 dem Parameter A_{direkt}

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Geschwindigkeitskonstante k_4 für die Reaktion von 1-Butoxyradikalen mit Sauerstoff wird nach Gleichung (2.2) [9] für die verwendeten Temperaturen berechnet. k_3 wird für $B_{\text{direkt}} = 0$ bei den Temperaturen $T = 282$ K, 298 K und 311 K bestimmt.

Temperaturabhängigkeit der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_3

Messung der Produktverteilung der Photolyseexperimente mit 1-Butyliodid und Cyclohexanzusatz bei unterschiedlichen Temperaturen, $T = 282$ K, 298 K und 311 K, und Auswertung über das direkte Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ gemäß Gleichung (4.9) mit Bestimmung beider Reaktionskanäle über die Produktausbeuten ergibt für die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_3 von 1-Butoxyradikalen folgende Temperaturabhängigkeit (T in K), siehe auch Auftragung nach Arrhenius in Abbildung 4.16:

$$(k_3/\text{s}^{-1}) = 10^{(9.6 \pm 0.6)} \text{s}^{-1} \times \exp [(-24.1 \pm 3.4) \text{kJ mol}^{-1}/RT] \quad (4.11)$$

Bestimmt man die Temperaturabhängigkeit des thermischen Verhältnisses auf indirektem Weg über $(k_3/k_4)_{\text{eff,indirekt}}$ nach Gleichung (4.8) ergibt sich nach Berücksichtigen der angeregten Radikale nach Gleichung (2.37) fast dasselbe Ergebnis:

$$(k_3/\text{s}^{-1}) = 10^{(9.4 \pm 1.4)} \text{s}^{-1} \times \exp [(-24.4 \pm 7.9) \text{kJ mol}^{-1}/RT] \quad (4.12)$$

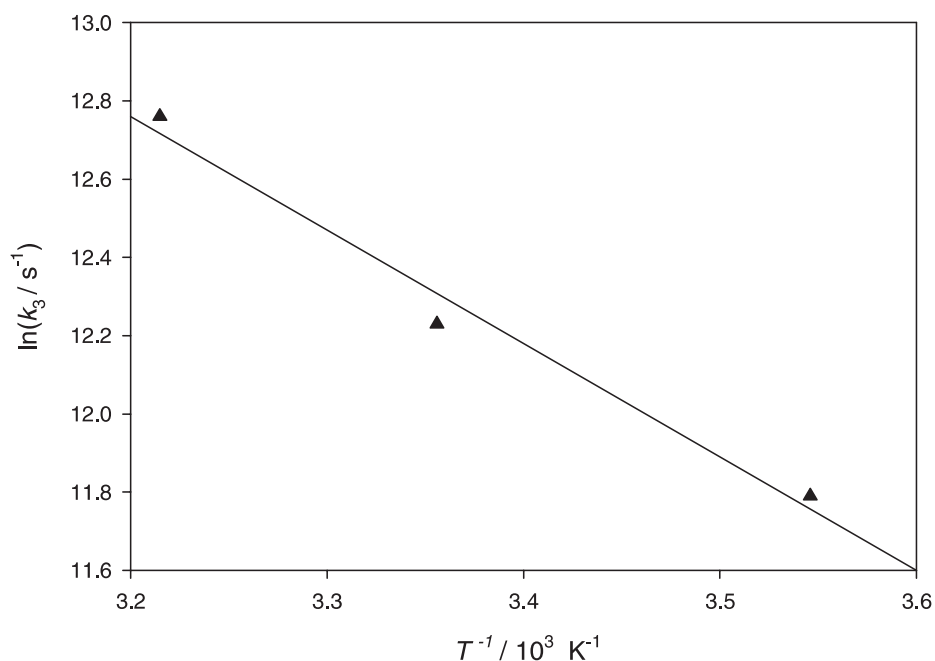


Abbildung 4.16: Photolyse von 1-Butyliodid mit OH-Fänger — Ergebnis für die Temperaturabhängigkeit der unimolekularen Geschwindigkeitskonstante k_3 von 1-Butoxyradikalen, bestimmt über das Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9), Geradengleichung: $\ln(k_3/s^{-1}) = (22.0 \pm 1.4) - [(2900 \pm 410 \text{ K})/T]$; Aktivierungsenergie E_A und Vorfaktor A , bzw. $\log A$, siehe unten

1-Butyliodid/Cyclohexan/ $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO} + h\nu$	$E_A/$ kJ mol^{-1}	$\log(A/s^{-1})$
k_3 aus $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9)	24.1 ± 3.4	9.6 ± 0.6

Photolyse von 1-Butylnitrit mit OH-Fänger

Analog zu den vorher betrachteten Experimenten mit 1-Butyliodid als Alkoxyvorläufersubstanz wird auch bei Photolyseexperimenten mit 1-Butylnitrit Cyclohexan im Überschuss vorgegeben, um Nebenreaktionen mit OH-Radikalen zu unterdrücken.

1-Butylnitrit/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ + hν	
[1-Butylnitrit] ₀	1.3 × 10 ¹⁵ cm ⁻³
[Cyclohexan] ₀	(2.2–4.4) × 10 ¹⁵ cm ⁻³
p _{O₂}	205–1000 mbar
p _{total}	1000 mbar O ₂ +N ₂
T	282 K, 298 K, 311 K
t _{hν}	20–30 s
–Δ [Nitrit]	(0.7–1.8) × 10 ¹⁴ cm ⁻³
k _{hν}	4.2 × 10 ⁻³ s ⁻¹ (T=298 K)

Tabelle 4.5: Reaktionsbedingungen bei Photolyseexperimenten mit 1-Butylnitrit und Cyclohexan als OH-Fänger

Durch Cyclohexanzusatz bei Photolyseexperimenten mit 1-Butylnitrit werden Abbaureaktionen mit OH-Radikalen unterdrückt, so dass die Ausbeute aller Produkte ansteigt. Die Wirksamkeit des OH-Fängers zeigt sich auch an der Ausbeute von 1-Butyrylperoxynitrat, die bei Cyclohexanzusatz merklich abnimmt (siehe Abbildung 4.17).

Im Gegensatz zum Ergebnis aus der Iodidphotolyse ist die Steigung B_{direkt} der resultierenden Geraden bei Auftragung als Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9) nicht gleich Null (siehe Abbildung 4.18). Das weist darauf hin, dass angeregte 1-Butoxyradikale eine Rolle spielen. B_{direkt} steigt mit zunehmender Temperatur an, was der erwartete Gang ist, da die mittlere innere Energie der 1-Butylnitritmoleküle mit der Temperatur zunimmt. Bei $T = 298$ K beträgt der Anteil chemisch aktivierter Radikale ca. 15%. Die überschüssige Energie der Radikale kann aus der Photolyse stammen (siehe Abschnitt 3.5).

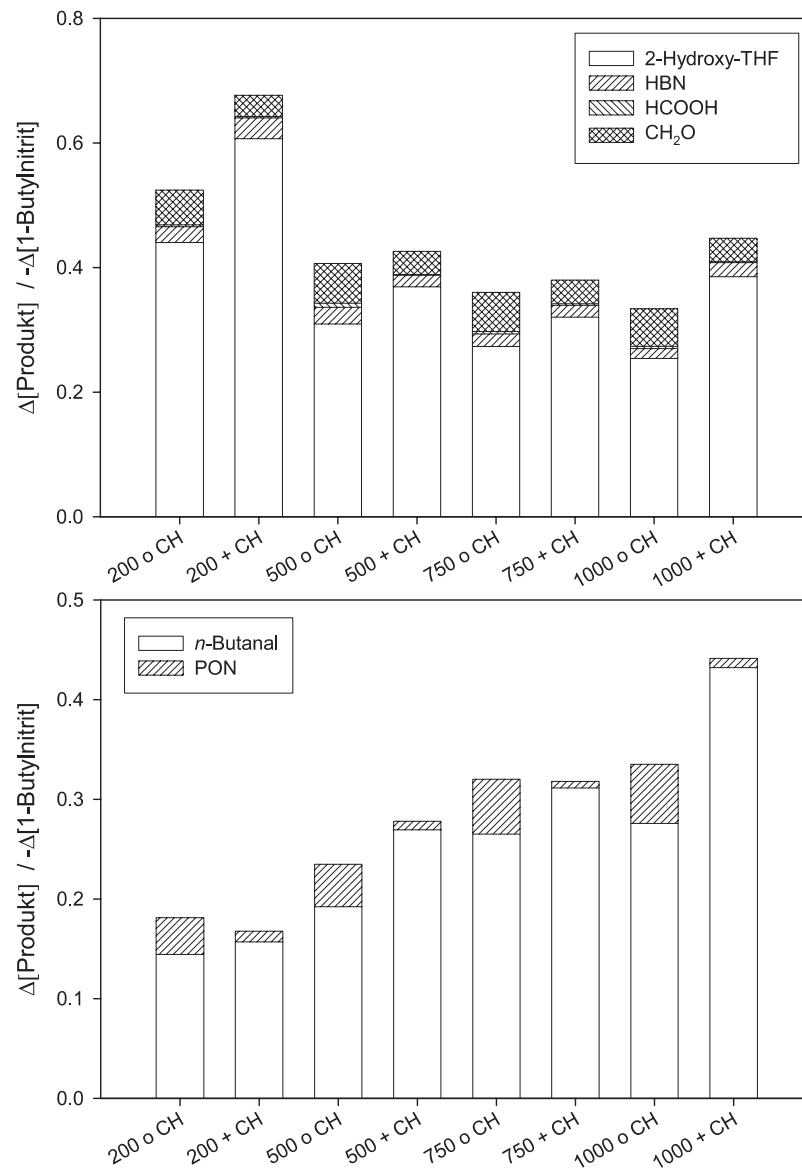
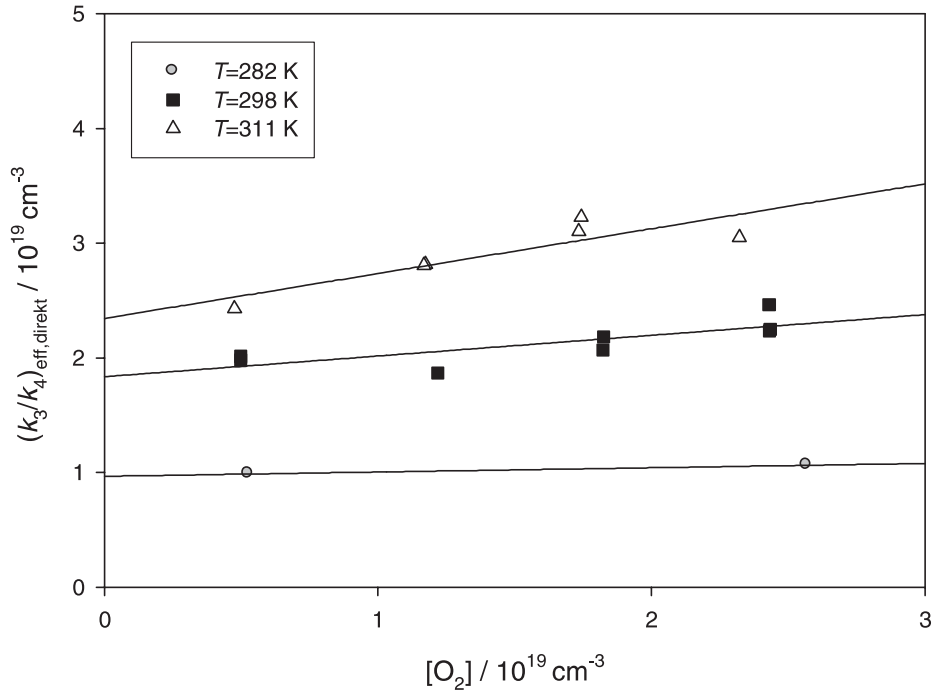


Abbildung 4.17: Photolyse von 1-Butylnitrit mit OH-Fänger — Oben: Einfluss des OH-Fängers Cyclohexan auf die Produkte der Isomerisierung (2-Hydroxy-THF, 4-Hydroxybutylnitrat (HBN), HCOOH) und auf CH_2O , das Produkt des unimolekularen Zerfalls, bei $T = 298$ K; unten: Einfluss des OH-Fängers auf die Produkte des Sauerstoffkanals (*n*-Butanal und 1-Butyrylperoxynitrat (PON)) bei $T = 298$ K; Beschriftung x-Achse: p_{O_2} =205, 500, 1000 mbar; o CH \equiv ohne OH-Fänger, + CH \equiv mit OH-Fänger

4 Ergebnisse und Diskussion



T /K	$B_{\text{direkt}} = m$	$A_{\text{direkt}} = y_0$ /10 ¹⁹ cm ⁻³	$(k_3/k_4) = \frac{A}{B+1}$ /10 ¹⁹ cm ⁻³	$(k_3)^{(1)}$ /10 ⁵ s ⁻¹⁽¹⁾	$\ln [(k_3)/\text{s}^{-1}]$	F^* /%
282	0.04	0.97	0.93	0.79	11.3	4
298	0.19 ± 0.06	1.83 ± 0.10	1.54	1.47	11.9	15
311	0.39 ± 0.11	2.34 ± 0.17	1.68	1.68	12.0	28

⁽¹⁾ Unter Verwendung von $k_4 = 6.0 \times 10^{-14} e^{(-550 \text{ K}/T)} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [9]

Abbildung 4.18: Photolyse von 1-Butylnitrit mit OH-Fänger — [O₂]-Abhängigkeit von $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9); die Steigungen m entsprechen dem Parameter B_{direkt} und die y -Achsenabschnitte y_0 dem Parameter A_{direkt}

Auswertung der Ergebnisse der Photolyseexperimente mit 1-Butylnitrit bei $T = 282$ K, 298 K und 311 K als Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9) ergibt für die Temperaturabhängigkeit von k_3 :

$$(k_3/\text{s}^{-1}) = 10^{(8.4 \pm 1.1)} \text{s}^{-1} \times \exp [(-18.6 \pm 6.2) \text{kJ mol}^{-1}/RT] \quad (4.13)$$

Vergleich der Ergebnisse der Photolyseexperimente mit 1-Butyliodid und 1-Butylnitrit

Trotz Berücksichtigung der chemisch aktivierten Radikale ergibt sich kein übereinstimmendes Ergebnis der beiden Systeme (Photolyse von 1-Butyliodid und Photolyse von 1-Butylnitrit) für die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_3 und ihre Temperaturabhängigkeit. Der Absolutwert für die thermische Geschwindigkeitskonstante k_3 nach Herausrechnen des Beitrags der angeregten Radikale zur Produktverteilung ist im Nitritsystem 25% niedriger als im Iodidsystem. Auch die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor für die Isomerisierung sind niedriger.

Ein wichtiger Unterschied zwischen dem Iodid- und Nitritsystem könnte in der stationären NO-Konzentration bestehen. Im Iodidsystem war immer soviel NO vorhanden, dass es während der Photolyse nicht vollständig verbraucht wurde. Im Nitritsystem wurde vor der Reaktion kein NO zugegeben. Zur Bildung der Alkoxyradikale wird bei der Photolyse von Alkylnitrit kein NO benötigt, aber bei der Weiterreaktion werden je nach Produkt 0–2 Äquivalente NO verbraucht. So benötigt die Bildung von *n*-Butanal aus 1-Butoxyradikalen kein NO, die Bildung von 2-Hydroxy-THF verbraucht 1 Äquivalent NO und für die Bildung von Ameisensäure werden 2 Äquivalente benötigt. Bei der Spaltung der RO-NO-Bindung bei der Nitritphotolyse wird pro gebildetem Alkoxyradikal ein NO frei. In IR-Spektren, die während der Photolyse aufgenommen wurden, konnte ebenso wie nach Ende der Photolyse kein NO nachgewiesen werden. Es wurde jedoch Bildung von NO₂ beobachtet. Dabei beträgt die Ausbeute an NO₂ ca. 30–50% bezogen auf den Umsatz an 1-Butylnitrit. Das zeigt, dass das gebildete NO sofort wieder verbraucht wurde. Der Mangel an NO benachteiligt Reaktionswege, die viel NO verbrauchen. Das macht sich z.B. bei der Ausbeute an Ameisensäure bemerkbar, die im Nitritsystem ohne NO-Zusatz geringer ist (0.2% für 298 K, 1 bar synthetische Luft) als im Iodidsystem mit NO ($\approx 5\%$, 298 K, 1 bar synthetische Luft). In Experimenten, in denen 1-Butylnitrit in Gegenwart von

NO photolysiert wurde stieg auch die HCOOH-Ausbeute auf Werte an, die mit dem Iodidsystem vergleichbar sind (8% für 298 K, 1 bar synthetische Luft). Bei NO-Mangel können Selbstreaktionen intermediär auftretender Peroxyradikale eine Rolle spielen, wobei in Disproportionierungsreaktionen eine Mischung aus verschiedenen Alkoholen, Aldehyden und Peroxiden entsteht [2].

Bei Erzeugung der Alkoxyradikale durch Photolyse von 1-Butyliodid/N₂/O₂/NO-Gemischen dagegen war das Verhältnis von Iodid zu NO meistens äquimolar. Auch nach Ende der Reaktion war NO noch im Produktgemisch vorhanden, d.h. für alle Reaktionswege standen während der gesamten Reaktionszeit genügend NO-Moleküle zur Verfügung. Unter diesen Bedingungen kann man davon ausgehen, dass die in Abschnitt 2.1 postulierten Reaktionen ablaufen.

Aus den oben genannten Gründen werden in der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse aus den Photolyseexperimenten mit 1-Butyliodid mit direkter Bestimmung über die Produktausbeuten bevorzugt.

Vergleich mit der Literatur

Der in dieser Arbeit über das effektive Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ nach Gleichung (4.9) bestimmte Wert für die Geschwindigkeitskonstante $k_3(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$ für 1-Butoxyradikale stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Werten der älteren Arbeiten von Carter *et al.* [64], Cox *et al.* [18] und Niki *et al.* [19] überein (siehe Tabelle 4.6). Ein direkter Vergleich mit der einzigen Absolutmessung von Hein *et al.* von 1999 [16] ist wegen des unterschiedlichen Gesamtdrucks schwierig. Unter Verwendung der von Somnitz graphisch angegebenen Druckabhängigkeit für k_3 [22] lässt sich der Wert von Hein *et al.* auf 1 bar extrapolieren; der so erhaltene Wert ist um etwa 50% niedriger als der Wert der vorliegenden Arbeit.

Gute Übereinstimmung ergibt sich für die Absolutwerte von k_3 aus dieser Arbeit mit den Ergebnissen der neueren Arbeiten von Cox *et al.* von 2005 und 2006 [25, 26]. Die hier bestimmten Werte für die Aktivierungsenergie E_A und den Vorfaktor A von k_3 sind jedoch etwas niedriger als die Ergebnisse von Cox *et al.* (siehe Abbildung 4.19).

In der Arbeit von 2005 verwendeten Cox *et al.* zwei unterschiedliche Alkoxyradikalquellen: Zum einen Photolyse von 1-Butylnitrit/N₂/O₂-Gemischen in Gegenwart des OH-Fängers Cyclohexan und zum anderen Photolyse von *n*-Butan/Methylnitrit/NO/-

N_2/O_2 -Gemischen bei ca. 370 nm. Im ersten Fall entstehen die 1-Butoxyradikale im Primärschritt der Photolyse von 1-Butylnitrit durch $\text{RO-NO} + h\nu$, im zweiten Fall über die Reaktion von 1-Butylperoxyradikalen mit NO. Die Auswertung erfolgte beide Male indirekt, d.h. das einzige quantifizierte Produkt war *n*-Butanal. Ist die Ausbeute von *n*-Butanal fehlerbehaftet, so verstärkt sich dieser Fehler in dem Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,indirekt}} = (U - \Delta[\text{B}]) / \Delta[\text{B}]$ bei der indirekten Auswertung (siehe Abschnitt 4.1.4). Cox *et al.* fanden keinen Hinweis auf angeregte 1-Butoxyradikale, auch nicht bei den Photolyseexperimenten mit 1-Butylnitrit, im Unterschied zu ähnlichen Experimenten in der vorliegenden Arbeit (Steigung $B \neq 0$). Das kann an der Art der Auftragung der Ergebnisse als Kanalverhältnis ($U/\Delta[\text{B}]$) gegen die inverse Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]^{-1}$ liegen, bei der $B = (k_2/k_1)$ über den Achsenabschnitt bestimmt wird und nicht als Steigung. Die Regressionsanalyse ihrer tabellierten Ergebnisse zeigt bei den Versuchen mit *n*-Butan, dass $B > 0$. Mit den dort angegebenen Werten für y_0 ergibt sich bei $T = 298$ K ein Anteil angeregter 1-Butoxyradikale von ca. 28%.

In der Arbeit von 2006 bestimmten Cox *et al.* beide Reaktionskanäle direkt über die Produktausbeuten. k_3 erweist sich auf diesem Weg etwas weniger abhängig von der Temperatur als in der Arbeit von 2005 und rückt näher an das Ergebnis dieser Arbeit. Das Hauptprodukt der Isomerisierungsreaktion wurde über IR-Banden bei 979 und 1074 cm^{-1} quantifiziert. Cox *et al.* bezeichneten es als 4-Hydroxybutanal, schlossen jedoch nicht aus, dass das Produkt teilweise als cyclisches Halbacetal vorliegt. In der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, dass die von Cox *et al.* zur Auswertung verwendeten und 4-Hydroxybutanal zugeschriebenen Banden zu 2-Hydroxy-THF gehören (siehe Abschnitt 3.3.1). Das Ausmaß des Isomerisierungskanals wurde von ihnen allein auf der Grundlage der 2-Hydroxy-THF-Banden bestimmt, andere Produkte wurden nicht berücksichtigt. Wie Experimente in der vorliegenden Arbeit zeigten, steigt durch NO-Zugabe auch bei der Photolyse von 1-Butylnitrit die Ausbeute an Ameisensäure, welches auch ein Produkt der Isomerisierungsreaktion ist, stark an (von 0.2% bei Zugabe von NO auf 8% bei 298 K und 1 bar Luft). Im Produktspektrum, das Cox *et al.* in ihrer Arbeit zeigen, kann man bei ca. 1100 cm^{-1} auch eine scharfe Absorptionsbande erkennen, die möglicherweise zu HCOOH gehört (Q-Zweig bei 1105 cm^{-1}). Die HCOOH-Ausbeute zeigte bei den Experimenten in der vorliegenden Arbeit keine Temperaturabhängigkeit. Es ist zu erwarten, dass sich die Ergebnisse von Cox *et al.* bei Berücksichtigung der Ameisensäure nochmals zu schwächerer Temperaturabhän-

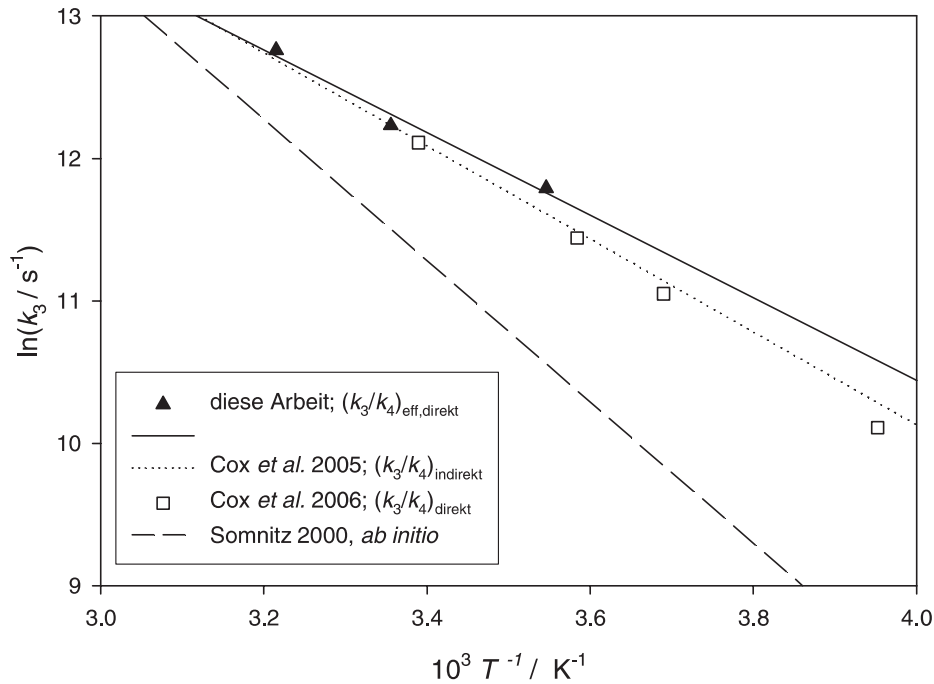


Abbildung 4.19: Photolyse von 1-Butyliodid mit OH-Fänger — In dieser Arbeit bestimmte Temperaturabhängigkeit der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_3 von 1-Butoxyradikalen, ausgewertet über das effektive Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.9) mit Bestimmung der konkurrierenden Reaktionskanäle über die Produktausbeuten im Vergleich mit aus der Literatur bekannten Daten von Cox *et al.* [25] [26] (experimentell) und von Somnitz *et al.* [65] (RRKM)

gigkeit hin verschieben würden.

