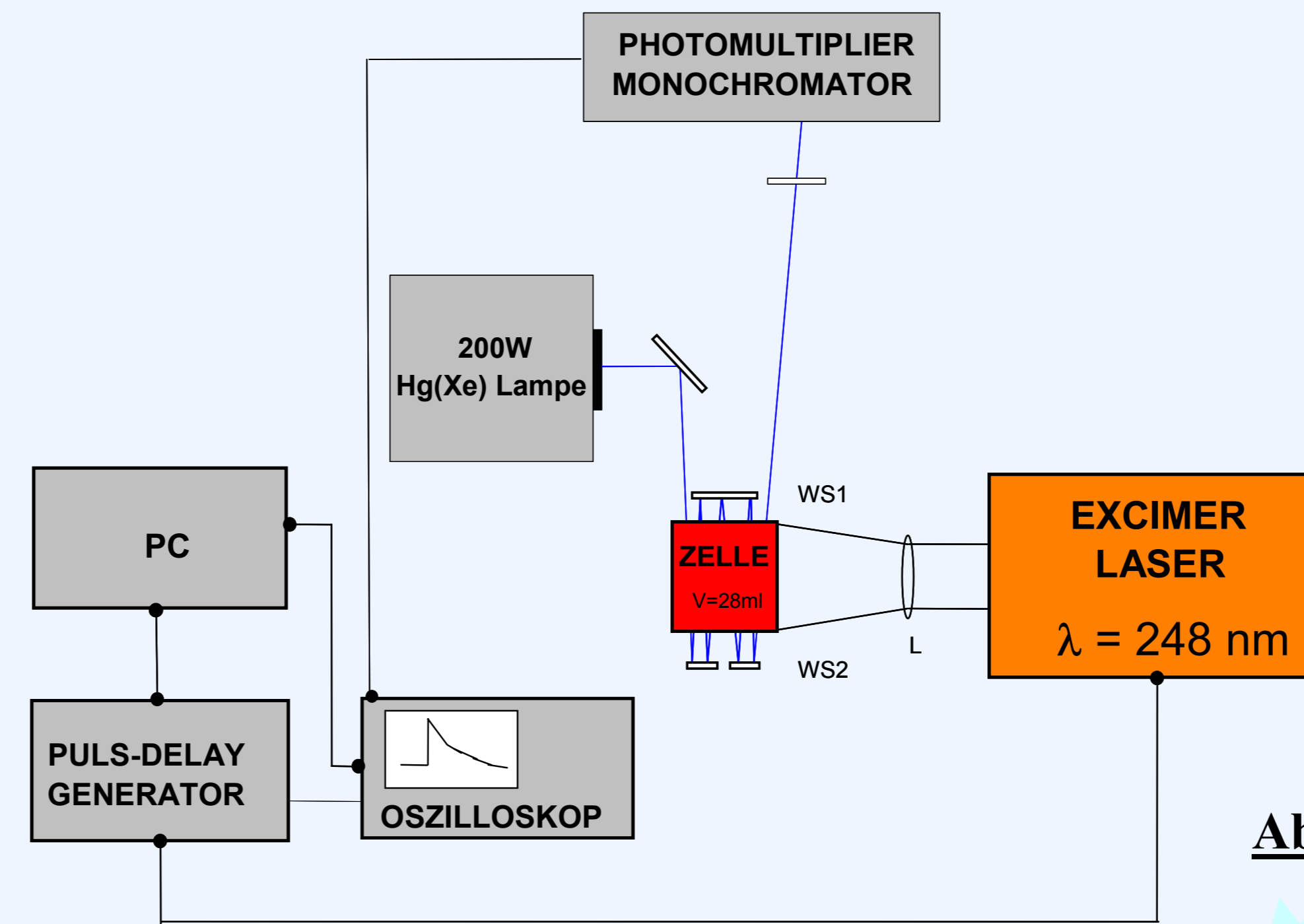


Temperaturabhängigkeit von Cl-Atom Reaktionen gegenüber Aldehyden in wässriger Lösung