Über *ab initio*-Rechnungen gewonnene Werte für k_3 (298 K, 1 bar) liegen niedriger als die experimentell bestimmten Werte, während sich meistens eine stärker ausgeprägte T -Abhängigkeit ergibt (siehe Tabelle 4.7). Die Abweichung von einem Faktor 2 zwischen experimentellem und berechnetem Wert, wie beim Vergleich des Absolutwerts für k_3 der vorliegenden Arbeit mit dem Wert von Somnitz *et al.* aus RRKM/ME-Rechnungen [65], ist nicht ungewöhnlich groß. Mit dem Absolutwert für k_3 von Méreau *et al.* ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

Quelle	Methode, Auswertung	k_3 / 10^5 s^{-1}	$k_3(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$ / 10^5 s^{-1}	E_A / kJ mol^{-1}	$\log(A/\text{s}^{-1})$
Carter 1979 [64]	relativ zu Rkt. mit O_2 (k_4), indirekt (k_3/k_4) = $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (303 K)	1.6 ⁽¹⁾ (303 K)			
Cox 1981 [18]	relativ zu Rkt. mit O_2 (k_4), indirekt (k_3/k_4) = $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (295±2 K)	1.4 ⁽¹⁾ (295±2 K)			
Niki 1981 [19]	relativ zu Rkt. mit O_2 (k_4), indirekt (k_3/k_4) = $(1.9 \pm 0.2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (298±2 K)		1.8 ⁽¹⁾		
Morabito 1987 [15]	relativ zu Rkt. mit NO (k_{NO}), indirekt (k_3/k_{NO}) = $9.7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (298 K)			33.5	11.25
Hein 1999 [16]	Absolutmessung $k_3 = 0.35 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (293 K, 50 mbar)	1.1 ⁽³⁾ (290 K, 1 bar)			
Cox 2005 [25]	relativ zu Rkt. mit O_2 (k_4), indirekt (k_3/k_4) = $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (298 K)		2.0 ⁽¹⁾	27.2	10.1
Cox 2006 [26]	relativ zu Rkt. mit O_2 (k_4), direkt (k_3/k_4) = $(1.8 \pm 0.4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (295 K)		2.1 ⁽¹⁾	29.7	10.5
diese Arbeit ⁽⁴⁾	relativ zu Rkt. mit O_2 (k_4), direkt (k_3/k_4) = $(2.2 \pm 0.1) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (298 K)		2.1 ⁽¹⁾	24.1	9.6

⁽¹⁾ mit k_4 (298 K) = $9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]

⁽²⁾ mit $k_{\text{NO}} = 2.6 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [15]

⁽³⁾ mit p -Abhängigkeit für k_3 von Somnitz 2000 [22] : ($k_{50 \text{ mbar}}/k_{1000 \text{ mbar}}$) ≈ 0.31 ($T=290 \text{ K}$)

⁽⁴⁾ aus Experimenten mit 1-Butyliodid/ $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO} + h\nu$ mit OH-Fänger über (k_3/k_4)_{eff,direkt} $\approx \frac{k_3}{k_4}$

Tabelle 4.6: Experimentelle Daten für die Geschwindigkeitskonstante k_3 (1 bar, Zimmertemperatur) für 1-Butoxyradikale und die Temperaturabhängigkeit von k_3 im Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit

Quelle	Methode	T /K	p	k_{3a} / 10^5 s^{-1}	E_A /kJ mol $^{-1}$	$\log(A/\text{s}^{-1})$
Lendvay 1998 [21]	BAC-MP4	300	1 bar	1.15	–	–
	MP4-SAC2+ corr. MP4	300	1 bar	0.85	–	–
Somnitz 2000 [22]	RRKM/ME (G2PMP2,SVP)	300	1 bar	1.0	41.4	12.3
Vereecken 2003 [23]	RRKM B3LYP/6-31G(d,p)	298	1 atm	1.4	34.2	11.2
Méreau 2003 [24]	RRKM B3LYP/6-31G(d,p)	298	∞	1.8	40.6	12.4
diese Arbeit, mit $k_{3a} = k_3$	Relativmessung	298	1 bar	2.1 ⁽¹⁾	24.1	9.6

⁽¹⁾ Unter Verwendung von $k_4 = 6.0 \times 10^{-14} e^{(-550 \text{ K}/T)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]

Tabelle 4.7: Berechnete Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_{3a} der Isomerisierungsreaktion von 1-Bu-toxyradikalen und Temperaturabhängigkeit von k_{3a} im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit

4.2 1-Pentoxyradikale

4.2.1 Photolyse von 1-Pentyljodid

Nach der Photolyse von 1-Pentyljodid in synthetischer Luft und in Gegenwart von NO bei $T = 298$ K wurden als Produkte im IR-Spektrum des Gemischs 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, *n*-Pentanal, 1-Pentylnitrat, Ameisensäure, Formaldehyd, HONO und HNO₃ nachgewiesen (siehe Tabelle 4.8 und Abbildungen 4.20, 4.21 und 4.22).

Versuch	1	2	3	4
$c_0(\text{Iodid}) / 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	5.1	4.9	4.9	2.5
$c_0(\text{Cyclohexan}) / 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	9.7	10.2	10.0	5.3
$c_0(\text{NO}) / 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	4.5	4.5	3.7	3.7
$t_{\text{h}\nu} / \text{s}$	40	40	20	40
$-\Delta c(\text{Iodid})/c_0(\text{Iodid}) / \%$	19	20	10	21
$k_{\text{h}\nu} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	5.3	5.5	5.2	6.0
$-\Delta c(\text{Produkt})/\Delta c(\text{Iodid}) / \%$				
2-Hydroxy-5-methyl-THF	39	38	43	40
1-Pentylnitrat	15	15	15	14
Ameisensäure	11	11	12	12
1-Penten	6	7	4	6
Formaldehyd	4	4	4	5
<i>n</i> -Pentanal	2	2	2	2
Rest	23	24	20	21

Tabelle 4.8: Photolyse von 1-Pentyljodid ohne OH-Fänger — Versuchsbedingungen und Produktverteilung bei Experimenten in Luft bei 298 K

Die Produkte wurden über Infrarotspektroskopie identifiziert. Die quantitative Bestimmung erfolgte über spektrale Subtraktion von Referenzspektren vom Produktspektrum. *n*-Pentanal wurde mittels gaschromatographischer Analyse von Gasproben aus dem Produktgemisch quantifiziert.

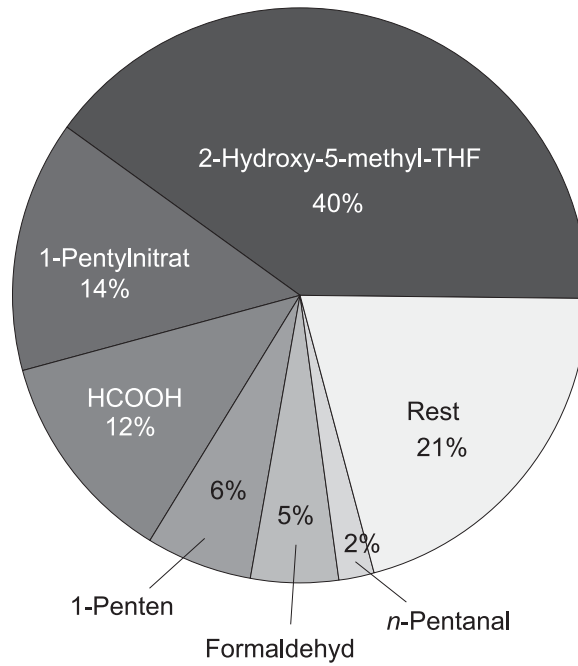


Abbildung 4.20: Photolyse von 1-Pentyljodid ohne OH-Fänger — Produktverteilung nach Photolyse bei $T = 298$ K in 1000 mbar synthetischer Luft, siehe Versuch 4 in Tabelle 4.8

Bei Versuchen zur Bestimmung des Verhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ wurde Cyclohexan im Überschuss als OH-Fänger zugegeben, um damit Nebenreaktionen mit OH-Radikalen, z.B. den Abbau von Produkten oder Aldehydbildung durch Reaktion von OH mit 1-Pentyljodid, zu unterdrücken. Die Geschwindigkeit der OH-Abbaureaktionen liegt schätzungsweise wieder in demselben Bereich wie die der analogen Reaktionen im 1-Butoxy-System ($k_{\text{OH}} \approx (5 - 20) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Dabei wurde ca. doppelt soviel Cyclohexan zugesetzt wie 1-Pentyljodid, wie bei den vorhergehenden Versuchen mit 1-Butyljodid. Analog dazu werden der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 200 bis 1000 mbar variiert und mehrere Messreihen im Temperaturbereich 282 K bis 311 K aufgenommen, um Aufschluss über die Temperaturabhängigkeit von k_3 und das Auftreten angeregter 1-Pentoxyradikale zu erhalten.

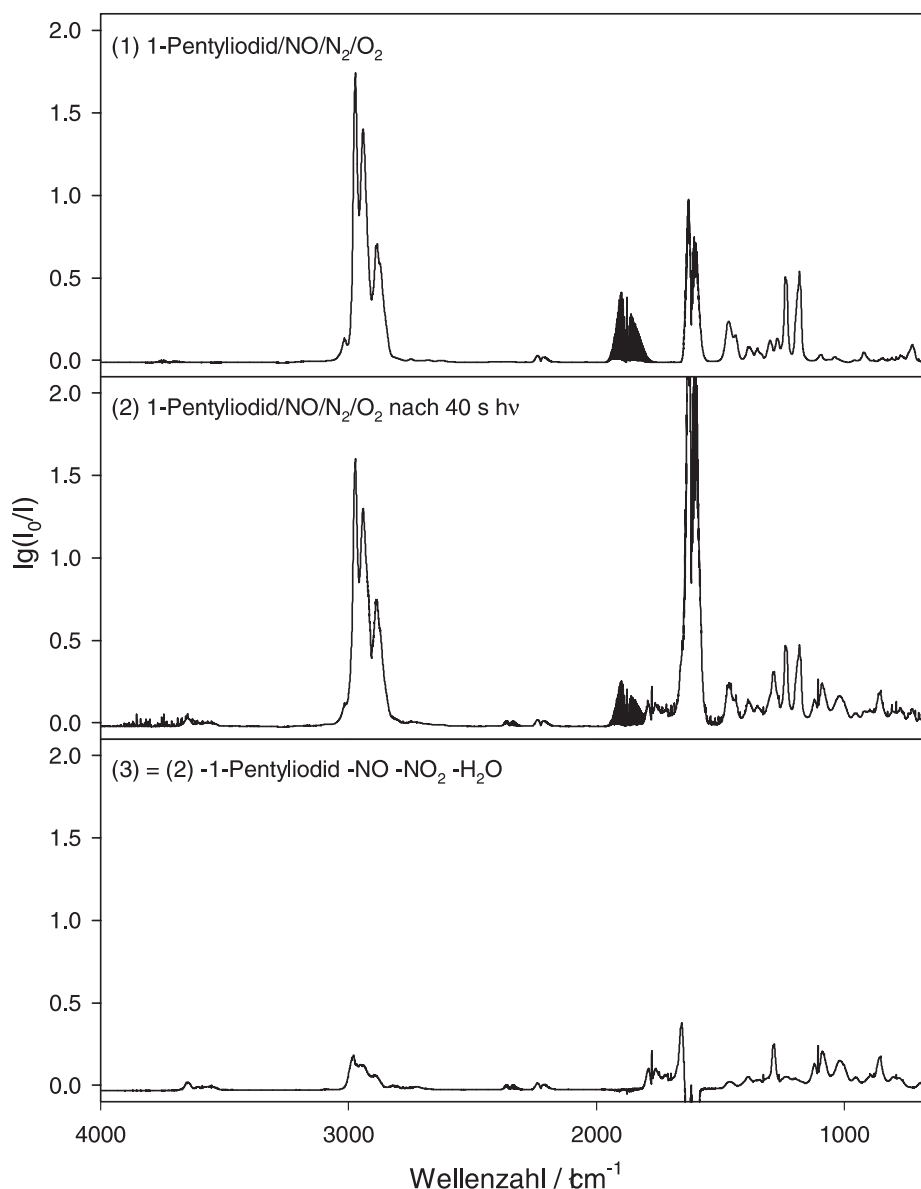


Abbildung 4.21: Photolyse von 1-Pentylidid ohne OH-Fänger — IR-Spektren eines Experiments in 1000 mbar Luft bei $T = 298$ K, (1) vor Photolyse, (2) Produktspektrum, (3) Produktspektrum nach spektraler Subtraktion von Reaktanten und Nebenprodukten (1-Pentylidid, NO, NO₂, H₂O); siehe Abbildung 4.22 für die Subtraktion weiterer Absorptionsbanden

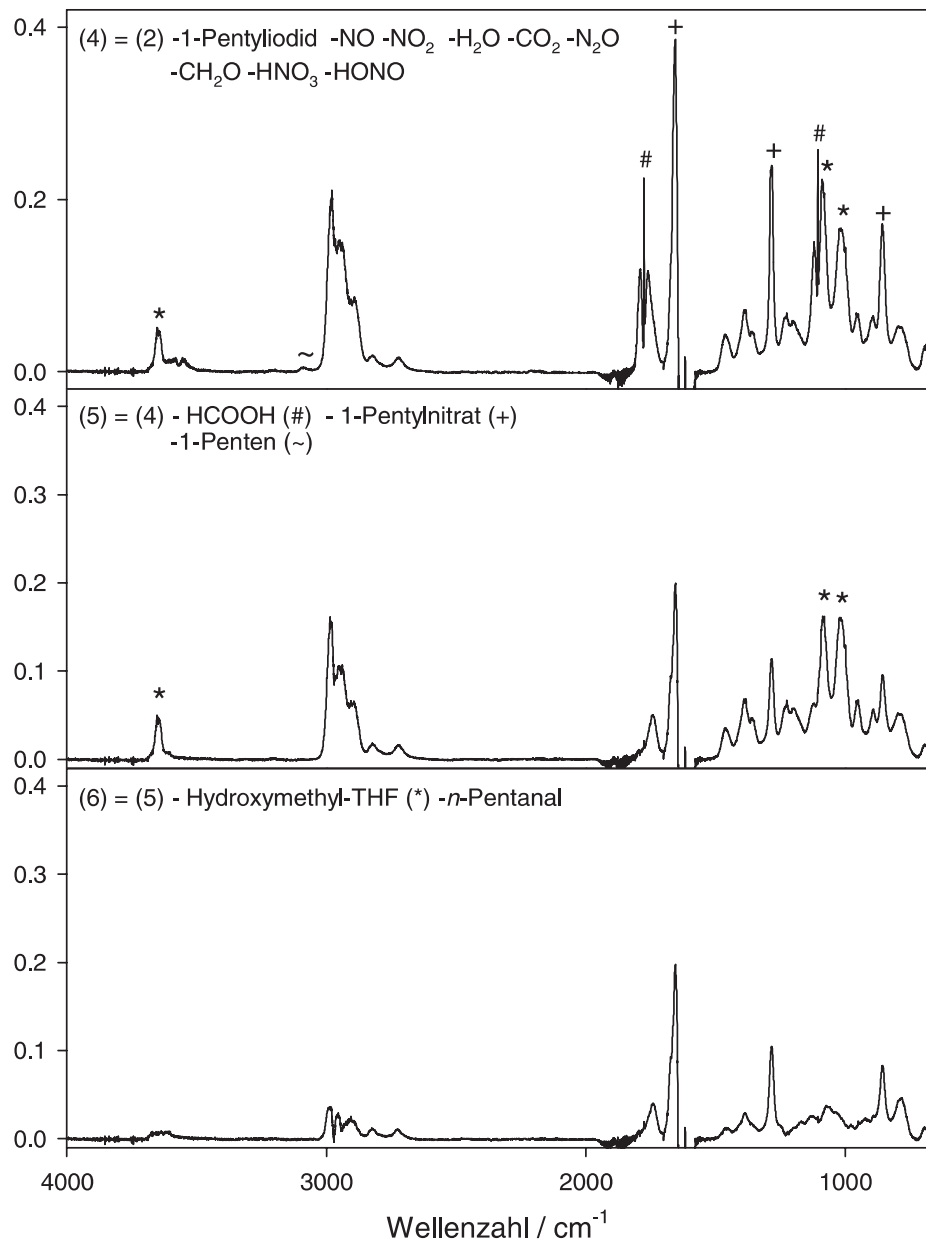


Abbildung 4.22: Photolyse von 1-Pentyljodid ohne OH-Fänger — IR-Spektren eines Experiments in 1000 mbar Luft bei $T = 298$ K, (4) bis (6): Produktspektren nach spektraler Subtraktion der Absorptionen von *n*-Pentanal, 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran (*), 1-Penten (~), Nitrat (+) und Ameisensäure (#)

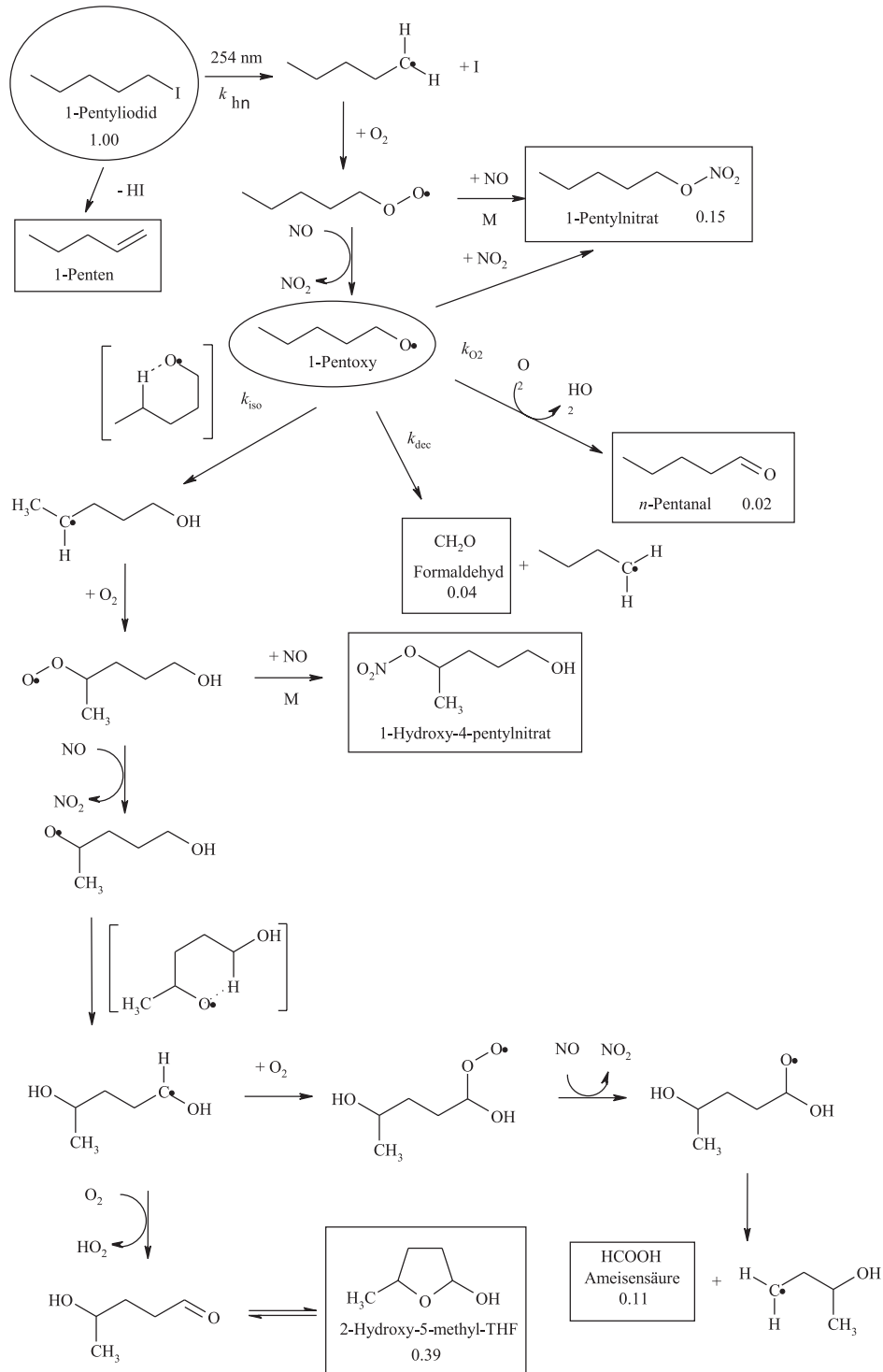


Abbildung 4.23: Photolyse von 1-Pentyljodid — Schematische Darstellung der Reaktionen; Ausbeuten quantifizierter Produkte von Versuch 1 (siehe Tabelle 4.8) bei 298 K und in 1000 mbar synthetischer Luft

4.2.2 Identifizierung von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran

Es wurde vermutet, dass bei der Photolyse von 1-Pentyljodid 2-Hydroxy-5-methyl-THF nach dem gleichen Mechanismus gebildet wird wie 2-Hydroxy-THF bei der Photolyse von 1-Butyljodid. Darum wurde 2-Hydroxy-5-methyl-THF synthetisiert (siehe Abschnitt 3.3.3).

Beim Vergleich von Restspektren aus den Photolyseexperimenten mit 1-Pentyljodid mit dem Spektrum des synthetisierten 2-Hydroxy-5-methyl-THF erkennt man mehrere Übereinstimmungen. Die OH-Banden beider Spektren überlagern sich nicht nur, sondern weisen beide ein Minimum bei 3649 cm^{-1} auf. Im Fingerprint-Bereich des Spektrums stimmen die beiden intensiven Banden bei 1087 cm^{-1} und 1016 cm^{-1} gut überein. Offensichtlich handelt es sich in beiden Fällen um die gleiche Verbindung (Abbildungen 4.24 und 4.25).

Als Hauptprodukt der Isomerisierungsreaktion von 1-Pentoxyradikalen wurde zunächst 4-Hydroxypentanal vorhergesagt (Abschnitt 2.2). Bei der Photolyse von 1-Pentyljodid findet man als Produkt anstelle der offenkettigen Form jedoch ebenso wie bei der Photolyse von 1-Butyljodid nur das cyclische Halbacetal. Auch beim Versuch, 4-Hydroxypentanal zu synthetisieren, wurde als Produkt nur die Ringform erhalten (Abschnitt 3.3.3). Das Vorliegen des cyclischen Halbacetals wurde dabei durch NMR-Spektren bestätigt. Im Gasphasen-FT-IR-Spektrum des Syntheseprodukts 2-Hydroxy-5-methyl-THF findet sich kein Hinweis auf die Aldehydform (siehe Abbildungen 3.13 und 4.24). So gibt es keine Carbonylbande, die für Aldehyde bei ca. 1750 cm^{-1} erwartet wird, und die OH-Bande bei 3650 cm^{-1} liegt um ca. 20 cm^{-1} niedriger als es für primäre Alkohole typisch ist.

Die Spektren von 2-Hydroxy-5-methyl-THF und 2-Hydroxy-THF (vgl. Abschnitt 3.3.1) sind einander sehr ähnlich. Die OH-Banden liegen übereinander, wenn sie sich auch in ihrer Form unterscheiden. Die OH-Bande von 2-Hydroxy-THF hat eine charakteristische Spitze, während die von 2-Hydroxy-5-methyl-THF an fast der gleichen Stelle ein Minimum aufweist. In beiden Spektren finden sich die intensivsten Banden im Fingerprint-Bereich bei ca. $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Da die Spektren beider Verbindungen sehr ähnlich sind, kann man davon ausgehen, dass sie sich auch in ihrer Struktur ähnlich sind und beide als Ringform vorliegen.

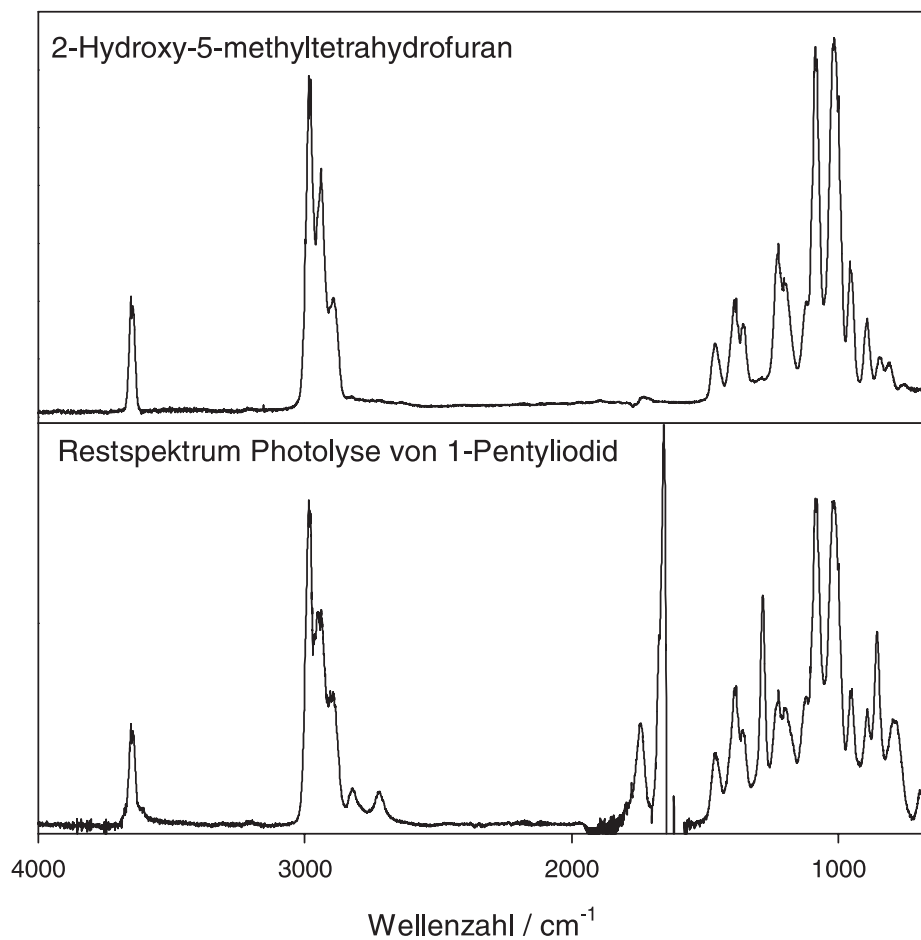


Abbildung 4.24: Restspektrum aus Experimenten mit 1-Pentoxyradikalen aus der Photolyse von 1-Pentyljodid (Spektrum (5) in Abbildung 4.22) im Vergleich mit dem Spektrum des synthetisierten 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofurans

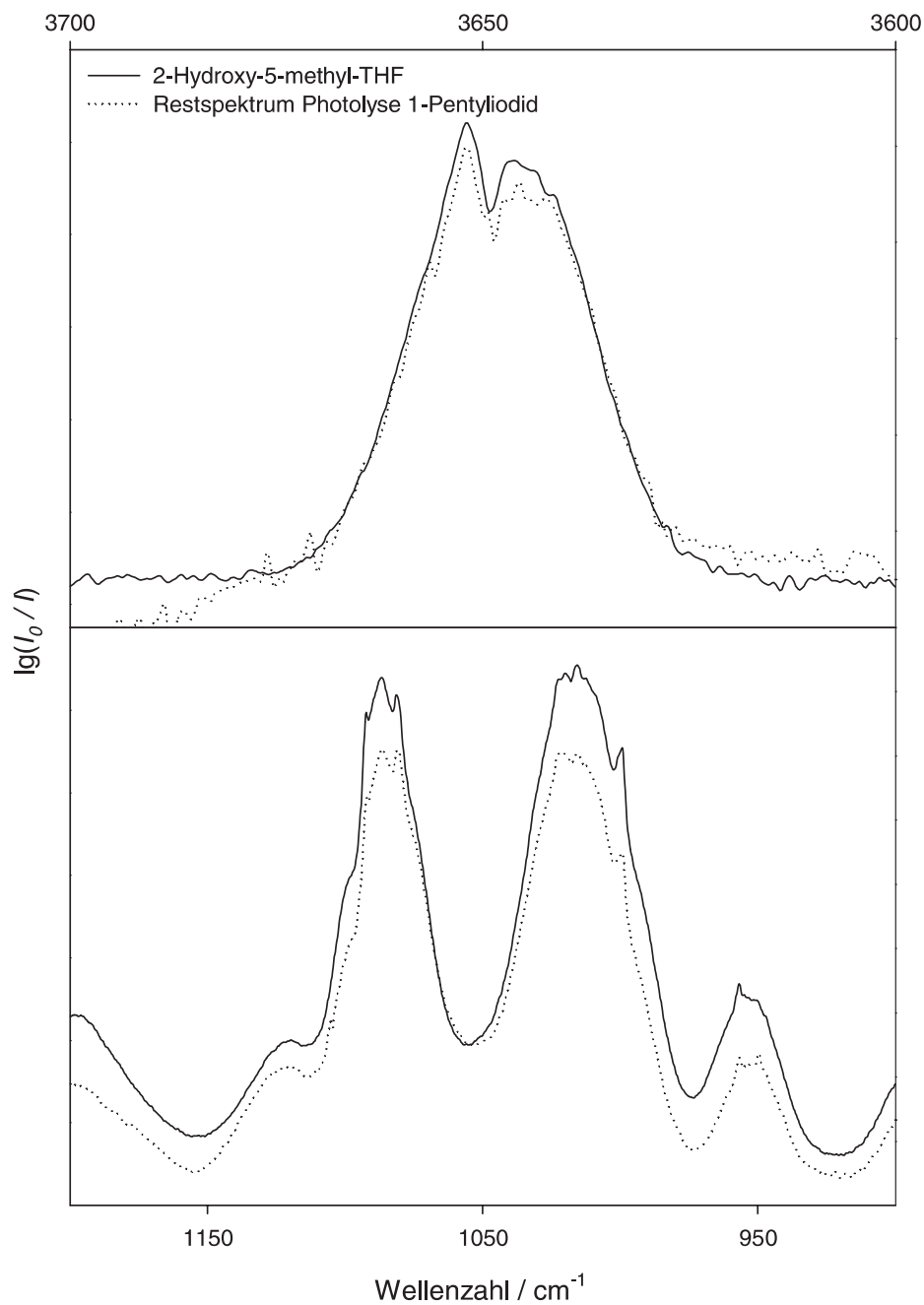


Abbildung 4.25: Restspektren der Photolyse von 1-Pentyljodid im Vergleich mit dem Spektrum des synthetisierten 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofurans; oben: OH-Schwingung bei $\tilde{\nu}=3650 \text{ cm}^{-1}$; unten: C-OH-Schwingung bei $\tilde{\nu}=1084 \text{ cm}^{-1}$

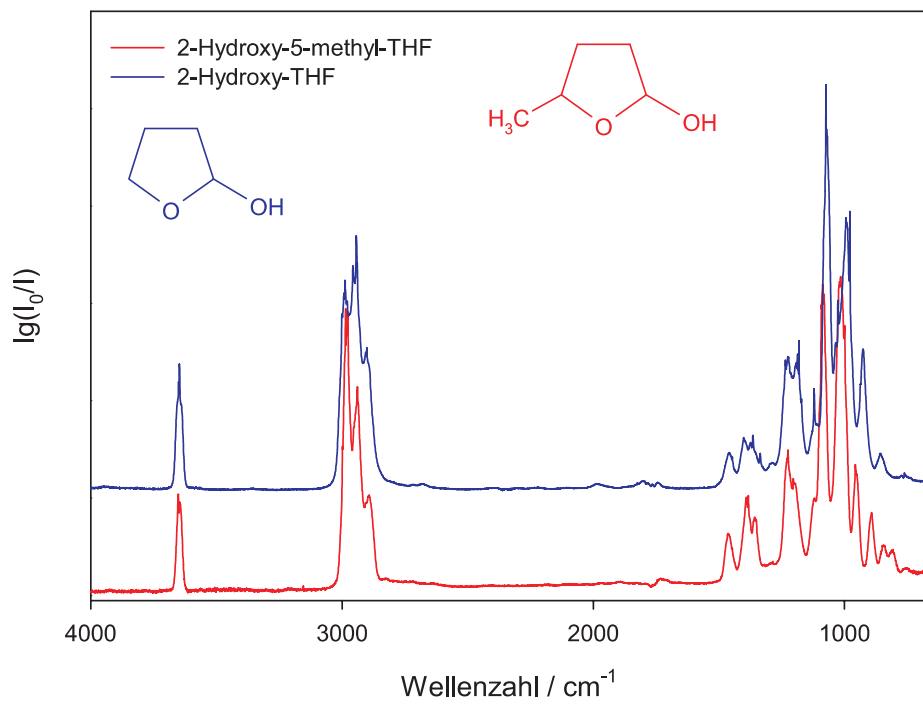


Abbildung 4.26: FT-IR-Spektrum von 2-Hydroxy-5-methyl-THF im Vergleich mit dem Spektrum von 2-Hydroxytetrahydrofuran

4.2.3 Identifizierung von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat

Als Produkte der unimolekularen Reaktionen von 1-Pentoxyradikalen wurden Formaldehyd, 4-Hydroxypentanal und Ameisensäure postuliert, als Produkt der Reaktion mit O_2 *n*-Pentanal (Abschnitt 2.2). Im Produktgemisch finden sich diese vorhergesagten Produkte wieder, nur dass 4-Hydroxypentanal in Form seines cyclischen Halbacetals 2-Hydroxy-5-methyl-tetrahydrofuran (= HymeTHF) vorliegt.

Nach Subtraktion der Reaktanden verbleibt im Produktspektrum (3) in Abbildung 4.21 ca. 16% Restabsorption im CH-Bereich von 3000 bis 2650 cm^{-1} , was der Menge an umgesetztem 1-Pentyljodid entspricht. Nach Abziehen der Absorptionen von Ameisensäure, 1-Pentylnitrat, 1-Penten, HymeTHF und *n*-Pentanal vom Produktspektrum in Abbildung 4.21 bekommt man das Restspektrum (6) in Abbildung 4.22. Darin beträgt die Restabsorption im CH-Bereich 20 bis 25% von der des Produktspektrums (3). Unter der Annahme, dass die integrierten Absorptionsbanden ein direktes Maß für die Summe der Konzentrationen der Komponenten darstellen, ergibt sich nach spektralem Abziehen der bis dahin bekannten Produkte (1-Pentylnitrat, Hydroxymethyltetrahydrofuran, Pentanal, Ameisensäure und Formaldehyd), dass noch ein Fünftel bis ein Viertel der Produkte unbekannt ist. Dasselbe Ergebnis bekommt man durch Massenbilanz, siehe Tabelle 4.10 (Rest = unbekannte Produkte). Das ist unbefriedigend, da zu erwarten ist, dass ein Großteil der nicht identifizierten Produkte aus unbekanntem Isomerisierungsprodukten von 1-Pentoxyradikalen besteht. Im folgenden wird versucht, anhand der Restspektren aufzuklären, um welche unbekanntem Verbindungen es sich handelt.

Im Restspektrum (6) erkennt man sehr ausgeprägte Absorptionsbanden, die von den bisher unidentifizierten Produkten stammen müssen. Am auffälligsten sind dabei Banden bei ca. 1660, 1285 und 856 cm^{-1} , die charakteristisch für Alkylnitrate sind. Außerdem verbleiben Banden bei ca. 2820, 2725 und 1740 cm^{-1} , die typisch für Aldehyde oder Ketone sind, sowie eine relativ breite Bande im OH-Bereich mit Zentrum bei ca. 3640 cm^{-1} . Die Nitratbanden rühren mit hoher Wahrscheinlichkeit von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat her, das sich noch vor der zweiten Isomerisierung durch Reaktion von 1-Hydroxypentyl-4-peroxyradikalen mit NO bilden kann, siehe Reaktion (2.44). Nach einer Abschätzung über *group isomerisation rate constants* nach Atkinson [9] reagieren bei 298 K in 1000 mbar Luft ungefähr 12% der 1-Pentyl-4-peroxyradikale mit

NO zu 1-Hydroxy-4-pentylnitrat. Die aldehyd- bzw. ketontypischen Banden könnten von 3-Hydroxybutyraldehyd stammen, dem Koprodukt der Ameisensäure. Sowohl 1-Hydroxy-4-pentylnitrat als auch 3-Hydroxybutyraldehyd tragen Hydroxygruppen, was wiederum die restliche OH-Absorption erklärt.

Möglich ist auch die Bildung von 5-Hydroxy-2-pentanone durch Reaktion von 5-Hydroxypentyl-2-peroxyradikalen mit O_2 , siehe Reaktion (2.46). Die Ketonbildung ist jedoch unwahrscheinlich, da sie mit der zweiten Isomerisierung konkurriert und selbst in 1 bar reinem Sauerstoff laut Abschätzung von Atkinson [9] 4mal langsamer abläuft.

Da vermutet wird, dass die unidentifizierten Produkte zum größten Teil aus 1-Hydroxy-4-pentylnitrat (= HPN) bestehen, wurde eine Synthese von HPN durchgeführt. Dies führte zu einem untrennbaren Gemisch von HPN mit dem Isomeren 4-Hydroxy-1-pentylnitrat (siehe Kapitel 3.3.4). Vergleicht man das Restspektrum (5) in Abbildung 4.22 mit dem Spektrum des Hydroxypentylnitratgemischs, so kann man gute Übereinstimmung bei den OH- und Nitrat-typischen Banden erkennen (Abbildungen 4.27 und 4.28). Da es wegen des Gemischs nicht möglich war, ein Reinspektrum von 1-Hydroxy-4-pentylnitrat aufzunehmen, wird die Menge anhand der Banden im Restspektrum bei 1656 cm^{-1} und 1284 cm^{-1} über die Absorptionskoeffizienten σ_e der Mischung beider Isomere bestimmt. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, dass die Absorptionskoeffizienten der beiden isomeren Hydroxypentylnitrate gleich groß sind (siehe Abschnitt 3.3.4).

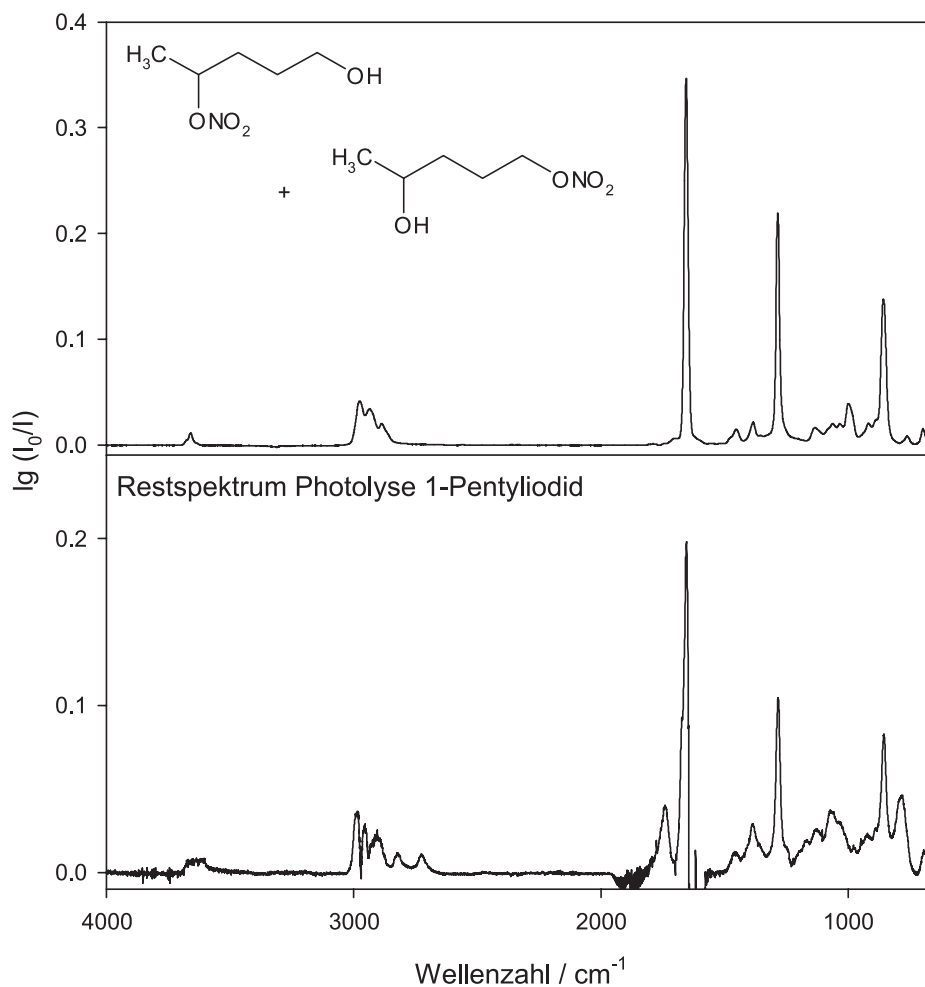


Abbildung 4.27: Restspektrum (5) aus Abbildung 4.22 im Vergleich mit dem Spektrum des Hydroxypentylnitratgemischs aus Abbildung 3.17

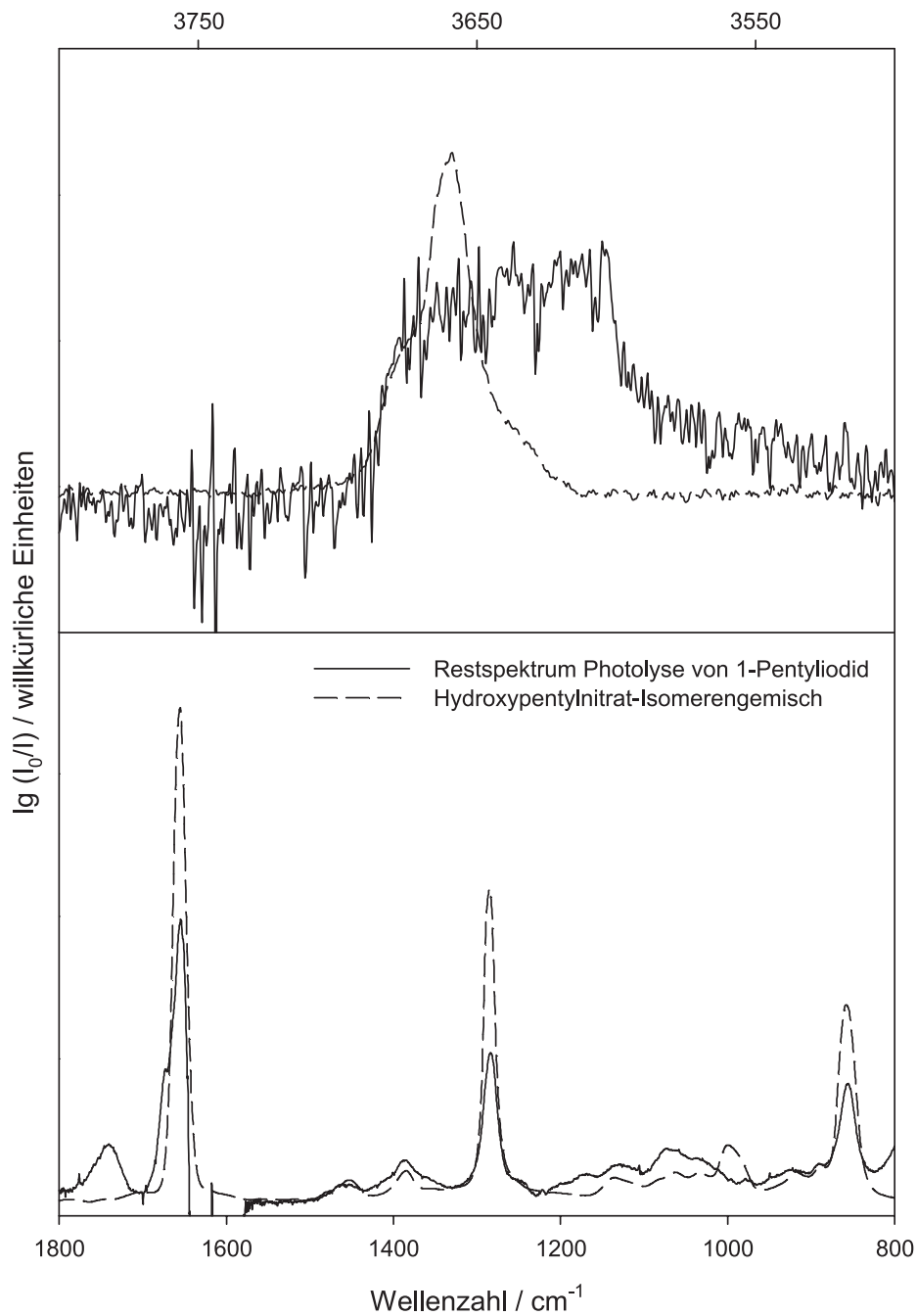


Abbildung 4.28: Restspektrum (5) aus Abbildung 4.22 (durchgezogene Linie) im Vergleich mit dem Spektrum des Hydroxypentylnitratgemischs aus Abbildung 3.17 (gestrichelte Linie)

4.2.4 Bestimmung von $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$

1-Pentyljodid/N ₂ /O ₂ /NO+hν	
$c_0(\text{Iodid})$	$(2.5 - 5.2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$c_0(\text{Cyclohexan})$	$(5.1 - 12.0) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$c_0(\text{NO})$	$(3.0 - 4.7) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
p_{O_2}	200–1000 mbar
p_{total}	1000 mbar O ₂ +N ₂
T	282 K, 298 K, 311 K
$t_{h\nu}$	20–60 s
$-\Delta c(\text{Iodid})$	$(4.7 - 13.0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$k_{h\nu}(T=298 \text{ K})$	$5.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 4.9: Photolyse von 1-Pentyljodid — Reaktionsbedingungen

Anhand von Experimenten mit und ohne Cyclohexanzusatz wird der Einfluss des OH-Fängers untersucht. Dabei zeigt sich ein geringerer Einfluss als bei den Photolyseexperimenten mit 1-Butyljodid. Mit Cyclohexanzusatz steigen die Ausbeuten von 1-Pentylnitrat und HymeTHF leicht an. Die Ausbeute von *n*-Pentanal zeigt bei hohen Sauerstoffpartialdrücken wider Erwarten eine leichte Zunahme bei Zugabe von Cyclohexan. Der *n*-Pentanal-Abbau durch OH-Radikale ($k_{\text{OH}} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [60]) geht etwas schneller als der von *n*-Butanal ($k_{\text{OH}} = 2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [60]). Die Bildung von zusätzlichem Aldehyd durch Reaktion von OH mit Alkyljodid könnte so bei der Photolyse von 1-Pentyljodid ungefähr gleich schnell ablaufen wie der Abbau von *n*-Pentanal; beide Prozesse könnten sich damit aufheben. Die Ausbeuten der anderen Produkte scheinen unbeeinflusst vom Cyclohexanzusatz zu sein; diese Schlussfolgerung ist wegen der geringen Ausbeuten allerdings nicht eindeutig.