Motivation und Hintergrund

- Modellrechnungen zeigen die mögliche Bedeutung von Halogenradikalen in Wolkenwasser und Partikeln [1]
- Vorherige Messungen der Cl-Atom Reaktivität gegenüber oxygenierten organischen Verbindungen [2,3] zeigen eine dem OH-Radikal vergleichbare Schnelligkeit
- Nur wenig kinetische Daten vorhanden um Reaktionen und Relevanz von Halogenradikalen in der Troposphäre durch chemische Modellierungen genauer einschätzen zu können
- Kinetische und thermodynamische Daten stellen notwendige Eingangsparameter für troposphärenchemische Modellierungen dar
- Reaktivitätskorrelationen zur Quantifizierung des ablaufenden Reaktionsmechanismus

Experimentelle Methoden



Erzeugung von Cl-Atomen

Excimer Laser Photolyse von Chloroacetone:
Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$

Kinetische Untersuchungen

- Reaktion von Cl mit Aldehyden unter Bedingung pseudo erster Ordnung
- Messung des zeitlichen Abfalls der Cl Konzentration mit Hg/Xe Lampe nahe dem Absorptions-Maximum ($\lambda = 312 \text{ nm}$)
- Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung zwischen 278 and 318 K

Abb. 1: Experimenteller Messaufbau: Laser-Photolyse-Laser-Lang-Weg Absorptions- (LP-LPA) Apparat

Kinetische und thermochemische Ergebnisse und Reaktivitätsdiskussion

Tab. 1: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten bei 298K (k_{2nd}) Aktivierungsenergie (E_A), Arrheniusvorfaktor (A), Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger), Vergleich mit Literaturwerten

(Nr.) Verbindung	$k_{2nd} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ 298K	Ref. k_{2nd}	$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	A $[\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$\Delta S^\ddagger [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$
(1) Acetaldehyd	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^9$	diese Arbeit	16 ± 5	$(7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{11}$	$-(26 \pm 2)$
	$(6,3 \pm 0,4) \cdot 10^8$	[3]	15 ± 2		
(2) Propionaldehyd	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^9$	diese Arbeit	13 ± 5	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$-(36 \pm 3)$
(3) Butyraldehyd	$(3,3 \pm 0,5) \cdot 10^9$	diese Arbeit	14 ± 7	$(8,7 \pm 0,8) \cdot 10^{11}$	$-(25 \pm 3)$
(4) Isobutyraldehyd	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^9$	diese Arbeit	10 ± 4	$(1,2 \pm 0,08) \cdot 10^{11}$	$-(41 \pm 3)$

- Untersuchte Aldehyde sind unterschiedlich stark hydriert in wässriger Lösung: Acetaldehyd 52%, Propionaldehyd 46%, Butyraldehyd 45% und Isobutyraldehyd 36% [4]

→ Hier präsentierte k_{2nd} gelten für die Mischung aus hydrierter und nicht hydrierter Form da keine Untersuchungen zur jeweiligen Reinform vorliegen und somit eine exakte Zurückführung auf die hydrierte oder nicht hydrierte Form nicht möglich ist

- Außer für Acetaldehyd keine Vergleichsmessung aus der Literatur bekannt
- Die untersuchten Verbindungen besitzen größere k_{2nd} mit steigender Kettenlänge
- H-Atomabstraktion wird als hauptsächlicher Reaktionsmechanismus erwartet [2]

Evans-Polanyi Korrelationen für H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl-Atoms