Die Ausbeuten des Isomerisierungsprodukts Ameisensäure und des Zerfallsprodukts Formaldehyd nehmen mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck ab, während die Ausbeute an *n*-Pentanal, dem Produkt der Reaktion mit O₂, zunimmt, was den Erwartungen entspricht. Die Ausbeuten an 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran (= HymeTHF), dem Hauptprodukt der Isomerisierungsreaktion, und an 1-Hydroxy-4-methyl-

nitrat (= HPN) scheinen wider Erwarten mit zunehmenden p_{O_2} sogar leicht anzusteigen (Abbildungen 4.29 und 4.30).

Versuch	070115-1	070115-2	070110-1	070110-2
Cyclohexan	ohne	mit	ohne	mit
p_{O_2} / mbar	200	200	960	960
HymeTHF	40	40	44	46
1-Pentylnitrat	10	14	11	17
Ameisensäure	12	12	4.5	5
1-Penten	7	6.5	5.5	4
Formaldehyd	4	4.5	1.5	2
<i>n</i> -Pentanal	2	2	6.5	7
Rest	25	21	27	21

Tabelle 4.10: Photolyse von 1-Pentylidid — Produktausbeuten von Experimenten mit und ohne Cyclohexanzusatz bei $T=298$ K und $t_{h\nu}=20$ s

Zur Bestimmung des effektiven Verhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ der Geschwindigkeitskonstanten der beiden konkurrierenden Reaktionskanäle von 1-Pentoxylradikalen nach Gleichung (2.53) benötigt man die Ausbeuten aller Produkte der unimolekularen Reaktionen ($= \Delta[\text{uni}]$) und aller Produkte der Reaktion mit O_2 ($= \Delta[\text{P}]$). Mit $\Delta[\text{uni}] = \Delta[\text{HP}] + \Delta[\text{CH}_2\text{O}]$ in Gleichung (2.53) ergibt sich für $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$:

$$\left(\frac{k_3}{k_4}\right)_{\text{eff}} = \frac{\Delta[\text{uni}][\text{O}_2]}{\Delta[\text{P}]} = A + B \cdot [\text{O}_2] \quad (4.14)$$

$\Delta[\text{uni}]$ setzt sich bei direkter Bestimmung additiv aus der Summe der Produktausbeuten der Isomerisierungsreaktion ($=\Delta[\text{HP}]$) und der Ausbeute an Formaldehyd $\Delta[\text{CH}_2\text{O}]$ für den Zerfall zusammen:

$$\begin{aligned} \Delta[\text{uni}]_{\text{direkt}} &= \Delta[\text{HP}] + \Delta[\text{CH}_2\text{O}] \\ \Delta[\text{HP}] &= \Delta[\text{HymeTHF}] + \Delta[\text{HPN}] + \Delta[\text{HCOOH}] \end{aligned} \quad (4.15)$$

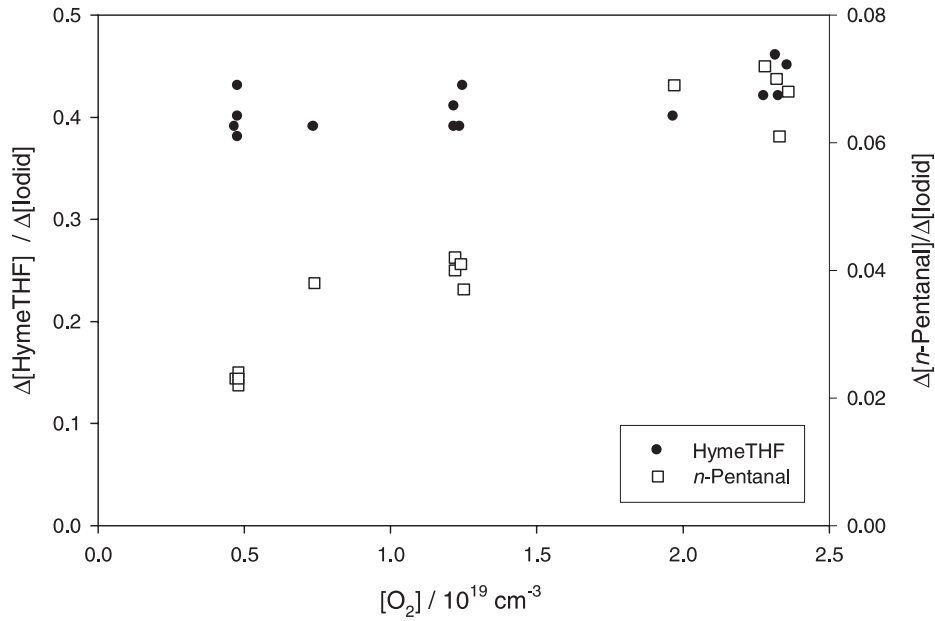


Abbildung 4.29: Photolyse von 1-Pentyljodid mit OH-Fänger — Ausbeute von 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran (HymeTHF) und *n*-Pentanal in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration $[O_2]$, $T = 298$ K.

$\Delta[\text{uni}]$ kann über die Differenz aus korrigiertem Umsatz U und Produktausbeute der Sauerstoffreaktion $\Delta[P]$ wie bei 1-Butoxyradikalen auch indirekt bestimmt werden:

$$\Delta[\text{uni}]_{\text{indirekt}} = U - \Delta[P] \quad (4.16)$$

Der Umsatz an 1-Pentyljodid $\Delta[\text{Iodid}]$ muss dabei um die Nebenprodukte 1-Pentyl-nitrat (Nitrat) und 1-Penten (Penten) korrigiert werden, die unabhängig von den 1-Pentoxyradikalen entstehen:

$$U = \Delta[\text{Iodid}] - \Delta[\text{Nitrat}] - \Delta[\text{Penten}] \quad (4.17)$$

In $\Delta[P]$ geht *n*-Pentanal als einziges Produkt der Reaktion von 1-Pentoxyradikalen mit Sauerstoff ein:

$$\Delta[P] = \Delta[n\text{-Pentanal}] \quad (4.18)$$

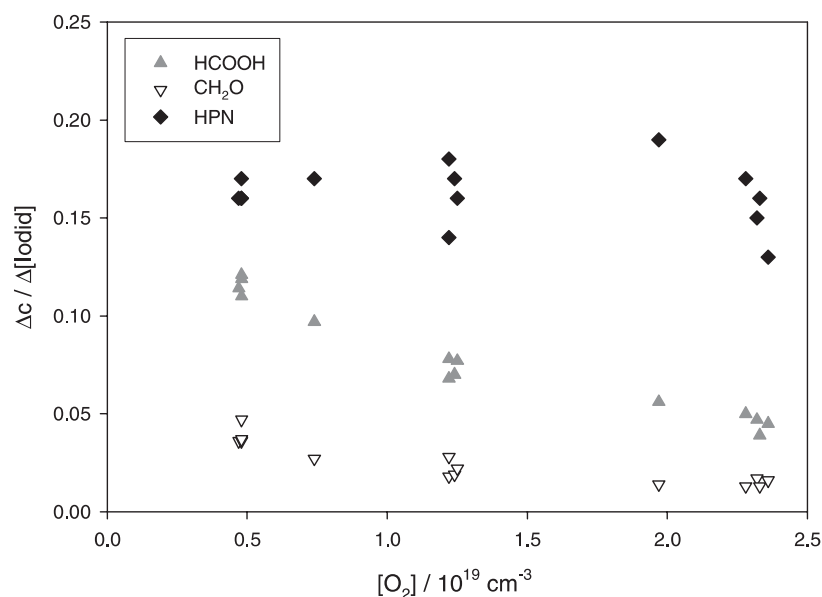


Abbildung 4.30: Photolyse von 1-Pentyljodid mit OH-Fänger — Ausbeuten von Ameisensäure, Formaldehyd und 2-Hydroxy-5-methylnitrat (HPN) in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration $[O_2]$, $T=298$ K.

Die direkt und die indirekt bestimmten Werte für $\Delta[\text{uni}]$ stimmen bei $T = 282$ K und $T = 298$ K gut überein, während sie bei $T = 311$ K voneinander abweichen, siehe Abbildung 4.31. Das könnte mit der bei $T = 311$ K schlechteren Massenbilanz zusammenhängen (siehe Tabellen 7.10 und 7.11). Die Ursache ist möglicherweise der Zerfall von als Nebenprodukten entstandenen Peroxynitrat. Vergleicht man Restspektren von Photolyseexperimenten mit 1-Pentyljodid bei 282 K und 311 K, so fällt auf, dass bei der höheren Temperatur die peroxynitrattypischen Banden bei $\tilde{\nu} = 1300$ cm^{-1} und 790 cm^{-1} deutlich weniger ausgeprägt sind (siehe Abbildung 4.32). Für diese These spricht außerdem, dass in den Produktspektren bei 311 K Banden von CO_2 , welches als Zerfallsprodukt aus Acylperoxynitrat entsteht, zu erkennen sind, nicht jedoch bei 282 K.

Für das direkt über die Produktausbeuten bestimmte Verhältnis von k_3 und k_4 ergibt sich entsprechend Gleichung (4.14):

$$\left(\frac{k_3}{k_4}\right)_{\text{eff,direkt}} = \frac{\Delta[\text{uni}]_{\text{direkt}} \cdot [O_2]}{\Delta[n\text{-Pentanal}]} = A + B \cdot [O_2] \quad (4.19)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

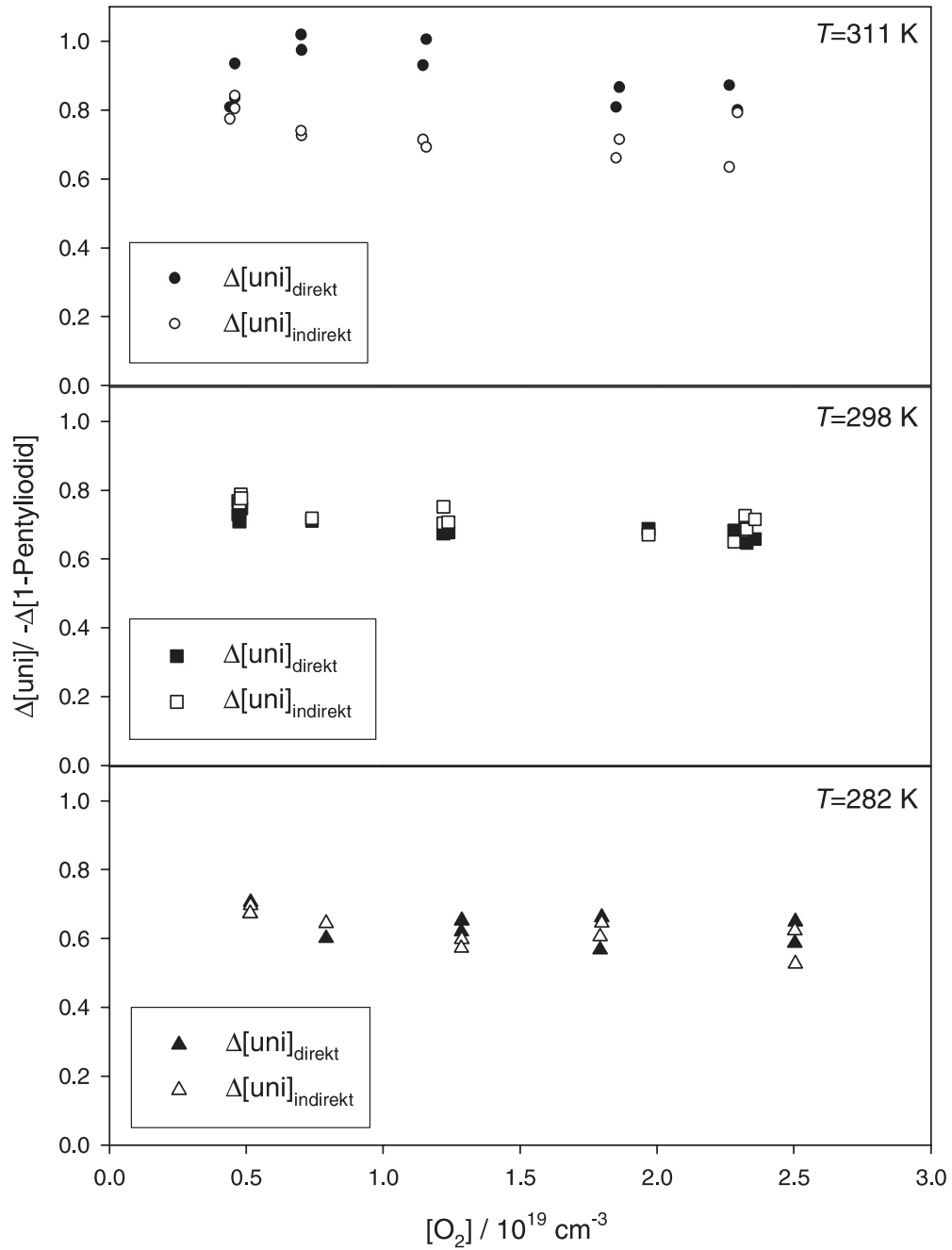


Abbildung 4.31: Photolyse von 1-Pentyljodid mit OH-Fänger — Nach Gleichung (4.15) aus den Produktausbeuten beider Reaktionswege (unimolekular und O_2 -Reaktion) bestimmte Werte für $\Delta[\text{uni}]$ im Vergleich mit den indirekten Werten aus der Differenz von korrigiertem Umsatz und Pentanalausbeute nach Gleichung (4.16).

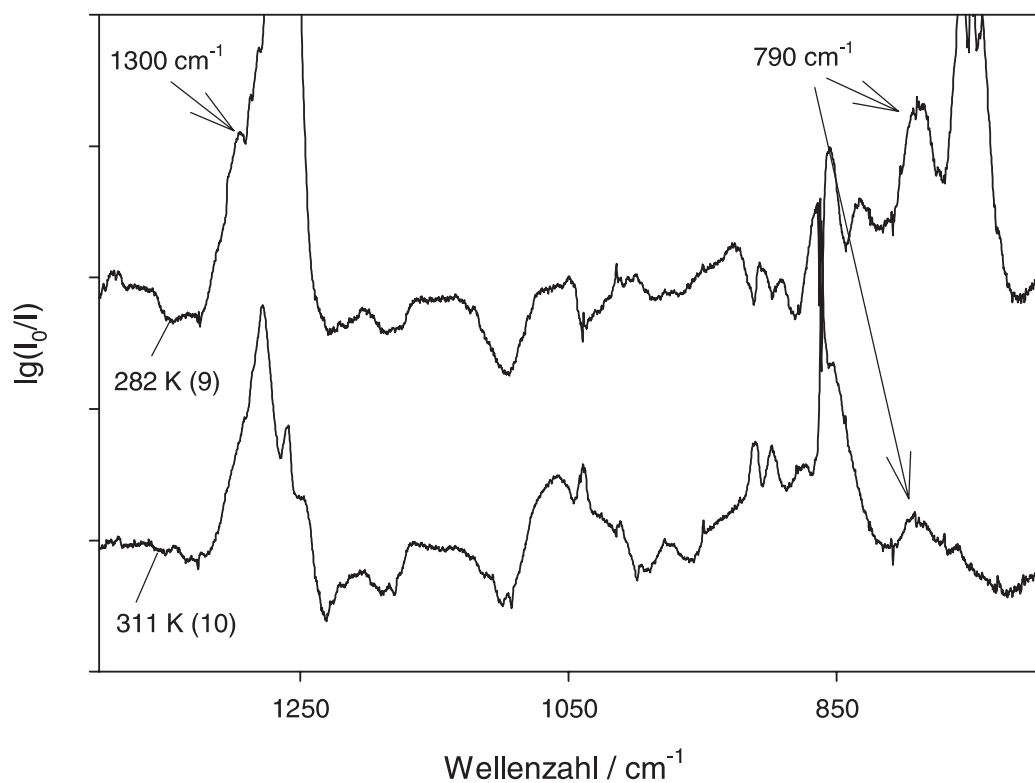
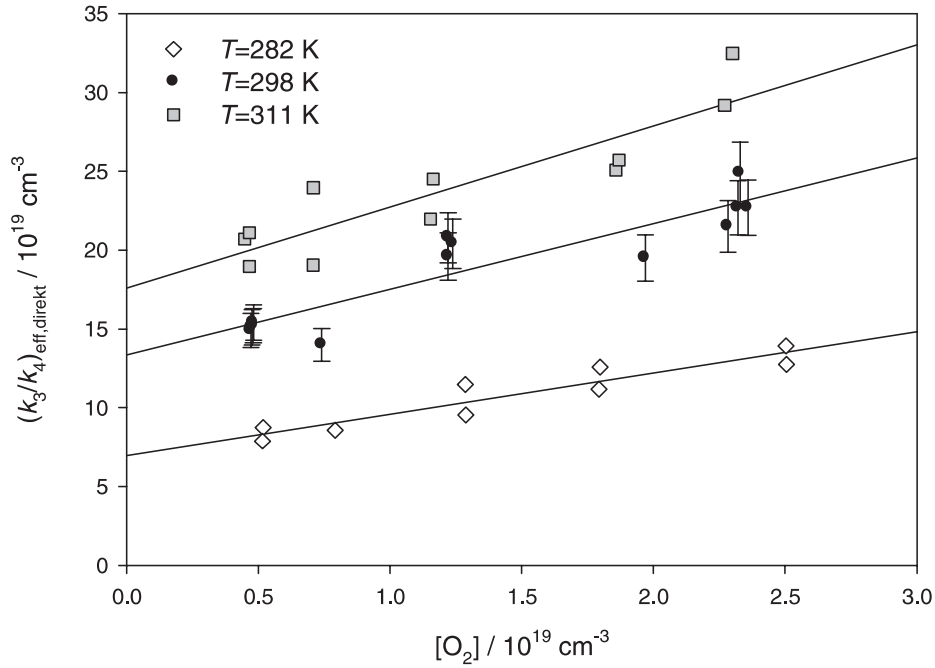


Abbildung 4.32: Photolyse von 1-Pentyljodid mit OH-Fänger — Restspektren von Experimenten bei 282 K und 311 K (Versuch (9) bei 282 K und Versuch (10) bei 311 K, siehe Tabellen 7.7 und 7.11) = Produktspektren nach spektraler Absorption von Reaktanden (Cyclohexan, 1-Pentyljodid, NO) und Produkten (NO_2 , H_2O , CH_2O , HNO_3 , HONO, HCOOH, 1-Pentylnitrat, 2-Hydroxy-5-methyl-THF, HPN, Cyclohexanon, Cyclohexylnitrat); peroxyradikalartige Absorptionen (1300 cm^{-1} und 790 cm^{-1}) sind bei 311 K weniger ausgeprägt

4 Ergebnisse und Diskussion



T /K	$B = m$	$A = y_0$ / 10^{19} cm^{-3}	$(k_3/k_4) = \frac{A}{B+1}$ / 10^{19} cm^{-3}	$k_3^{(1)}$ / 10^5 s^{-1}	$\ln(k_3/\text{s}^{-1})$	$F^* = \frac{B}{B+1}$ /%
282	2.6 ± 0.4	7.0 ± 0.6	1.9	1.6	12.0	72
298	4.2 ± 0.8	14.1 ± 1.3	2.7	2.6	12.5	81
311	5.2 ± 0.8	17.6 ± 1.2	2.8	2.9	12.6	84

(¹) Unter Verwendung von $k_4 = 6.0 \times 10^{-14} e^{(-550 \text{ K}/T)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]

Abbildung 4.33: Photolyse von 1-Pentyljodid mit OH-Fänger — Auftragung der Ergebnisse als $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}} = f([\text{O}_2])$ nach Gleichung (4.19). Die Steigungen m der resultierenden Geraden entsprechen dem Parameter B und die y -Achsenabschnitte y_0 dem Parameter A ; Tabelle oben: Auswertung unter Berücksichtigung von angeregten 1-Pentoxyradikalen, führt zur thermischen Geschwindigkeitskonstanten k_3 ; Tabelle unten: Auswertung unter Vernachlässigung der angeregten Radikale, führt zur effektiven Geschwindigkeitskonstante k_3^*

T /K	$(k_3^*/k_4)_{\text{eff,mittel}}$ / 10^{19} cm^{-3}	$k_3^{*(1)}$ / 10^5 s^{-1}	$\ln(k_3^*/\text{s}^{-1})$
282	10.7 ± 2.0	9.1 ± 1.7	13.7
298	19.8 ± 3.9	18.8 ± 3.7	14.4
311	23.9 ± 4.0	24.4 ± 4.1	14.7

(¹) Unter Verwendung von $k_4 = 6.0 \times 10^{-14} e^{(-550 \text{ K})/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]

T /K	$(k_3^*/k_4)_{\text{eff,Luft}} = A + B \cdot [\text{O}_2]$ $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ /10 ¹⁹ cm ⁻³	$(k_3^*/k_4)_{\text{eff,mittel}}$ /10 ¹⁹ cm ⁻³	$k_3^* = k_4^{(1)} \cdot (k_3^*/k_4)_{\text{eff,mittel}}$ /10 ⁵ s ⁻¹	$(k_3/k_4) = \frac{A}{B+1}$ /10 ¹⁹ cm ⁻³	$k_3 = k_4^{(1)} \cdot (k_3/k_4)$ /10 ⁵ s ⁻¹
282	8.3	10.7	9.1	1.9	1.6
298	16.2	19.8	18.8	2.7	2.6
311	20.2	23.9	24.4	2.8	2.9

⁽¹⁾ Unter Verwendung von $k_4 = 6.0 \times 10^{-14} e^{(-550 \text{ K})/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]

Tabelle 4.1.1: Photolyse von 1-Pentylid mit OH-Fänger — Ergebnisse aus der Auftragung des effektiven Verhältnisses $(k_3^*/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.19) in Abbildung 4.33 für die effektive Geschwindigkeitskonstante k_3^* , die sich bei Vernachlässigung der angeregten 1-Pentoxyradikale ergibt, und für die thermische Geschwindigkeitskonstante k_3 , die sich unter Berücksichtigung der angeregten Radikale ergibt

4 Ergebnisse und Diskussion

In der Auftragung der Ergebnisse der Experimente mit 1-Pentoxyradikalen als $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}} = f([\text{O}_2])$ nach Gleichung (4.19) fällt sofort auf, dass die resultierenden Geraden, anders als bei 1-Butoxyradikalen, nicht parallel zur $[\text{O}_2]$ -Achse verlaufen, sondern ansteigen (siehe Abbildung 4.33). Die Steigungen B können auch innerhalb der erhaltenen Fehlergrenzen (1σ) nicht gleich Null gesetzt werden. Das ist ein Hinweis darauf, dass chemisch aktivierte 1-Pentoxyradikale auftreten. Ihr Anteil $F^* = \frac{k_2}{k_1+k_2}$ nimmt mit steigender Temperatur zu (von 72% bei $T = 282$ K auf 84% bei $T = 311$ K). Auch bei der Auftragung von $(\Delta[\text{HP}] + \Delta[\text{CH}_2\text{O}]) / \Delta[\text{P}]$ gegen die inverse Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]$ nach Gleichung (2.35), die in der Arbeit von Cox *et al.* [39] angewandt wurde und die gegenüber dem Auftreten angeregter Radikale etwas unempfindlicher ist, erkennt man, dass angeregte 1-Pentoxyradikale eine Rolle spielen.

Nichtberücksichtigung der angeregten Radikale durch Verwendung eines über den ganzen Bereich der Sauerstoffkonzentrationen *gemittelten* Wertes für $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$, der im folgenden $(k_3^*/k_4)_{\text{eff}}$ genannt wird, führt zu einem um einen Faktor 8 höheren Wert für k_3^* im Vergleich zu der thermischen Geschwindigkeitskonstanten k_3 (siehe Tabelle 4.11). Die effektive Konstante k_3^* wird in der vorliegenden Arbeit vor allem deswegen angegeben, um einen besseren Vergleich mit Literaturdaten herzustellen, in denen die Bildung von chemisch aktivierten Radikalen bei der Auswertung nicht berücksichtigt worden ist. Es gilt also:

$$(k_3^*/k_4)_{\text{eff}} = \overline{(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}} , \quad (4.20)$$

wobei die Mittelung über den angewandten Bereich der Sauerstoffkonzentrationen erfolgt. Aus dem Verhältnis $(k_3^*/k_4)_{\text{eff}}$ erhält man dann die effektive unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_3^* , die im Unterschied zur thermischen Konstante k_3 den zusätzlichen Beitrag unimolekularer Reaktionen durch die chemisch aktivierten 1-Pentoxyradikale enthält.

Bestimmung von $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.19) ergibt die folgende Temperaturabhängigkeit für die thermische Geschwindigkeitskonstante k_3 (siehe auch Abbildung 4.34):

$$(k_3/\text{s}^{-1}) = 10^{(8.0 \pm 0.8)} \text{s}^{-1} \times \exp [(-14.9 \pm 4.6) \text{kJ mol}^{-1}/RT] \quad (4.21)$$

k_3^* zeigt eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit als die thermische Konstante k_3 :

$$(k_3^*/\text{s}^{-1}) = 10^{10.7} \text{s}^{-1} \times \exp [(-25.2 \pm 5.2) \text{ kJ mol}^{-1}/RT] \quad (4.22)$$

Vergleich mit der Literatur

Es gibt bisher nur sehr wenige Arbeiten, in der die unimolekularen Reaktionen von 1-Pentoxylradikalen untersucht wurden. Hein *et al.* [16] führten im Jahr 1999 Absolutmessungen der Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung k_{3a} und der Konstante der O₂-Reaktion k_4 durch. Die Messungen bei $p_{\text{total}} = 50$ mbar und $T = 293$ K ergaben für k_{3a} eine untere Grenze von $k_{3a} \geq 1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Damit lassen sich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wegen des unterschiedlichen Gesamtdrucks aber nur sehr schlecht vergleichen.

Bessere Vergleichsdaten liefert die neuere Arbeit von Cox *et al.* aus dem Jahr 2004 [39]. Sie führten Photolyseexperimente mit 1-Pentylnitrit/N₂/O₂-Gemischen ($\lambda \approx 365$ nm) im Temperaturbereich $243 \text{ K} < T < 283 \text{ K}$ durch und bestimmten gaschromatographisch den Umsatz U und die Ausbeute von *n*-Pentanal $\Delta[\text{P}]$. Der unimolekulare Reaktionskanal wurde indirekt über $(U - \Delta[\text{P}])$ quantifiziert. Das so bestimmte Kanalverhältnis wurde gegen die inverse Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]^{-1}$ aufgetragen (vgl. Gl. (2.35)), so dass sich der Parameter A aus der Steigung der resultierenden Geraden ergibt und der Parameter B , der ein Maß für die chemisch aktivierten Alkoxyradikale darstellt, aus dem y -Achsenabschnitt. Cox *et al.* geben in ihrer Arbeit an, dass sie keinen Hinweis auf angeregte 1-Pentoxylradikale fanden, was im Gegensatz zum Ergebnis der vorliegenden Arbeit steht. Daher wird in diesem Fall zum Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen von Cox *et al.* die effektive Konstante k_3^* , die über Gleichung (4.20) bestimmt wurde, herangezogen. k_3^* spiegelt die tatsächlich gemessenen Produktausbeuten wider und enthält im Unterschied zu k_3 auch den Anteil unimolekularer Reaktionen, der von den chemisch aktivierten Alkoxyradikalen herrührt. Cox *et al.* bestimmten bei $T = 283$ K $(k_3^*/k_4)_{\text{eff}}(283 \text{ K}) = (23 \pm 6) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Der in der vorliegenden Arbeit erhaltene Wert für $(k_3^*/k_4)_{\text{eff}}(282 \text{ K})$ ist $(10.7 \pm 2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, während sich für das thermische Verhältnis bei 282 K ein Wert von $(k_3/k_4)_{\text{eff}} = 1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ergibt. Über die von Cox *et al.* angegebene Temperaturabhängigkeit lässt sich der Absolutwert für $T = 298$ K

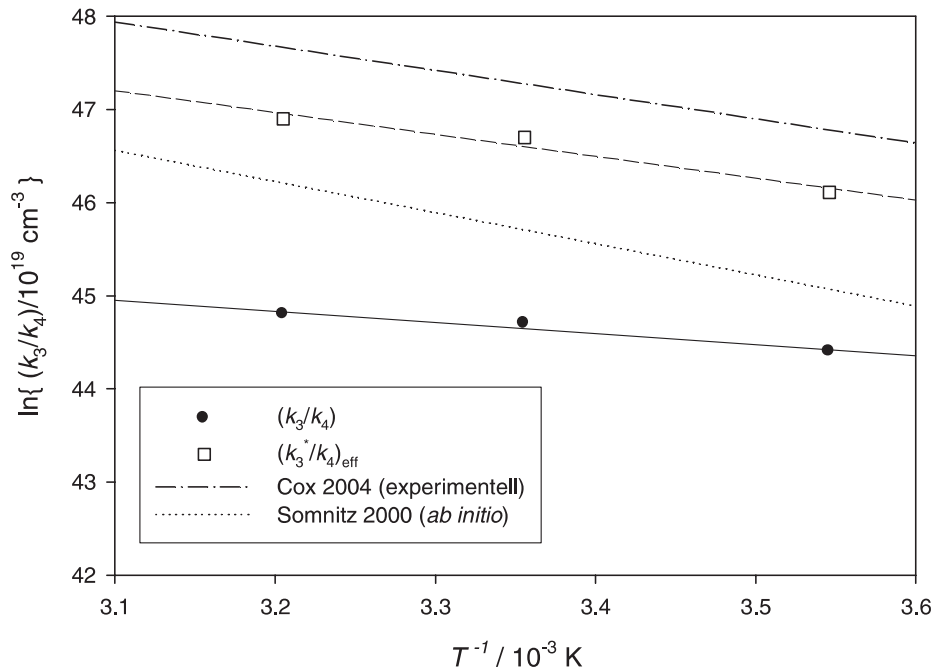


Abbildung 4.34: Photolyse von 1-Pentyljodid mit OH-Fänger — ●: Temperaturabhängigkeit der thermischen unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_3 , die sich über das effektive Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ nach Gleichung (4.19) unter Berücksichtigung angeregter 1-Pentoxylradikale ergibt; □: Temperaturabhängigkeit der effektiven Konstante k_3^* , die sich bei Vernachlässigung der angeregten Radikale ergibt (siehe Abbildung (4.33))

Auswertung	$E_A /$ kJ mol ⁻¹	log (A/s ⁻¹)
Berücksichtigung von angeregten Radikalen: k_3	14.9 ± 4.6	8.0 ± 0.8
Vernachlässigung der angeregten Radikale: k_3^*	25.2	10.7

zu $k_3^*(298\text{ K}) = 33.9 \times 10^5\text{ s}^{-1}$ berechnen; in der vorliegenden Arbeit ergibt sich bei $T = 298\text{ K}$ bei Vernachlässigung der angeregten Radikale $k_3^*(298\text{ K}) = 18.8 \times 10^5\text{ s}^{-1}$ und unter Berücksichtigung der angeregten Radikale $k_3(298\text{ K}) = 2.6 \times 10^5\text{ s}^{-1}$. Die Absolutwerte für k_3^* unterscheiden sich von den Werten von Cox *et al.* um ungefähr einen Faktor 2. Das ist keine große Abweichung, wenn man bedenkt, dass der Anteil angeregter Radikale bei den Messungen von Cox *et al.* wegen der Erzeugung der Alkoxyradikale durch Photolyse von Alkylnitrit (Überschussenergie $\approx 150\text{ kJ mol}^{-1}$) wesentlich höher liegen kann als bei den Experimenten mit 1-Pentoxyradikalen aus Photolyse von Alkyljodid/ $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ -Gemischen in der vorliegenden Arbeit, in der die Alkoxyradikale in der Reaktion $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$ (Überschussenergie $\approx 64\text{ kJ mol}^{-1}$) erzeugt werden. Das zeigten auch die Photolyseexperimente der vorliegenden Arbeit mit 1-Butyljodid und 1-Butylnitrit im Abschnitt 4.1, in denen der Anteil angeregter Alkoxyradikale aus der Nitritphotolyse höher ist als der aus der Jodidphotolyse.

Die in der vorliegenden Arbeit bestimmte Temperaturabhängigkeit für die effektive Geschwindigkeitskonstante k_3^* von 1-Pentoxyradikalen entspricht den Daten von Cox *et al.* Für die Aktivierungsenergie von k_3^* ergibt sich in der vorliegenden Arbeit $E_A = 25.2\text{ kJ mol}^{-1}$ und für den Vorfaktor $\log(A/\text{s}^{-1}) = 10.7$, Cox *et al.* bestimmten $E_A = 26.2\text{ kJ mol}^{-1}$ und $\log(A/\text{s}^{-1}) = 11.1$.

Rechnungen von Somnitz [22] (RRKM auf Grundlage von G2(PMP2,SVP)) ergaben für den Absolutwert der thermischen Konstante $k_3(298\text{ K}, 1\text{ bar}) = 17.3 \times 10^5\text{ s}^{-1}$, für die Aktivierungsenergie $E_A(1\text{ bar}) = 32.2\text{ kJ mol}^{-1}$ und für den Vorfaktor $\log(A/\text{s}^{-1})(1\text{ bar}) = 11.9$. Méreau *et al.* [24] berechneten ähnliche Werte (RRKM auf Grundlage von B3LYP/6-31G(d,p)): $k_3(298\text{ K}, p \rightarrow \infty) = 26 \times 10^5\text{ s}^{-1}$, $E_A(p \rightarrow \infty) = 33.1\text{ kJ mol}^{-1}$ und $\log(A/\text{s}^{-1})(p \rightarrow \infty) = 12.2$. Die experimentell bestimmten Absolutwerte der vorliegenden Arbeit für die thermische Konstante k_3 unterscheiden sich von den berechneten um eine Größenordnung. Die berechneten Werte für k_3 stimmen besser mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werten für die effektive Konstante k_3^* überein als mit dem thermischen Wert k_3 .

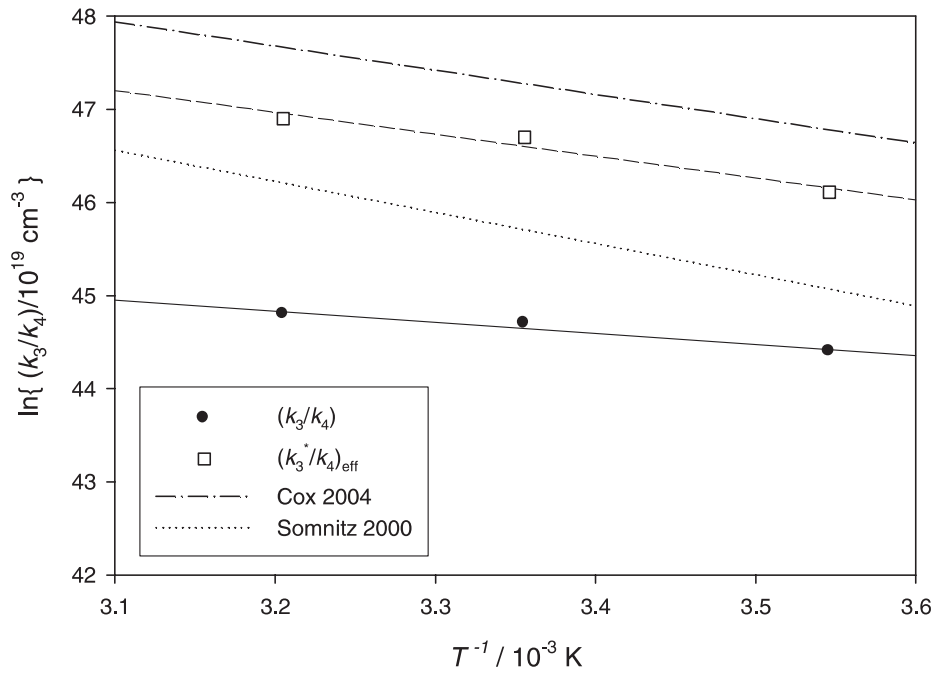


Abbildung 4.35: Photolyse von 1-Pentyljodid mit OH-Fänger — Temperaturabhängigkeit des effektiven Verhältnisses $(k_3^*/k_4)_{\text{eff}}$, das noch den zusätzlichen Beitrag durch die chemisch aktivierten 1-Pentoxyradikale enthält, und die Temperaturabhängigkeit des thermischen Verhältnisses (k_3/k_4) , das sich unter Berücksichtigung der angeregten Radikale aus der vorliegenden Arbeit ergibt, im Vergleich mit Daten aus der Literatur [22, 39].

4.3 1-Nonoxyradikale

4.3.1 Photolyse von 1-Nonyliodid

Bei Photolyseexperimenten mit 1-Nonyliodid in synthetischer Luft bei $T = 298$ K wurden in den IR-Produktspektren neben geringen Mengen an Formaldehyd, HONO und HNO_3 als Hauptprodukte 1-Nonylnitrat und Ameisensäure nachgewiesen (siehe Tabelle 4.12 und Abbildung 4.36). Das Referenzspektrum von 1-Nonylnitrat wurde von einer synthetisierten Probe aufgenommen, die durch Umsetzung von 1-Nonanol mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ gewonnen wurde.

Versuch	1	2	3
$\Delta [n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{I}] / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	5.8	7.8	1.4
$\Delta[\text{Cyclohexan}] / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	–	17.4	–
$\Delta[\text{NO}] / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	4.7	3.6	5.0
$t_{\text{h}\nu} / \text{s}$	20	20	90
$-\Delta [n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{I}] / [n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{I}]_0 / \%$	12	11	50
$k_{\text{h}\nu} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	6.4	5.8	7.7
Produkt	$-\Delta c / \Delta [n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{I}] / \%$		
1-Nonylnitrat	32	33	23
Ameisensäure	9	6	10
Formaldehyd	2	3	3
Rest	57	56	64

Tabelle 4.12: Photolyse von 1-Nonyliodid — Reaktionsbedingungen und Produktausbeuten bei $T=298$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar in synthetischer Luft ($p_{\text{O}_2}=205$ mbar)

Ungefähr ein Drittel des umgesetzten 1-Nonyliodids bildet 1-Nonylnitrat. Das entspricht den Ausbeuten an Alkylnitrat, die bei der Reaktion von anderen primären, längerkettigen Alkylperoxyradikalen mit NO gefunden wurden [35]. Erfahrungen aus der 1-Butyliodid- und 1-Pentyliodidphotolyse lassen außerdem einen Anteil von etwa

4 Ergebnisse und Diskussion

5 bis 10% Eliminierung von HI unter Bildung des entsprechenden Alkens, hier 1-Nonen, erwarten. Die Bildung von 1-Nonen deutet sich auch durch eine C=C-Bande bei 3100 cm^{-1} im Produktspektrum an.

Es verbleibt ein Anteil von ca. 60% des umgesetzten 1-Nonyliodids zur Bildung von 1-Nonoxyradikalen. Diese sollten beinahe vollständig isomerisieren, siehe Kapitel 2.3. Ameisensäure gehört zu den Isomerisierungsprodukten und bildet sich durch Reaktion (2.68) durch Zerfall von 1,4-Dihydroxynonoxyradikalen. Man findet hier für HCOOH einen Anteil von 6 bis 10%.

Nach Abziehen der IR-Absorptionen der Reaktanden 1-Nonyliodid und NO sowie der Produkte 1-Nonylnitrat, HCOOH und Formaldehyd vom Produktspektrum bleibt quantitativ etwas mehr als die Hälfte der integrierten Absorptionen des Produktspektrums übrig. Das entspricht dem Anteil, den man aus der Massenbilanz erhält. Der bis dahin unbekannte Anteil sollte hauptsächlich aus Isomerisierungsprodukten von 1-Nonoxyradikalen neben einem kleinen Anteil Nonanal bestehen. Postulierte Produkte sind 1-Hydroxy-4-nonylnitrat, 4-Hydroxynonanal, 1,4-Dihydroxy-8-nitrat und 1,8-Dihydroxy-4-nonanon, siehe Kapitel 2.3. Im Restspektrum sollte man demnach Banden finden, die diesen Verbindungen zuzuordnen sind.

Die OH-Bande 1 im Restspektrum in Abbildung 4.37 liegt bei ca. 3650 cm^{-1} , an der selben Stelle wie die OH-Banden von 2-Hydroxytetrahydrofuran (Abbildung 3.5) und 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran (Abbildung 3.13), was für das Vorliegen von Hydroxytetrahydrofuranderivaten spricht. Ein weiteres Indiz dafür ist die C-OH-Schwingung bei 1047 cm^{-1} im Fingerprintbereich des Spektrums (Bande 6). Würden die als Produkte postulierten 4-Hydroxycarbonylverbindungen in offenkettiger Form vorliegen, würde man die OH-Bande im Bereich der OH-Bande von primären Alkoholen bei ca. 3670 cm^{-1} erwarten. Sowohl für 4-Hydroxynonanal als auch für 1,8-Dihydroxy-4-nonanon ist die Ausbildung eines cyclischen Halbacetals denkbar, wobei der Aldehyd wahrscheinlich eher dazu neigt als das Keton [10].