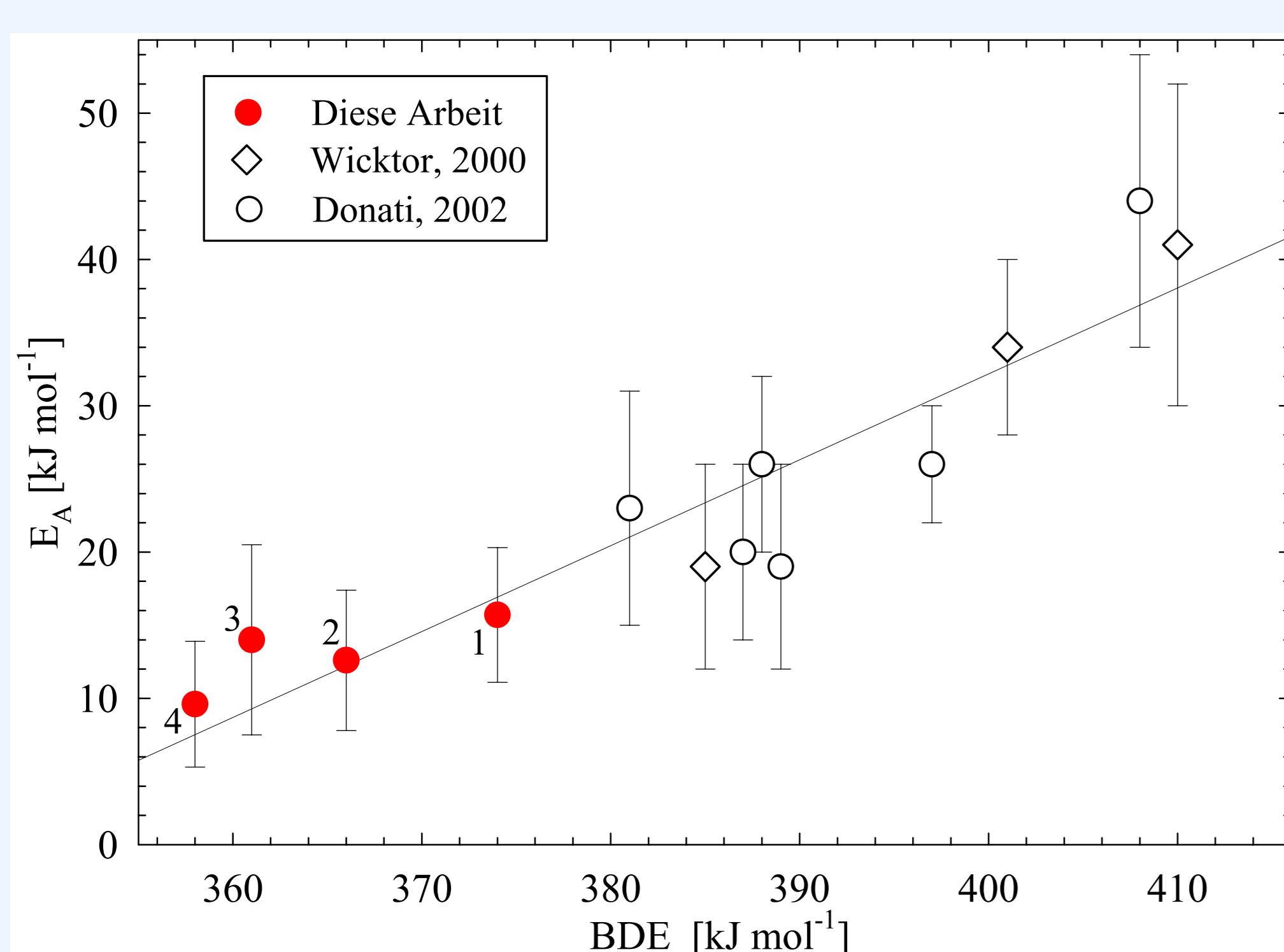


Abb. 2: Gemessene E_A und Literaturwerte [5,6] als Funktion der BDE (Bindungsdissoziationsenergie)

- Abb. 2 zeigt eine sehr gute Korrelation der gemessenen Aktivierungsenergien mit der BDE mit folgenden Regressionsparametern:

$$E_A [\text{kJ mol}^{-1}] = - (203 \pm 56) + (0,6 \pm 0,15) \cdot \text{BDE} [\text{kJ mol}^{-1}]$$