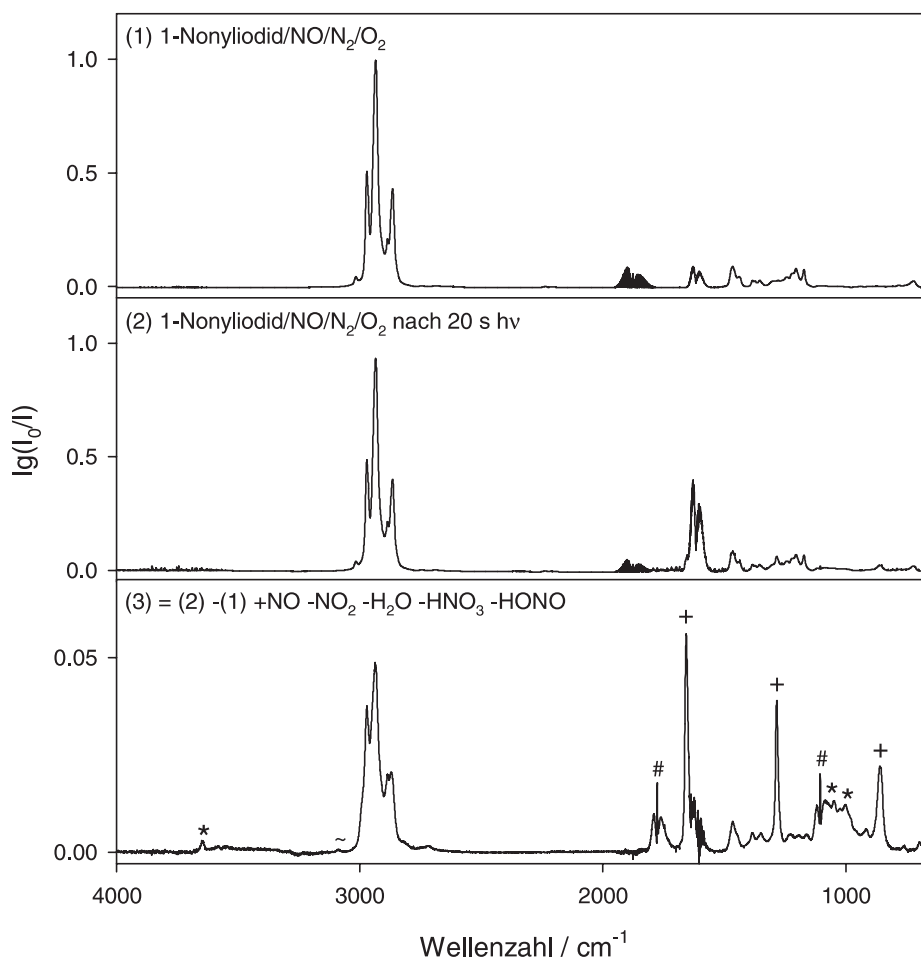


Abbildung 4.36: Photolyse von 1-Nonyliodid — IR-Spektren eines Experiments ohne Cyclohexanzusatz in 1000 mbar Luft bei $T=298$ K (Versuch 1, siehe Tabelle 4.12); (1) IR-Spektrum vor Photolyse, (2) Produktspektrum, (3) Differenzspektrum nach spektraler Subtraktion der Absorptionen von NO, NO₂, H₂O, HNO₃ und HONO; (#) Banden von Ameisensäure, (+) Banden, die typisch sind für Nitratverbindungen, (~) für Alkene und (*) für Hydroxytetrahydrofuranerivate

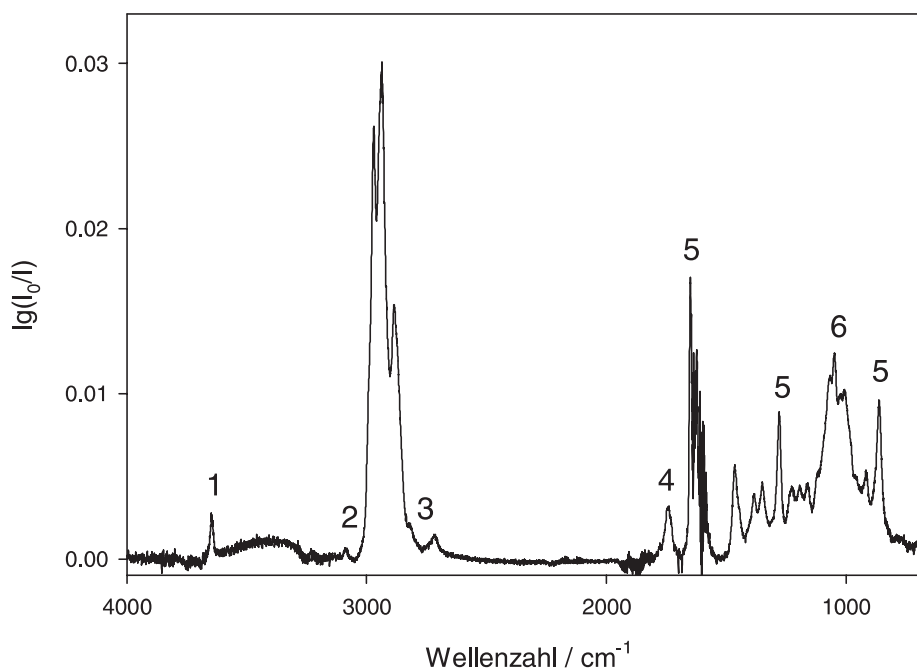
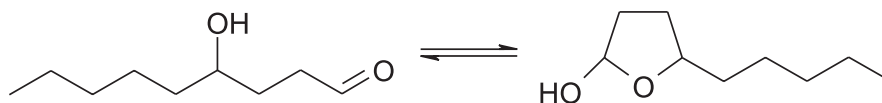
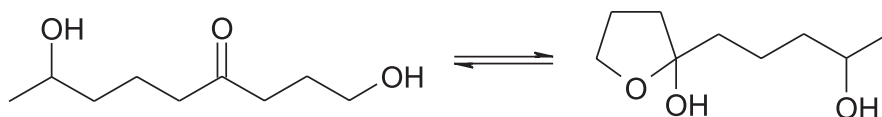


Abbildung 4.37: Photolyse von 1-Nonyliodid — Restspektrum = Differenzspektrum (3) aus Abbildung 4.36 nach spektraler Subtraktion von Formaldehyd, Ameisensäure und 1-Nonylnitrat; Banden: 1) 3646 cm⁻¹ (2-Hydroxy-THF-Derivat), 2) 3090 cm⁻¹ (Alken), 3) 2820 und 2715 cm⁻¹ (Aldehyde), 4) 1740 cm⁻¹ (Carbonylverbindungen), 5) 1650, 1280 und 863 cm⁻¹ (Nitrate), 6) 1047 cm⁻¹ (2-Hydroxy-THF-Derivat)

Die Cyclisierung von 4-Hydroxynonanal führt zu 5-Pentyl-2-hydroxytetrahydrofuran,



die Cyclisierung von 1,8-Dihydroxy-4-nonanon zu 2-Hydroxy-2-(4-hydroxypentyl)-tetrahydrofuran:



Theoretisch besteht bei 1,8-Dihydroxy-4-nonanon auch die Möglichkeit zur Ausbildung eines cyclischen Halbacetals mit einem sechsgliedrigen Ring. Die Lage des Gleichgewichts liegt bei 5-Hydroxycarbonylverbindungen jedoch auf der Seite der offenkettigen Form, was durch die im Sechsring herrschende Ringspannung durch H-H-Abstoßung begründet wird [10].

Verwendet man den IR-Absorptionskoeffizienten der OH-Bande von 2-Hydroxytetrahydrofuran $\sigma_e(3647 \text{ cm}^{-1}) = 1.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ zur Abschätzung der Gesamtmenge an Hydroxytetrahydrofuran-Produkten, ergibt sich ein Anteil von ca. 20–30% am Umsatz. Das stimmt gut überein mit dem über abgeschätzte Geschwindigkeitskonstanten erwarteten Wert für 4-Hydroxynonanal und 1,8-Dihydroxy-4-nonanon von zusammen ca. 30% (siehe Abbildung 2.3).

Die drei Banden mit Nummer 5 in Abbildung 4.37 sind für Nitratverbindungen charakteristisch und können den postulierten Isomerisierungsprodukten 1-Hydroxy-4-nonylnitrat und 1,4-Dihydroxy-8-nitrat zugeordnet werden. Die OH-Bande von δ -Hydroxynitraten liegt ca. $5\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ höher als Bande 1 des Restspektrums. Da sie meist nur wenig intensiv ist, ist die Bestimmung hier schwierig, zum einen da sie durch die starke OH-Bande der Hydroxytetrahydrofurane teilweise überlagert wird und zum anderen, weil das Rauschen in diesem Bereich des Spektrum zu groß ist.

Die Doppelbande 3 und die Carbonylschwingung 4 lassen sich nicht cyclisiertem 1,8-Dihydroxy-4-nonanon oder auch 3-Hydroxyoctanal, dem Koprodukt von Ameisensäure, zuordnen. Bande 2 weist auf ein Alken hin, sehr wahrscheinlich 1-Nonen,

4 *Ergebnisse und Diskussion*

welches bei der Photolyse von 1-Nonyliodid durch Eliminierung von HI entsteht. Abschätzung der Menge an 1-Nonen über den aus Referenzspektren bestimmten Absorptionskoeffizienten von 1-Penten bei 3087 cm^{-1} ($\sigma_e = 1.1 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$) ergibt einen Anteil von 6 bis 10%, der den Erfahrungen aus den Photolyseexperimenten mit anderen primären Alkyliodiden entspricht.

5 Zusammenfassung

Beim atmosphärischen Abbau von Kohlenwasserstoffen entstehen Alkoxyradikale (RO) als reaktive Zwischenstufen. Diese haben verschiedene Möglichkeiten der Weiterreaktion. Zum einen können sie mit O₂-Molekülen aus der Luft reagieren (Geschwindigkeitskonstante k_{O_2}), zum anderen können sie unimolekular abreagieren (k_{uni}), entweder durch thermischen Zerfall (k_{dec}) oder durch Isomerisierung (k_{iso}).

Bei der Reaktion mit Sauerstoff bilden sich Carbonylverbindungen, Aldehyde oder Ketone:



Beim thermischen Zerfall (*decomposition*, dec) entstehen durch Spaltung der C-C-Bindung ein Aldehyd und ein kleineres Alkyldradikal R':



Bei Resten R mit einer Kohlenstoffkette mit mindestens vier C-Atomen ist die dominierende unimolekulare Reaktion die Isomerisierung, die im ersten Schritt über 1,5-H-Verschiebung zu einem 4-Hydroxyalkylradikal (HA) führt:



Unter atmosphärischen Bedingungen reagieren 4-Hydroxyalkylradikale mit O₂ und NO in mehreren Schritten weiter. Als Produkte werden 4-Hydroxycarbonylverbindungen erwartet.

Über die Isomerisierung von Alkoxyradikalen ist bisher nur wenig bekannt, es fehlen vor allem Untersuchungen, die sich mit den dabei entstehenden Produkten befassen. In kondensierter Phase stehen die als Produkte postulierten 4-Hydroxycarbonylverbindungen im Gleichgewicht mit ihren cyclischen Halbacetalen (Tetrahydrofuranolverbindungen). Bisher ist es weitgehend ungeklärt, ob das Gleichgewicht zwischen

Ketten- und Ringform auch in der Gasphase auftritt. Das einfachste Radikal, bei dem die Isomerisierungsreaktion auftreten kann, ist das 1-Butoxyradikal, welches als Modellverbindung für höhere Homologe dient.

In dieser Arbeit wurden die Reaktionsmöglichkeiten von 1-Butoxy- und 1-Pentoxyradikalen unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Radikale durch Photolyse geeigneter Vorläuferverbindungen *in situ* erzeugt. Aus dem Verhältnis der Produktausbeuten verschiedener Reaktionskanäle erhält man das Verhältnis ($k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2}$) gemäß:

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_{\text{O}_2}} = \frac{(\Delta [\text{HA}] + \Delta [\text{CH}_2\text{O}]) [\text{O}_2]}{\Delta [\text{A}]} \quad (5.4)$$

Dabei steht $\Delta [\text{HA}]$ für die Summe der Ausbeuten an Isomerisierungsprodukten, $\Delta [\text{CH}_2\text{O}]$ für die Formaldehydausbeute als Maß für den unimolekularen Zerfall und $\Delta [\text{A}]$ für die Ausbeute an Aldehyd, der durch Reaktion mit O_2 entstanden ist. Mithilfe bekannter temperaturabhängiger Daten für k_{O_2} wurde aus ($k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2}$) die Temperaturabhängigkeit von k_{uni} in einem Bereich von 9°C bis 39°C ermittelt.

Die Versuche wurden in einem temperierbaren Photoreaktor ($V = 200 \text{ l}$) aus Quarz durchgeführt. Dabei wurden Alkoxyradikale RO entweder durch UV-Photolyse von Alkyljodid RI ($\lambda = 254 \text{ nm}$) in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen bei Anwesenheit von Stickstoffmonoxid oder durch Photolyse von Alkylnitrit RONO bei $\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$ in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen erzeugt. Die Produktanalyse erfolgte mittels Infrarotspektroskopie und Gaschromatographie.

Für Referenzspektren benötigte Verbindungen, die nicht im Handel erhältlich sind, mussten zunächst synthetisiert werden, wie die als Isomerisierungsprodukte erwarteten 4-Hydroxyaldehyde, 4-Hydroxybutanal und 4-Hydroxypentanal, sowie die unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls auftretenden 4-Hydroxyalkylnitrate. Sowohl bei Syntheseversuchen in kondensierter Phase als auch bei *in situ*-Herstellungsverfahren in der Gasphase ließen sich die gewünschten 4-Hydroxyaldehyde nur in Form ihrer cyclischen Halbacetale, 2-Hydroxytetrahydrofuran und 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, herstellen.

Auch bei der Untersuchung der Produkte der Isomerisierungsreaktion von 1-Butoxy- und 1-Pentoxyradikalen in der Gasphase stellte sich heraus, dass man nicht die erwarteten 4-Hydroxyaldehyde findet, sondern deren cyclische Halbacetale (2-Hydroxy-THF und 2-Hydroxy-5-methyl-THF). Die in der Literatur gelegentlich den Hydroxyal-

kanalen zugeordneten Absorptionsbanden konnten als Banden der Tetrahydrofuranole identifiziert werden. Weiterhin gab es keine Hinweise auf eine Umwandlung des gasförmigen cyclischen Tautomers in die Aldehydform. Wenn ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen in der Gasphase existiert, so liegt es fast vollständig auf der Seite der Ringform. Auch bei Versuchen mit dem langkettigen homologen 1-Nonoxyradikal fanden sich starke Indizien für die Existenz cyclischer Halbacetale als Produkte des Isomerisierungskanals.

Der Mechanismus der Bildung der Tetrahydrofuranolverbindungen aus Alkoxyradikalen ist noch nicht eindeutig geklärt. Es deutet einiges darauf hin, dass sich zunächst der offenkettige Hydroxyaldehyd bildet, der sich anschließend schnell in das cyclische Halbacetal umwandelt. Wie die Cyclisierung genau vonstatten geht, ist noch weitgehend ungeklärt. Die intramolekulare Acetalisierung des offenkettigen Aldehyds lässt sich in kondensierter Phase über ionische Zwischenstufen beschreiben. Für die Umwandlung in der Gasphase ist dieser Mechanismus unwahrscheinlich. Eventuell findet eine schnelle Umwandlung des Hydroxyaldehyds in das cyclische Tautomer an Oberflächen statt. In den hier durchgeführten Versuchen könnte die Reaktorwand die Cyclisierung fördern. Beim atmosphärischen Abbau von längerkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen ist die Bildung von Hydroxy-THF-Verbindungen ebenso denkbar. Sowohl flüssige Aerosole (z.B. Wassertröpfchen in Wolken, Nebel und Niederschlägen) als auch die Oberfläche von festen Aerosolteilchen in der Luft könnten die Umwandlung katalysieren. Für die direkte Bildung der Tetrahydrofuranole aus den Vorläuferradikalen in der Gasphase konnte bisher noch kein überzeugender Mechanismus formuliert werden.

Als weitere Isomerisierungsprodukte aus 1-Butoxy- bzw. 1-Pentoxyradikalen wurden die 4-Hydroxyalkylnitrate gefunden. Weiterhin wurden erstmals erhebliche Mengen an Ameisensäure als Isomerisierungsprodukt nachgewiesen und quantifiziert. Ihre Bildung lässt sich durch den Zerfall der nach der Isomerisierung von 1-Alkoxyradikalen entstehenden α -Hydroxyalkylperoxyradikale erklären.

Nachdem die Produkte des Isomerisierungskanals von 1-Butoxy- und 1-Pentoxyradikalen bekannt waren, war es möglich, das effektive Kanalverhältnis $(k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2})_{\text{eff}} = (k_3/k_4)_{\text{eff}}$ direkt über die Produktausbeuten zu bestimmen.

Für 1-Butoxyradikale, die aus 1-Butyliodid erzeugt wurden, ergab sich für die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante bei 298 K und 1 bar $k_3 = (2.1 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Die Unabhängigkeit des Verhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ von der Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]$ zeigt an, dass keine chemisch aktivierten 1-Butoxyradikale auftreten.

Für 1-Butoxyradikale, die durch Photolyse von 1-Butylnitrit erzeugt wurden, ergab sich ein mit steigender Temperatur ansteigender Anteil F^* an chemisch aktivierten 1-Butoxyradikalen, der sich möglicherweise auf die Überschussenergie aus der Photolyse zurückführen lässt (150 kJ mol^{-1} für die Reaktion $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}$ bei $\lambda = 365 \text{ nm}$).

Für die Temperaturabhängigkeit der thermischen unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_3 von 1-Butoxyradikalen ergab sich bei 1-Butyliodid als Alkoxyvorläufersubstanz und direkter Bestimmung der Anteile der konkurrierenden Reaktionskanäle über die Produktausbeuten der Arrheniusausdruck $(k_3/\text{s}^{-1}) = 10^{(9.6 \pm 0.6)} \times \exp [(-24.1 \pm 3.4) \text{ kJ mol}^{-1}/RT]$. Sowohl der Absolutwert für $k_3(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$ als auch die hier bestimmte Temperaturabhängigkeit von k_3 befinden sich im Einklang mit Literaturdaten (siehe Tabelle 4.6).

In analogen Experimenten mit 1-Pentoxylradikalen, erzeugt aus 1-Pentylidodid, und direkter Bestimmung der konkurrierenden Reaktionskanäle über die Produktausbeuten erwies sich das Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ als $[\text{O}_2]$ -abhängig. Aus der Auftragung des Verhältnisses $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ als Funktion der Sauerstoffkonzentration bei verschiedenen Temperaturen berechnete sich der Anteil F^* chemisch aktivierter 1-Pentoxylradikale zu 72% bei 282 K, 81% bei 298 K und 84% bei 311 K. Unter Berücksichtigung der chemisch aktivierten 1-Pentoxylradikale ergab sich die thermische unimolekulare Geschwindigkeitskonstante zu $k_3 = 2.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei 298 K und einem Gesamtdruck von 1 bar ($M = \text{O}_2 + \text{N}_2$). Die Temperaturabhängigkeit von k_3 lässt sich durch den Arrhenius-Ausdruck $(k_3/\text{s}^{-1}) = 10^{(8.0 \pm 0.8)} \times \exp [(-14.9 \pm 4.6) \text{ kJ mol}^{-1}/RT]$ beschreiben. Der Wert für k_3 unterscheidet sich um ca. 1 Größenordnung von bisher bekannten Daten und er hängt weniger stark von der Temperatur ab als die Vergleichswerte. Diese wurden jedoch ohne Berücksichtigung von angeregten 1-Pentoxylradikalen bestimmt. Durch Vernachlässigung der chemisch aktivierten 1-Pentoxylradikale in den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erhält man die damit vergleichbare effektive Geschwindigkeitskonstante k_3^* , deren Werte in derselben Größenordnung liegen wie die bisher bekannten Literaturwerte.

6 Summary

Alkoxy radicals RO are reactive intermediates formed during atmospheric degradation of hydrocarbons. Their atmospheric fate can be very different, depending on their particular molecular structure. Loss reactions include reaction with oxygen (rate constant k_{O_2}), unimolecular decomposition (k_{dec}) and isomerisation (k_{iso}).

By reaction of alkoxy radicals with O₂, carbonyl compounds like aldehydes or ketones are formed:



Cleavage of the C-C-bond during thermal decomposition leads to an aldehyde and a smaller alkyl radical R':



The dominant unimolecular reaction pathway of alkoxy radicals with a carbon-chain length of at least 4 C atoms is isomerisation via 1,5-H-shift leading to a 4-hydroxyalkyl radical (HA):



Under atmospheric conditions, 4-hydroxyalkyl radicals are expected to undergo a multi-step reaction with O₂ and NO forming 4-hydroxy carbonyl compounds.

So far, knowledge about isomerisation reactions of alkoxy radicals is very poor. Especially, product studies on isomerisation reactions are missing. In condensed phase, 4-hydroxy carbonyl compounds equilibrate with their cyclic hemiacetals. Up to now, it is an open question if the ring-chain-tautomerism also exists in the gas phase. 1-Butoxy is the smallest alkoxy radical being able to undergo internal H atom migration. For that reason it is considered a model compound of homologous long-chain alkoxy radicals.

In this work, the reaction pathways of 1-butoxy and 1-pentoxy radicals under atmospheric conditions are studied. The radicals were produced *in situ* by photolysis of

6 Summary

appropriate precursor compounds. Measured product yields of the different reaction pathways allow to determine the ratio ($k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2}$):

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_{\text{O}_2}} = \frac{(\Delta [\text{HA}] + \Delta [\text{CH}_2\text{O}]) [\text{O}_2]}{\Delta [\text{A}]} \quad (6.4)$$

where $\Delta [\text{HA}]$ stands for the sum of isomerisation products, $\Delta [\text{CH}_2\text{O}]$ for the yield of formaldehyde indicating the amount of unimolecular decomposition and $\Delta [\text{A}]$ for the yield of the aldehyde that is formed by reaction with O_2 . With the aid of established temperature dependent data for k_{O_2} , the temperature dependence of k_{uni} was determined from ($k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2}$) for temperatures between 282 and 311 K.

The experiments were performed in a temperature controlled photoreactor ($V = 200$ l) made of quartz. Alkoxy radicals were generated at a total pressure of 1 bar either by UV-photolysis of alkyl iodides RI ($\lambda = 254$ nm) in nitrogen-oxygen mixtures in the presence of nitrogen monoxide or by photolysis of alkyl nitrite RONO at $\lambda = 320$ – 400 nm in nitrogen-oxygen mixtures. Products were analysed by infrared spectroscopy and by gas chromatography.

Some of the expected products like 4-hydroxy butanal, 4-hydroxy pentanal and the 4-hydroxy alkyl nitrates were not commercially available and had to be synthesised for reference purposes. Attempts to produce the 4-hydroxy alkanals both *in situ* in the gaseous phase and in condensed phase resulted in the formation of just the corresponding cyclic hemiacetals, 2-hydroxy tetrahydrofuran and 2-hydroxy-5-methyl tetrahydrofuran.

In the product spectra of the 1-butoxy and 1-pentoxy experiments again, the expected 4-hydroxy aldehydes were not detected but the cyclic hemiacetals were identified. IR absorption bands assigned to hydroxy alkanals in the literature were identified to originate from tetrahydrofuranols. If there exists an equilibrium between both tautomers in the gas phase at room temperature it is strongly dominated by the cyclic species. However, there was no experimental evidence from additional experiments for the transformation of the gaseous cyclic tautomer into the long-chain aldehyde. Similar experiments with the homologous 1-nonoxy radical also indicated the existence of cyclic hemiacetals as isomerisation products.

The mechanism of the formation of substituted tetrahydrofuran-2-ols from alkoxy radicals is still unknown. In the condensed phase, intramolecular acetalisation of the hydroxy aldehyde can be described by means of ionic intermediates. This mechanism is

very unlikely for the gas phase transformation. In the present experiments, cyclisation could be catalysed by the internal surface of the reaction chamber. In the atmosphere, this process could be promoted by both liquid aerosols (e.g. water droplets in clouds, fog and precipitation) and the surface of solid aerosol particles.

Other major isomerisation products of 1-butoxy and 1-pentoxy radicals identified and quantified in the present reaction systems were 4-hydroxy alkyl nitrates and formic acid. The formation of formic acid as a main product of the transformation of 1-butoxy and 1-pentoxy radicals under atmospheric conditions was verified for the first time. It can be explained by thermal decomposition of intermediate α -hydroxy alkylperoxy radicals.

Knowing the isomerisation products of 1-butoxy and 1-pentoxy radicals, respectively, the effective rate ratios $(k_{\text{uni}}/k_{\text{O}_2})_{\text{eff}} = (k_3/k_4)_{\text{eff}}$ could be determined from the product yields, resulting in $k_3 = (2.1 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$, $p_{\text{total}} = 1 \text{ bar}$) for 1-butoxy radicals generated from 1-butyl iodide. The rate ratio $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ proved to be independent of the oxygen concentration thus indicating the absence of chemically activated 1-butoxy radicals.

For 1-butoxy radicals generated by photolysis of 1-butyl nitrite, $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ proved to depend on the oxygen concentration. This result was rationalised by the presence of chemically activated 1-butoxy radicals arising from the strong exothermicity of the reaction $\text{RONO} + h\nu \rightarrow \text{RO} + \text{NO}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$: 150 kJ mol^{-1} for $\lambda = 366 \text{ nm}$). The fraction F^* of chemically activated 1-butoxy radicals increased from 4% to 28% between 282 K and 311 K.

The temperature dependence of the thermal unimolecular rate constant k_3 of 1-butoxy radicals was derived from the product yields of the 254 nm photolysis of 1-butyl iodide where $F^* = 0$. The measured temperature dependence of k_3 in the range 282 K – 311 K can be described by the Arrhenius expression $(k_3/\text{s}^{-1}) = 10^{(9.6 \pm 0.6)} \times \exp [(-24.1 \pm 3.4) \text{ kJ mol}^{-1}/RT]$ (2σ). Both, the absolute value for $k_3(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$ and the temperature dependence determined in this work are consistent with previous data from the literature (see table 4.6).

In analogous experiments with 1-pentoxy radicals generated from 1-pentyl iodide, the ratio $(k_3/k_4)_{\text{eff}}$ showed $[\text{O}_2]$ -dependence. Both, the slope of the $(k_3/k_4)_{\text{eff}} = f([\text{O}_2])$ plot and the fraction F^* of chemically activated 1-pentoxy radicals increase with increasing temperature (72% at 282 K, 81% at 298 K and 84% at 311 K). Allowing

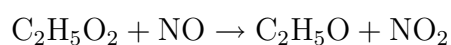
6 Summary

for the chemically activated 1-pentoxy radicals $k_3 = 2.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ is obtained for the thermal unimolecular rate constant at 298 K and a total pressure of 1 bar ($M = \text{O}_2 + \text{N}_2$). The temperature dependence can be described by the Arrhenius expression (k_3/s^{-1}) = $10^{(8.0 \pm 0.8)} \times \exp [(-14.9 \pm 4.6) \text{ kJ mol}^{-1}/RT]$. The absolute value of k_3 is lower by one order of magnitude as compared to literature data and the activation energy of k_3 from this work is lower as well. However, the literature values of k_3 for 1-pentoxy radicals were derived disregarding the presence of chemically activated 1-pentoxy radicals. Neglecting the formation of activated 1-pentoxy radicals in this work leads to values of k_3 that fit the literature data achieved for O_2 concentrations corresponding to synthetic air.

7 Anhang

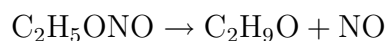
7.1 Reaktionsenthalpien

Reaktion (3.3)



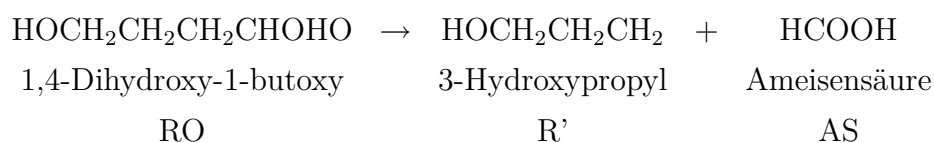
$$\begin{aligned}\Delta H_r &= \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) [66] + \Delta H_f(\text{NO}_2) [67] - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) [68] - \Delta H_f(\text{NO}) [67] \\ &= [-13.6 + 33.2 - (-7.5) - 91.3] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -64.2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Reaktion (3.5)



$$\begin{aligned}\Delta H_r &= \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) [66] + \Delta H_f(\text{NO}) [67] - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}) [69] \\ &= [-13.6 + 91.3 - (-102.5)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 179.0 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Reaktion (2.12)



$$\begin{aligned}\Delta H_r &= \Delta H_f(\text{R}') + \Delta H_f(\text{AS}) - \Delta H_f(\text{RO}) \\ &= [(-45.4) + (-378.7) - (-403.3)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -20.8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die Standardbildungsenthalpie von Ameisensäure wurde der Arbeit von Cohen [70] entnommen:

$$\Delta H_f(\text{AS}) = -375.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7 Anhang

Die Standardbildungsenthalpie für 3-Hydroxypropylradikale (R') wurde aus Benson-Inkrementen berechnet [70, 71]:

$$\begin{aligned}\Delta H_f(\text{R}') &= [\text{O}-(\text{C})(\text{H})] + [\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{O})] + [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] \\ &\quad + [\dot{\text{C}}-(\text{C})(\text{H})_2] \\ &= [(-158.6) + (-33.9) + (-20.9) + 168.0] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -45.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die Bildungsenthalpie von 1,4-Dihydroxy-1-butoxyradikalen (RO) wird über die Bildungsenthalpie des korrespondierenden Alkohols (ROH), die Dissoziationsenergie D_{298} der OH-Bindung in ROH und die Bildungsenthalpie für gasförmige H-Atome näherungsweise bestimmt.

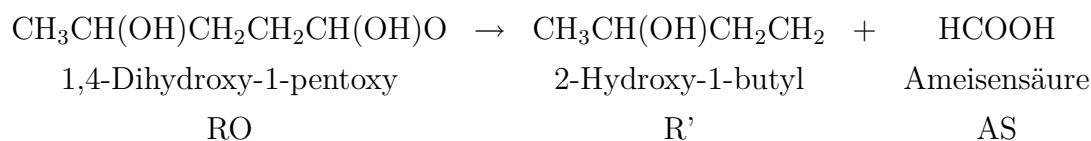
$$\begin{aligned}\Delta H_f(\text{ROH} \rightarrow \text{RO} + \text{H}) &= D_{298} = \Delta H_f(\text{RO}) + \Delta H_f(\text{H}) - \Delta H_f(\text{ROH}) \\ \Delta H_f(\text{RO}) &= D_{298} + \Delta H_f(\text{ROH}) - \Delta H_f(\text{H})\end{aligned}$$

Die Standardbildungsenthalpie für ROH berechnet sich aus Benson-Inkrementen [70] zu:

$$\begin{aligned}\Delta H_f(\text{ROH}) &= 3[\text{O}-(\text{C})(\text{H})] + 2[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] + [\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{O})] \\ &\quad + [\text{C}-(\text{C})(\text{H})(\text{O})_2] \\ &= [3 \cdot (-158.6) + 2 \cdot (-20.9) + (-33.9) + (-66.1)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -617.6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Mit $\Delta H_f(\text{H}) = 218.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der OH-Bindungsenergie von 1-Butanol $D_{298} = 432.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, beide Werte von Luo [67], ergibt sich für die Bildungsenthalpie von 1,4-Dihydroxybutoxyradikalen RO:

$$\begin{aligned}\Delta H_f(\text{RO}) &= \Delta H_f(1,1,4\text{-THB}) + D_{298} - \Delta H_f(\text{H}) \\ &= -617.6 \text{ kJ mol}^{-1} - (-432.3 \text{ kJ mol}^{-1}) - 218.0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -403.3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Reaktion (2.51)

Die Reaktionsenthalpie wird analog zu obigem Abschnitt bestimmt:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_r &= \Delta H_f(\text{R}') + \Delta H_f(\text{AS}) - \Delta H_f(\text{RO}) \\
 &= [(-83.4) + (-378.7) - (-441.3)] \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -20.8 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

aus den Standardbildungsenthalpien:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f(\text{R}') &= [\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] + [\text{O}-(\text{C})(\text{H})] + [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})(\text{O})] + [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] \\
 &\quad + [\dot{\text{C}}-(\text{C})(\text{H})_2] \\
 &= [(-41.8) + (-158.6) + (-30.1) + (-20.9) + 168.0] \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -83.4 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f(\text{ROH}) &= [\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] + 3[\text{O}-(\text{C})(\text{H})] + [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})(\text{O})] \\
 &\quad + 2[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] + [\text{C}-(\text{C})(\text{H})(\text{O})_2] + [\text{C}-(\text{C})(\text{H})(\text{O})_2] \\
 &= [(-41.8) + 3 \cdot (-158.6) + (-30.1) + 2 \cdot (-20.9) + (-66.1)] \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -655.6 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f(\text{RO}) &= \Delta H_f(\text{ROH}) + D_{298} - \Delta H_f(\text{H}) \\
 &= (-655.6) \text{ kJ mol}^{-1} - (-432.3) \text{ kJ mol}^{-1} - 218.0 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -441.3 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

7.2 Messwerte

1-Butyliodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 282 K					
Versuch 282 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
p(O ₂) / mbar	205	500	695	896	1001
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.5	1.3	1.8	2.3	2.6
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	11.4	12.4	13.7	13.5	11.8
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	29.1	30.7	42.4	26.1	32.6
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	7.7	8.5	8.1	6.9	6.7
Umsatz 1-Butyliodid					
-Δ [Iodid]/10 ¹⁴ cm ⁻³	0.8	0.8	1.1	1.0	0.9
-Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	6.6	6.5	7.7	6.9	7.1
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
2-Hy-THF	33.3	26.8	21.2	19.3	18.0
HBN	6.0	2.7	2.5	2.1	1.4
HCOOH	6.5	3.1	2.1	1.3	1.2
CH ₂ O	1.8	1.1	0.0	0.0	0.0
Summe	47.6	33.8	25.8	22.7	20.7
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
n-Butanal	16.9	27.7	29.6	33.8	34.3
1-Butyryl-PON	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Summe	16.9	27.7	29.6	33.8	34.3
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
1-Buten	3.1	4.6	3.8	3.6	5.2
1-Butylnitrat	7.7	14.9	11.3	10.1	15.7
1-Butylnitrit	10.2	6.9	3.9	2.5	2.2
Propionaldehyd	1.6	1.4	0.3	0.5	0.5
CO + CO ₂	4.6	3.6	3.2	2.7	2.7
Rest C-Bilanz / %-C	1.0	0.6	1.6	2.1	0.0
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} (4.9)/10 ¹⁹ cm ⁻³	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5
(k ₃ /k ₄) _{eff,indirekt} (4.8)/10 ¹⁹ cm ⁻³	1.9	2.1	3.1	3.4	3.2

Tabelle 7.1: Produktverteilung bei Photolyseexperimenten mit 1-Butyliodid und Cyclohexanzusatz bei $T=282$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, 2-Hy-THF = 2-Hydroxytetrahydrofuran, HBN = 4-Hydroxybutylnitrat, 1-Butyryl-PON = 1-Butyrylperoxynitrat

1-Butyliodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 298 K							
Versuch 298 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
p(O ₂) / mbar	205	205	302	503	694	894	1000
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.5	0.5	0.7	1.2	1.7	2.2	2.4
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	13.1	12.6	12.6	12.5	12.3	13.0	12.7
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	25.0	24.2	35.1	24.5	25.7	31.0	34.0
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	4.9	10.6	9.7	8.0	9.1	7.5	8.8
Umsatz 1-Butyliodid							
−Δ [Iodid]/10 ¹⁴ cm ⁻³	1.4	1.6	1.6	1.6	1.7	1.8	1.7
−Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	10.7	12.3	12.5	12.9	13.6	13.5	13.1
Isomerisierung + Zerfall: −Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %							
2-Hy-THF	52.7	48.3	46.6	38.3	32.6	29.6	27.9
HBN	3.8	5.2	3.9	4.3	1.6	2.6	0.0
HCOOH	4.6	6.5	5.6	2.9	2.3	1.7	1.4
CH ₂ O	4.2	3.7	3.8	3.3	1.9	2.0	2.0
Summe	65.4	63.7	59.9	48.7	38.3	35.9	31.3
Reaktion mit O ₂ : −Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %							
n-Butanal	16.2	13.1	17.5	26.0	26.6	31.6	32.5
1-Butyryl-PON	0.8	1.0	0.3	1.5	0.6	1.4	0.7
Summe	17.0	14.0	17.8	27.5	27.2	33.0	33.2
Nebenprodukte: −Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %							
1-Buten	3.5	0.0	3.0	0.0	3.4	3.4	2.2
1-Butylnitrat	9.8	10.3	12.8	9.0	13.9	10.3	12.7
1-Butylnitrit	2.7	7.0	4.9	2.9	2.2	1.5	1.6
Propionaldehyd	2.0	0.9	1.1	1.5	0.9	1.4	1.2
CO + CO ₂	9.8	8.0	8.9	6.8	5.1	5.6	5.3
Rest C-Bilanz / %-C	3.9	0.0	0.1	3.5	0.8	0.7	2.7
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} (4.9)/10 ¹⁹ cm ⁻³	1.9	2.3	2.5	2.2	2.4	2.4	2.2
(k ₃ /k ₄) _{eff,indirekt} (4.8)/10 ¹⁹ cm ⁻³	2.0	2.4	2.5	2.7	3.3	3.4	3.7

Tabelle 7.2: Produktverteilung bei Photolyseexperimenten mit 1-Butyliodid und Cyclohexanzusatz bei T=298 K und p_{total}=1000 mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, 2-Hy-THF = 2-Hydroxytetrahydrofuran, HBN = 4-Hydroxybutylnitrat, 1-Butyryl-PON = 1-Butyrylperoxynitrat

1-Butyliodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 311 K						
Versuch 311 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
p(O ₂) / mbar	205	302	504	700	898	1000
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.5	0.7	1.2	1.6	2.1	2.3
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	12.0	12.7	12.4	11.8	12.0	11.9
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	29.1	24.5	23.8	34.7	25.0	23.1
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	10.2	14.3	10.4	12.5	9.8	8.7
Umsatz 1-Butyliodid						
-Δ [Iodid]/10 ¹⁴ cm ⁻³	2.0	2.1	2.2	2.1	2.0	2.1
-Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	16.0	16.6	17.3	17.5	16.7	17.1
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %						
2-Hy-THF	65.8	52.1	49.3	45.0	40.7	38.2
HBN	4.9	4.9	3.0	2.9	0.0	1.6
HCOOH	4.2	4.4	2.5	2.2	1.4	1.1
CH ₂ O	6.7	5.7	4.5	4.5	3.4	3.0
Summe	81.7	67.1	59.3	54.6	45.4	43.9
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %						
n-Butanal	10.4	13.2	18.7	21.9	26.2	28.2
1-Butyryl-PON	1.1	0.7	1.6	1.3	1.4	1.9
Summe	11.5	13.9	20.3	23.2	27.7	30.1
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %						
1-Buten	6.8	4.1	7.0	10.0	7.4	6.9
1-Butylnitrat	11.2	6.6	9.8	10.4	14.5	11.0
1-Butylnitrit	2.1	4.2	1.0	2.4	0.0	0.5
Propionaldehyd	0.7	1.6	1.1	1.7	1.5	1.4
CO + CO ₂	14.3	11.3	10.3	10.1	7.9	7.5
Rest C-Bilanz / %-C	6.6	1.0	2.7	2.1	6.7	3.0
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} (4.9)/10 ¹⁹ cm ⁻³	3.4	3.4	3.4	3.8	3.4	3.4
(k ₃ /k ₄) _{eff,indirekt} (4.8)/10 ¹⁹ cm ⁻³	2.8	3.6	3.6	3.8	3.8	4.0

Tabelle 7.3: Produktverteilung bei Photolyseexperimenten mit 1-Butyliodid und Cyclohexanzusatz bei $T=311$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, 2-Hy-THF = 2-Hydroxytetrahydrofuran, HBN = 4-Hydroxybutylnitrat, 1-Butyryl-PON = 1-Butyrylperoxynitrat

1-Butylnitrit/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ + hν T = 282 K		
Versuch 282 K-	(1)	(2)
p(O ₂) / mbar	205	1000
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.5	2.6
[Nitrit] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	13.2	14.4
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	27.4	28.9
Umsatz 1-Butylnitrit		
-Δ [Nitrit] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	0.7	0.8
-Δ [Nitrit] / [Nitrit] ₀ / %	5.3	5.5
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %		
2-Hy-THF	38.4	16.8
HBN	2.0	1.5
HCOOH	0.3	0.0
CH ₂ O	3.3	1.4
Summe	44.0	19.7
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %		
n-Butanal	22.8	46.5
1-Butyryl-PON	0.7	1.1
Summe	23.5	47.7
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %		
∑ C ₃	35.0	33.4
CO + CO ₂	2.6	1.8
Rest C-Bilanz / %-C	-19.3	-17.9
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} (4.9)/10 ¹⁹ cm ⁻³	1.0	1.1
(k ₃ /k ₄) _{eff,indirekt} (4.8)/10 ¹⁹ cm ⁻³	9.3	1.0

Tabelle 7.4: Produktverteilung bei 1-Butylnitritphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T = 311$ K und $p_{\text{total}} = 1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, 2-Hy-THF = 2-Hydroxytetrahydrofuran, HBN = 4-Hydroxybutylnitrat, 1-Butyryl-PON = 1-Butyrylperoxynitrat, ∑ C₃ = Propionaldehyd, Propyl- und Propionylperoxynitrate

1-Butylnitrit/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ + hν T = 298 K								
Versuch 298 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
p(O ₂) / mbar	205	205	501	751	750	1000	1000	1001
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.5	0.5	1.2	1.8	1.8	2.4	2.4	2.4
[Nitrit] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	14.0	13.5	12.4	13.0	12.5	12.3	14.1	12.8
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	22.5	38.1	30.5	30.5	30.5	44.4	23.8	33.7
Umsatz 1-Butylnitrit								
-Δ [Nitrit] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	1.1	1.1	9.9	1.1	1.6	0.9	1.2	1.6
-Δ [Nitrit] / [Nitrit] ₀ / %	7.9	8.2	7.8	8.5	12.4	7.4	8.2	12.1
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %								
2-Hy-THF	60.7	61.1	36.9	32.1	31.9	38.6	29.4	30.2
HBN	3.3	3.1	1.9	1.9	1.8	2.2	2.5	2.4
HCOOH	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3
CH ₂ O	3.4	3.0	3.7	3.9	4.1	3.8	4.3	2.5
Summe	67.7	67.3	42.6	38.0	38.1	44.7	36.4	35.4
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %								
n-Butanal	15.7	15.7	26.9	31.2	32.1	43.2	38.5	37.2
1-Butyryl-PON	1.1	1.2	0.9	0.7	1.5	0.9	1.1	1.1
Summe	16.8	16.9	27.8	31.8	33.5	44.2	39.6	38.3
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %								
∑ C ₃	17.1	18.6	15.9	13.4	12.8	14.9	15.8	18.1
CO + CO ₂	2.8	3.0	2.1	2.3	2.1	2.5	2.0	2.0
Rest C-Bilanz / %-C	-6.3	-9.2	9.4	13.8	10.5	-7.8	4.5	1.9
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} (4.9)/10 ¹⁹ cm ⁻³	2.0	2.0	1.9	2.2	2.1	2.5	2.2	2.2
(k ₃ /k ₄) _{eff,indirekt} (4.8)/10 ¹⁹ cm ⁻³	2.0	1.9	2.5	3.1	2.9	2.3	2.7	2.8

Tabelle 7.5: Produktverteilung bei 1-Butylnitritphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T = 298$ K und $p_{\text{total}} = 1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, 2-Hy-THF = 2-Hydroxytetrahydrofuran, HBN = 4-Hydroxybutylnitrat, 1-Butyryl-PON = 1-Butyrylperoxynitrat, ∑ C₃ = Propionaldehyd, Propyl- und Propionylperoxynitrate

1-Butylnitrit/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ + hν T = 311 K						
Versuch 311 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
p(O ₂) / mbar	205	502	502	747	751	1000
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.5	1.2	1.2	1.7	1.7	2.3
[Nitrit] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	13.2	12.3	13.6	12.4	13.1	13.7
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	22.7	30.8	25.7	25.0	23.1	30.2
Umsatz 1-Butylnitrit						
-Δ [Nitrit] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	1.25	1.12	1.81	1.16	1.75	1.28
-Δ [Nitrit] / [Nitrit] ₀ / %	9.6	9.2	13.3	9.3	13.4	9.4
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %						
2-Hy-THF	57.2	51.5	46.3	45.6	46.6	40.3
HBN	2.9	3.1	3.2	2.1	2.7	2.1
HCOOH	0.3	0.2	0.3	0.2	0.4	0.4
CH ₂ O	4.7	4.7	5.2	4.8	4.6	4.6
Summe	65.1	59.5	55.0	52.8	54.3	47.3
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %						
n-Butanal	11.6	24.0	21.3	28.0	27.3	34.0
1-Butyryl-PON	1.2	0.8	1.6	1.5	2.1	2.0
Summe	12.8	24.8	22.9	29.5	29.3	36.0
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Nitrit] / %						
∑ C ₃	6.3	8.6	8.7	8.1	9.4	7.0
CO + CO ₂	3.7	3.5	3.1	3.3	3.1	4.1
Rest C-Bilanz / %-C	17.5	7.3	14.5	10.3	7.3	12.7
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} (4.9)/10 ¹⁹ cm ⁻³	2.4	2.8	2.8	3.1	3.2	3.0
(k ₃ /k ₄) _{eff,indirekt} (4.8)/10 ¹⁹ cm ⁻³	3.0	3.1	3.5	3.7	3.6	3.7

Tabelle 7.6: Produktverteilung bei 1-Butylnitritphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T = 311$ K und $p_{\text{total}} = 1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, 2-Hy-THF = 2-Hydroxytetrahydrofuran, HBN = 4-Hydroxybutylnitrat, 1-Butyryl-PON = 1-Butyrylperoxynitrat, ∑ C₃ = Propionaldehyd, Propyl- und Propionylperoxynitrate

1-Pentyliodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 282 K									
Versuch 282 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
p(O ₂) / mbar	200	201	309	503	503	699	701	974	975
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.51	0.52	0.79	1.29	1.29	1.79	1.80	2.50	2.51
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	47.5	45.5	48.5	48.7	49.8	49.3	47.2	47.6	49.2
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	141.3	107.9	102.7	115.1	120.3	105.2	110.4	102.8	118.2
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	52.1	40.6	39.2	38.0	41.2	34.7	35.5	34.9	37.0
Umsatz 1-Pentyliodid									
-Δ [Iodid] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	6.7	3.9	6.8	6.6	4.2	6.9	4.0	4.6	6.0
-Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	14.0	8.6	14.0	13.6	8.5	13.9	8.6	9.7	12.2
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %									
HymeTHF	35.0	36.8	34.4	35.2	37.8	33.4	41.0	36.6	36.5
HPN	19.2	20.8	16.0	20.9	19.8	19.2	18.9	18.7	25.4
HCOOH	11.2	11.6	8.5	5.3	6.9	3.7	5.8	3.4	3.0
CH ₂ O	1.8	1.5	1.2	0.7	0.7	0.5	0.6	0.0	0.0
Summe	67.3	70.6	60.1	62.0	65.3	56.7	66.2	58.6	64.9
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %									
n-Pentanal	4.4	4.2	5.5	6.9	8.8	9.1	9.5	10.5	12.8
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %									
1-Penten	9.4	7.8	9.9	13.2	9.7	10.2	5.6	7.8	12.1
1-Pentylnitrat	18.9	18.4	20.1	22.6	21.7	20.2	20.4	19.4	22.5
Rest	0.0	-1.0	4.4	-4.8	-5.5	3.8	-1.7	3.6	-12.2
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} / 10 ¹⁹ cm ⁻³	7.9	8.7	8.6	11.5	9.5	11.2	12.6	13.9	12.8

Tabelle 7.7: Produktverteilung bei 1-Pentyliodidphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T=298$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, HymeTHF = 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, HPN = 1-Hydroxy-4-pentylnitrat; effektives Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ bestimmt nach Gleichung (4.19); Rest= $\Delta[\text{Iodid}]-\sum \Delta[\text{Produkte}]$, wobei Produkte = HymeTHF, HPN, Penten, 1-Pentylnitrat, HCOOH und CH₂O

1-Pentyljodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 298 K								
Versuch 298 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
p(O ₂) / mbar	194	196	197	198	305	502	506	509
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.47	0.48	0.48	0.48	0.74	1.22	1.22	1.24
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	51.0	51.0	51.1	26.0	47.1	25.6	52.2	51.1
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	97.2	102.1	99.6	52.5	97.2	51.0	109.4	102.1
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	45.4	45.2	37.0	36.7	47.3	31.1	36.6	42.3
Umsatz 1-Pentyljodid								
-Δ [Iodid] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	9.7	10.0	5.1	5.5	8.1	5.3	10.0	9.9
-Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	19.0	19.6	9.9	21.2	17.1	20.5	19.2	19.4
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %								
HymeTHF	39.2	38.0	43.0	39.8	38.8	40.6	38.8	38.9
HPN	18.7	18.2	18.9	18.2	19.9	16.2	20.3	19.9
HCOOH	11.4	11.0	12.1	11.9	9.7	7.8	6.8	7.0
CH ₂ O	3.6	3.6	3.7	4.7	2.7	2.8	1.8	1.9
Summe	72.9	70.8	77.7	74.6	71.1	67.4	67.6	67.7
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %								
n-Pentanal	2.3	2.2	2.4	2.3	3.8	4.0	4.2	4.1
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %								
1-Penten	6.3	6.9	3.5	6.4	9.7	7.0	9.6	9.7
1-Pentylnitrat	14.5	14.6	15.2	13.6	14.7	13.9	15.8	15.5
Rest	3.9	5.4	1.2	3.0	0.7	7.8	2.8	3.0
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} / 10 ¹⁹ cm ⁻³	14.9	15.1	15.2	15.4	14.0	20.8	19.6	20.4

Tabelle 7.8: Produktverteilung bei 1-Pentyljodidphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T=298$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, HymeTHF = 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, HPN = 1-Hydroxy-4-pentylnitrat; effektives Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ bestimmt nach Gleichung (4.19); Rest = $\Delta[\text{Iodid}] - \sum \Delta[\text{Produkte}]$, wobei Produkte = HymeTHF, HPN, Penten, 1-Pentylnitrat, HCOOH und CH₂O

1-Pentyljodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 298 K					
Versuch 298 K-	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
p(O ₂) / mbar	810	958	964	964	964
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	1.97	2.33	2.28	2.32	2.36
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	51.8	47.8	51.0	50.7	26.7
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	111.8	116.7	97.2	99.6	58.3
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	43.0	34.1	29.6	28.8	29.5
Umsatz 1-Pentyljodid					
-Δ [Iodid] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	8.2	9.2	4.7	5.1	5.5
-Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	15.7	19.2	9.1	10.0	20.6
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
HymeTHF	40.3	41.5	42.4	46.3	45.1
HPN	21.4	18.0	19.6	16.1	14.5
HCOOH	5.6	3.9	5.0	4.7	4.5
CH ₂ O	1.4	1.3	1.3	1.7	1.6
Summe	68.7	64.7	68.3	68.7	65.8
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
n-Pentanal	6.9	6.1	7.2	7.0	6.8
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
1-Penten	9.9	9.2	8.2	3.7	6.4
1-Pentylnitrat	16.0	16.2	19.6	16.7	15.2
Rest	-1.6	3.8	-3.3	3.9	5.7
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} / 10 ¹⁹ cm ⁻³	19.5	24.9	21.5	22.7	22.7

Tabelle 7.9: Produktverteilung bei 1-Pentyljodidphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T=298$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, HymeTHF = 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, HPN = 1-Hydroxy-4-pentylnitrat; effektives Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ bestimmt nach Gleichung (4.19); Rest= $\Delta[\text{Iodid}]-\sum \Delta[\text{Produkte}]$, wobei Produkte = HymeTHF, HPN, Penten, 1-Pentylnitrat, HCOOH und CH₂O

1-Pentyliodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 311 K					
Versuch 311 K-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
p(O ₂) / mbar	192	200	201	305	306
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	0.45	0.47	0.47	0.71	0.71
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	49.7	24.7	48.2	46.9	47.3
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	102.8	46.6	127.8	92.9	92.9
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	48.7	36.4	37.5	31.2	41.6
Umsatz 1-Pentyliodid					
-Δ [Iodid] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	12.0	6.2	5.9	4.9	9.5
-Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	24.1	25.2	12.1	10.4	20.1
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
HymeTHF	42.8	46.4	50.7	60.3	54.9
HPN	22.1	19.2	23.6	25.0	26.1
HCOOH	9.6	9.9	11.0	9.3	9.6
CH ₂ O	6.0	7.6	7.8	6.8	6.4
Summe	80.4	83.1	93.0	101.4	96.9
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
n-Pentanal	1.7	1.8	2.3	3.8	2.9
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %					
1-Penten	9.3	6.3	0.0	8.8	12.3
1-Pentylnitrat	12.0	11.9	14.0	13.9	12.6
Rest	-3.5	-3.1	-9.4	-27.8	-24.7
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} / 10 ¹⁹ cm ⁻³	20.7	21.1	19.0	19.0	24.0

Tabelle 7.10: Produktverteilung bei 1-Pentyliodidphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T=311$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar $\text{N}_2 + \text{O}_2$; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, HymeTHF = 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, HPN = 1-Hydroxy-4-pentylnitrat; effektives Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ bestimmt nach Gleichung (4.19); Rest = $\Delta[\text{Iodid}] - \sum \Delta[\text{Produkte}]$, wobei Produkte = HymeTHF, HPN, Penten, Nitrat, HCOOH und CH_2O

1-Pentyljodid/Cyclohexan/N ₂ /O ₂ /NO+hν T = 311 K						
Versuch 311 K-	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
p(O ₂) / mbar	495	500	800	805	979	988
[O ₂]/10 ¹⁹ cm ⁻³	1.15	1.16	1.86	1.87	2.27	2.30
[Iodid] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	47.6	47.1	47.4	47.7	46.6	48.1
[CH] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	104.8	104.8	92.9	92.9	106.7	95.4
[NO] ₀ /10 ¹⁴ cm ⁻³	42.5	30.0	40.5	39.9	33.7	26.2
Umsatz 1-Pentyljodid						
-Δ [Iodid] / 10 ¹⁴ cm ⁻³	9.1	4.8	9.5	5.2	5.1	6.1
-Δ [Iodid] / [Iodid] ₀ / %	19.1	10.2	20.0	11.0	11.0	12.6
Isomerisierung + Zerfall: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %						
HymeTHF	54.6	62.0	50.7	55.4	55.2	52.7
HPN	24.9	25.0	22.1	21.5	24.6	21.3
HCOOH	8.1	7.5	5.0	5.6	4.1	3.2
CH ₂ O	4.9	5.6	2.6	3.7	2.8	2.3
Summe	92.6	100.1	80.4	86.1	86.7	79.5
Reaktion mit O ₂ : -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %						
n-Pentanal	4.9	4.8	6.0	6.3	6.8	5.6
Nebenprodukte: -Δ [Produkt] / Δ [Iodid] / %						
1-Penten	11.0	11.4	14.5	9.8	15.9	1.7
1-Pentylnitrat	13.3	15.1	14.0	12.9	14.4	13.9
Rest	-21.7	-31.3	-14.8	-15.1	-23.8	-0.8
(k ₃ /k ₄) _{eff,direkt} / 10 ¹⁹ cm ⁻³	22.0	24.5	25.1	25.7	29.2	32.5

Tabelle 7.11: Produktverteilung bei 1-Pentyljodidphotolyseexperimenten mit Cyclohexanzusatz bei $T=311$ K und $p_{\text{total}}=1000$ mbar N₂ + O₂; Abkürzungen: CH = Cyclohexan, HymeTHF = 2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran, HPN = 1-Hydroxy-4-pentylnitrat; effektives Verhältnis $(k_3/k_4)_{\text{eff,direkt}}$ bestimmt nach Gleichung (4.19); Rest= $\Delta[\text{Iodid}]-\sum \Delta[\text{Produkte}]$, wobei Produkte = HymeTHF, HPN, Penten, Nitrat, HCOOH und CH₂O

7.3 Abkürzungsverzeichnis

VOC	<i>volatile organic compounds</i> , flüchtige organische Substanzen
dec	<i>decomposition</i> , Zerfall
iso	Isomerisierung
BuO ₂	1-Butylperoxyradikal
BuO	1-Butoxyradikal
BuO*	angeregtes 1-Butoxyradikal
HB	4-Hydroxybutylradikal
B	<i>n</i> -Butanal
PeO ₂	1-Pentylperoxyradikal
PeO	1-Pentoxylradikal
PeO*	angeregtes 1-Pentoxylradikal
HP	4-Hydroxypentylradikal
P	<i>n</i> -Pentanal
2-Hydroxy-THF	2-Hydroxytetrahydrofuran
3-Hydroxy-THF	3-Hydroxytetrahydrofuran
2-Hydroxy-5-methyl-THF	2-Hydroxy-5-methyltetrahydrofuran
HBN	4-Hydroxybutylnitrat
PON	Peroxyinitrat
CH	Cyclohexan
HPN	4-Hydroxy-1-pentylinitrat

Literaturverzeichnis

- [1] J. Müller, Geographical Distribution and Seasonal Variation of Surface Emissions and Deposition Velocities of Atmospheric Trace Gases, *J. Geophys. Res.*, **97** (1992) 3787–3804.
- [2] B. Finlayson-Pitts und J. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego (2000).
- [3] M. Benjamin, M. Sudol, V. D. und W. A.M., A Spatially and Temporally Resolved Biogenic Hydrocarbon Emissions Inventory for the California South Coast Air Basin, *Atmos. Environ.*, **31** (1997) 3087–3100.
- [4] R. Seila, W. Lonneman und S. Meeks, Determination of C₂ to C₁₂ ambient Air Hydrocarbons in 39 U.S. Cities from 1984 through 1986, *EPA/600/3-89/056*.
- [5] A. P. Altshuller, Chemical Reactions and Transport of Alkanes and Their Products in the Troposphere, *J. Atmos. Chem.*, **12** (1991) 19–61.
- [6] R. Prinn, J. Huang, R. Weiss, D. Cunnold, P. Fraser, P. Simmonds, A. McCulloch, C. Harth, P. Salameh, S. O'Doherty, R. Wang, L. Porter und B. Miller, Evidence for Substantial Variations of Atmospheric Hydroxyl Radicals in the Past Two Decades, *Science*, **292** (2001) 1882–1888.
- [7] D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller und M. M. Pechet, A New Photochemical Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 4076–4083.
- [8] B. Viskolcz, T. Körtvelyési und L. Seres, Intramolecular H Atom Transfer Reactions in Alkyl Radicals and the Ring Strain Energy in the Transition Structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 3006–3009.

- [9] R. Atkinson, Atmospheric Reactions of Alkoxy and β -Hydroxyalkoxy Radicals, *Int. J. Chem. Kinet.*, **29** (1997) 99–111.
- [10] C. D. Hurd und W. H. Saunders, Ring-Chain Tautomerism of Hydroxy Aldehydes, *J. Am. Soc.*, **74** (1952)(21) 5324–5329.
- [11] W. Deng, C. Wang, D. Katz, G. Gawinski, A. Davis und T. Dibble, Direct Kinetic Studies of the Reactions of 2-Butoxy Radicals with NO and O₂, *Chem. Phys. Lett.*, **330** (2000) 541–546.
- [12] W. Deng, A. Davis, L. Zhang, D. Katz und T. Dibble, Direct Kinetic Studies of 3-Pentoxy Radicals with NO and O₂, *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 8985–8990.
- [13] C. Mund, C. Fockenberg und R. Zellner, LIF spectra of *n*-Propoxy and *i*-Propoxy Radicals and Kinetics of Their Reactions with O₂ and NO₂, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102** (1998) 709–715.
- [14] C. Fittschen, A. Frenzel, K. Imrik und P. Devolder, Rate Constants for the Reactions of C₂H₅O, *i*-C₃H₇O, and *n*-C₃H₇O with NO and O₂ as a Function of Temperature, *Int. J. Chem. Kin.*, **31** (1999) 860–866.
- [15] P. Morabito und J. Heicklen, The Reactions of Alkoxyl Radicals with O₂. IV. *n*-C₄H₉O Radicals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1987) 2641–2650.
- [16] H. Hein, A. Hoffmann und R. Zellner, Direct Investigations of Reactions of 1-Butoxy and 1-Pentoxy Radicals Using Laser Pulse Initiated Oxidation: Reaction with O₂ and Isomerisation at 293 K and 50 mbar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 3743–3752.
- [17] W. P. L. Carter, K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer und J. N. Pitts Jr., Evidence for Alkoxy Radical Isomerizations of C₄-C₆-Alkanes under Simulated Atmospheric Conditions, *Chem. Phys. Lett.*, **42** (1976)(1) 22–27.
- [18] R. A. Cox, K. F. Patrick und S. A. Chant, Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Organic Compounds. Reactions of Alkoxy Radicals in Oxidation of *n*-Butane and Simple Ketones, *Environ. Sci. Technol.*, **15** (1981)(5) 587–592.

- [19] H. Niki, D. Maker, C. M. Savage und L. P. Breitenbach, An FT IR Study of the Isomerization and O₂ Reaction of *n*-Butoxy Radicals, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 2698–2700.
- [20] A. Heiss und K. A. Sahetchian, Isomerization Reactions of the *n*-C₄H₉O and *n*-OOC₄H₈OH Radicals in Oxygen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **28** (1996) 531–544.
- [21] G. Lendvay und B. Viskolcz, Ab Initio Studies of the Isomerization and Decomposition Reactions of the 1-Butoxy Radical, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 10777–10786.
- [22] H. Somnitz und R. Zellner, Theoretical Studies of Unimolecular Reactions of C₂-C₅ Alkoxy Radicals Part I. *Ab initio* Molecular Orbital Calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 1899–1905.
- [23] L. Vereecken und J. Peeters, The 1,5-H-Shift in 1-Butoxy: A Case Study in the Rigorous Implementation of Transition State Theory for a Multimer System, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003)(10) 5159–5170.
- [24] R. Mèreau, M.-T. Rayez, F. Caralp und J.-C. Rayez, Isomerisation Reactions of Alkoxy Radicals: Theoretical Study and Structure-Activity Relationships, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 4828–4833.
- [25] P. Cassanelli, D. Johnson und R. A. Cox, A Temperature-Dependent Relative-Rate Study of the OH Initiated Oxidation of *n*-Butane: The Kinetics of the Reactions of the 1- and 2-Butoxy Radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 3702–3710.
- [26] P. Cassanelli, R. A. Cox, J. J. Orlando und G. S. Tyndall, An FT-IR study of the Isomerization of 1-Butoxy Radicals, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **177** (2006) 109–115.
- [27] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 2*, (1994) 31.
- [28] W. Payne, J. Brunning, M. Mitchell und L. Stief, Kinetics of the Reaction of Atomic Chlorine with Methanol and the Hydroxymethyl Radical with Molecular Oxygen at 298 K, *Int. J. Chem. Kin.*, **20** (1988)(1) 63–74.

- [29] S. Dobe, F. Temps, T. Bohland und H. G. Wagner, The Reaction of CH_2OH Radicals with O_2 Studied by Laser Magnetic Resonance Technique, *Z. Naturforsch.*, **40** (1985) 1289.
- [30] F. L. Nesbitt, W. A. Payne und L. J. Stief, Temperature Dependence for the Absolute Rate Constant for the Reaction $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{CO}$ from 215 to 300 K, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 4030–4032.
- [31] S. Olivella, B. J.M. und A. Solé, Ab Initio Calculations on the Mechanism of the Oxidation of the Hydroxymethyl Radical by Molecular Oxygen in the Gas Phase: A Significant Reaction for Environmental Science, *Chem. Eur. J.*, **7** (2001)(15) 3377–3386.
- [32] R. Atkinson, E. S. C. Kwok, J. Arey und S. M. Aschmann, Reactions of Alkoxy Radicals in the Atmosphere, *Faraday Discuss.*, **100** (1995) 23–27.
- [33] J. Orlando, B. Noziere, G. Tyndall, G. Orzechowska, S. Paulson und Y. Rudich, Product Studies of the OH- and Ozone-initiated Oxidation of Some Monoterpenes, *J. Geophys. Res.*, **105** (2000)(D9) 11561–11572.
- [34] A. Baldwin, J. Barker, D. Golden und D. Hendry, Photochemical Smog. Rate Parameter Estimates and Computer Simulations, *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 2483–2492.
- [35] P. Lightfoot, R. Cox, J. Crowley, M. Destriau, G. Hayman, M. Jenkin, G. Moortgat und F. Zabel, Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry, *Atmos. Environ.*, **26** (1992) 1805–1961.
- [36] J. J. Orlando und G. S. Tyndall, The Atmospheric Chemistry of Alkoxy Radicals, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 4657–4689.
- [37] J. Orlando, G. Tyndall, M. Bilde, C. Ferronato, T. Wallington, L. Vereecken und J. Peeters, Laboratory and Theoretical Study of the Oxy Radicals in the OH- and Cl-Initiated Oxidation of Ethene, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998)(42) 8116–8123.
- [38] L. Vereecken, J. Peeters, J. Orlando, G. Tyndall und C. Ferronato, Decomposition of Beta-Hydroxypropoxy Radicals in the OH-Initiated Oxidation of Propene. A

- Theoretical and Experimental Study, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999)(24) 4693–4702.
- [39] D. Johnson, P. Cassanelli und R. A. Cox, Isomerization of Simple Alkoxy Radicals: New Temperature-Dependent Rate Data and Structure Activity Relationship, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004)(8) 519–523.
- [40] J. U. White, Long Optical Paths of Large Aperture, *J. Opt. Soc. Am.*, **32** (1942) 285–288.
- [41] J. Calvert und J. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York (1966).
- [42] E. Cotter, N. Booth, C. Canosa-Mas und R. Wayne, Release of Iodine in the Atmospheric Oxidation of Alkyl Iodides and the Fates of Iodinated Alkoxy Radicals, *Atmos. Environ.*, **35** (2001)(12) 2169–2178.
- [43] R. Paul, M. Fluchaire und G. Collardeau, Transposition des Dihydro-2.5 Furannes en Dihydro-2.3 Furannes.- Application à la Préparation de l'Hydroxy-4 butanal, *Bull. Soc. Chim.*, **17** (1950)(7-8) 668–671.
- [44] Y. Ogata, T. K. und I. T., Novel Oxidation of Tetrahydrofuran To γ -Butyrolactone with Peroxyphosphoric Acid, *J. Org. Chem.*, **45** (1980) 1320–1322.
- [45] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. Montgomery, R. Stratman, J. Burant, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Kudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, C. R., B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. Petersson, P. Ayala, Q. Cui, M. K., D. Malick, R. A.D., K. Raghavachari, J. Foresman, J. Cioslowski, J. Ortiz, B. A.G., B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Cahllacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, J. Andres, C. Conzalez, M. Head-Gordon, E. Replogle und J. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [46] C. Harries, Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen, *Liebigs Ann. Chem.*, **410** (1915)(11) 1–21.

- [47] A. Rieche, About Oxonide and Its Decomposition, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **553** (1942) 187–249.
- [48] R. Criegee, Mechanism of Ozonolysis, *Angew. Ch. Int. Ed.*, **14** (1975)(11) 745–752.
- [49] J. J. Pappas, W. P. Keaveny, E. Gancher und M. Berger, A New and Convenient Method for Converting Olefins to Aldehydes, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1966) 4273–4278.
- [50] K. Kostova, V. Dimitrov, S. S. und H. M., Preparation of Chiral Hydroxy Carbonyl Compounds and Diols by Ozonolysis of Olefinic Isoborneol and Fenchol Derivatives: Characterization of Stable Ozonides by ^1H -, ^{13}C - and ^{17}O -NMR and Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Helv. Chim. Acta*, **82** (1999) 1385–1399.
- [51] R. Atkinson, Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26** (1997) 215–190.
- [52] J. J. Orlando, L. T. Iraci und G. S. Tyndall, Chemistry of the Cyclopentoxy and Cyclohexoxy Radicals at Subambient Temperatures, *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 5072–5079.
- [53] L. Leite, A. Lebedevs, V. Stonkus und M. Fleisher, Transformation of 4-Hydroxybutanal over Porcelain, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **144** (1999) 323–328.
- [54] P. Martin, E. C. Tuazon, S. M. Aschman, J. Arey und R. Atkinson, Formation and Atmospheric Reactions of 4,5-Dihydro-2-methylfuran, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 11492–11501.
- [55] H. T., R. Atkinson und J. Arey, Effect of Water Vapour Concentration on the Conversion of a Series of 1,4-Hydroxycarbonyls to Dihydrofurans, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **176** (2005) 231–237.
- [56] K. Treves, L. Shragina und Y. Rudich, Henry's Law Constants of some β -, γ - and δ -Hydroxy Alkyl Nitrates of Atmospheric Interest, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 1197–1203.

- [57] P. Conti, C. Dallanoce, M. De Amici, C. De Micheli, G. Carrea und F. Zambianchi, Chemoenzymatic Synthesis of the Enantiomers of Desoxymuscarine, *Tetrahedron Asymmetry*, **9** (1998) 657–665.
- [58] H. Nagano, H. Sugihara, N. Harada, N. Fukuchi, K. Yamada, H. Izawa und M. Shiota, Transformation of α -Santonin into 7-Hydroxyeudesmanes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 3560–3565.
- [59] H.-U. Reißig und A. Schmitt, Stereoselective Substitution at Phenyl-Substituted γ -Lactols with Organometallic Compounds, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 871–876.
- [60] R. Atkinson und J. Arey, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 4605–4638.
- [61] S. Carl und J. Crowley, 298 K Rate Coefficients for the Reaction of OH with *i*-C₃H₇I, *n*-C₃H₇I and C₃H₈, *Atmos. Chem. Phys.*, **1** (2001) 1–7.
- [62] E. Cotter, C. Conasa-Mas, C. Manners, R. Wayne und D. Shallcross, Kinetic Study of the Reactions of OH with Simple Alkyl Iodides: CH₃I, C₂H₅I, 1-C₃H₇I and 2-C₃H₇I, *Atmos. Environ.*, **37** (2003)(8) 1125–1133.
- [63] J. Moriarty, H. Sidebottom, J. Wenger, M. Abdelwahid und G. Le Bras, Kinetic Studies on the Reactions of Hydroxyl Radicals with Cyclic Ethers and Aliphatic Diethers, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 1499–1505.
- [64] W. P. L. Carter, A. C. Lloyd, J. Sprung und J. N. Pitts Jr., Computer Modeling of Smog Chamber Data: Progress in Validation of a Detailed Mechanism for the Photooxidation of Propene and *n*-Butane in Photochemical Smog, *Int. J. Chem. Kin.*, **11** (1979) 45–101.
- [65] H. Somnitz und R. Zellner, Theoretical Studies of Unimolecular Reactions of C₂-C₅ Alkoxy Radicals Part II. RRKM Dynamical Calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 1907–1918.
- [66] B. Ruscic, A. Boggs, J.E. and Burcat, A. Császár, J. Demaison, R. Janoschek, J. Martin, M. M.L., M. Rossi, J. Stanton, P. Szalay, P. Westmoreland, F. Zabel und T. Bérces, IUPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34** (2005)(2) 573–656.

- [67] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*, Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio (2007–2008).
- [68] S. Benson, *Thermochemical Kinetics*, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [69] L. Batt und T. Milne, The Gas-Phase Pyrolysis of Alkyl Nitrites. IV. Ethyl Nitrite, *Int. J. Chem. Kin.*, **9** (1977) 549–565.
- [70] N. Cohen, Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25** (1996)(6) 1411–1481.
- [71] M. Sabbe, M. Saeys, M.-F. Reyniers und G. Marin, Group Additive Values for the Gas Phase Standard Enthalpy of Formation of Hydrocarbons and Hydrocarbon Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 7466–7480.