mit $n = 13$ und $r = 0,92$

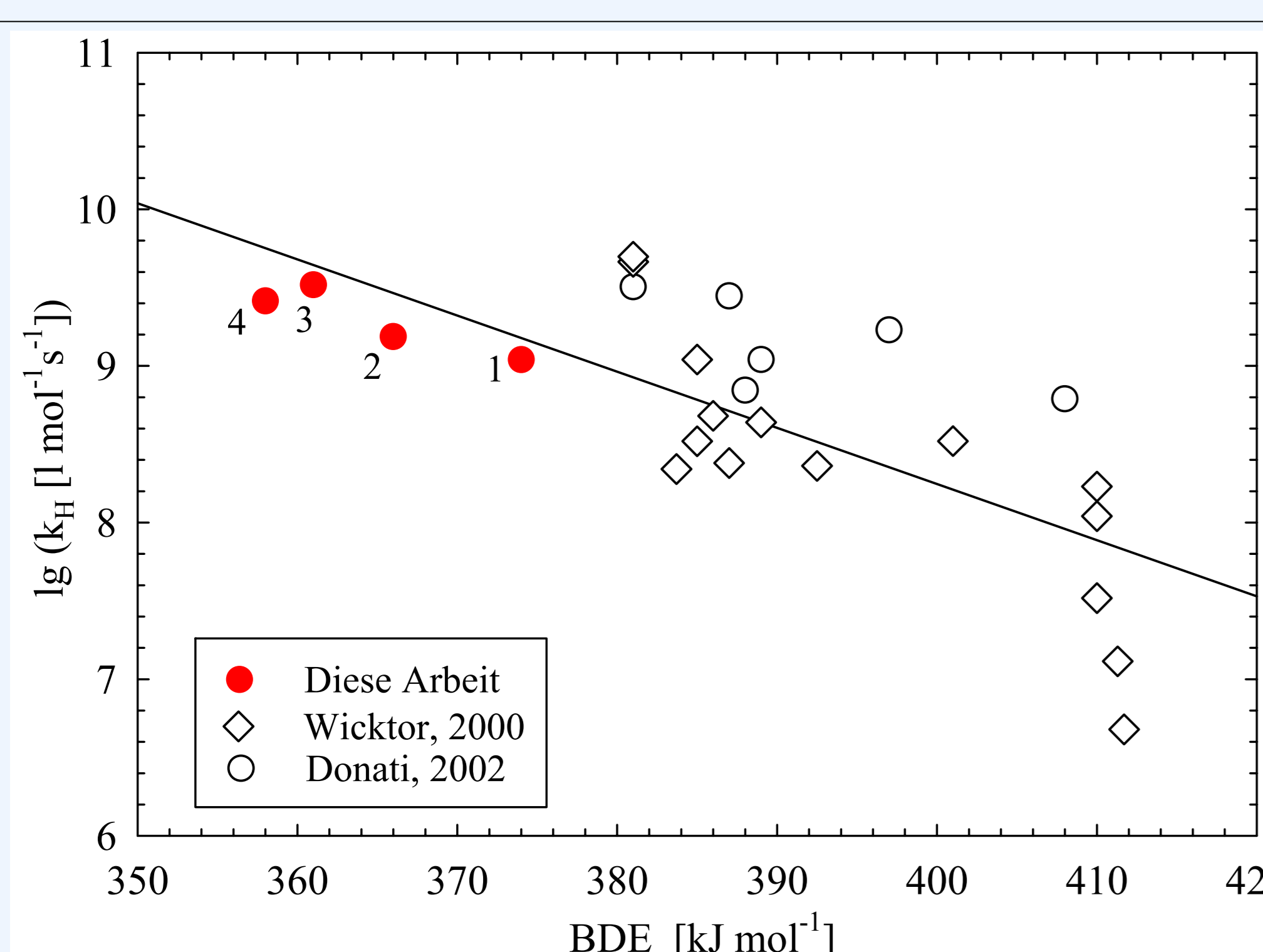


Abb. 3: Logarithmus des Quotienten aus k_{2nd} und der Anzahl der am schwächsten gebundenen H-Atome, für Werte dieser Arbeit und Literatur [5,6] bei 298 K als Funktion der BDE

- Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten fügen sich klar in den Trend bisheriger Messungen zu schnellerer Reaktion mit sinkender BDE
- Regressionsparameter:

$$\lg k_H [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] = (22,6 \pm 5,5) - (3,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-2} \cdot \text{BDE} [\text{kJ mol}^{-1}]$$

mit $n = 22$ und $r = 0,75$

- Beide Korrelationen deuten klar darauf hin, dass die untersuchten Aldehyde überwiegend durch H-Atomabstraktion mit dem Cl-Atom reagieren
- Die gemessenen Aldehyde stellen eine wichtige Ergänzung der Korrelationen im Bereich niedriger BDE dar und tragen zur wesentlichen Verbesserung dieser Korrelationen bei

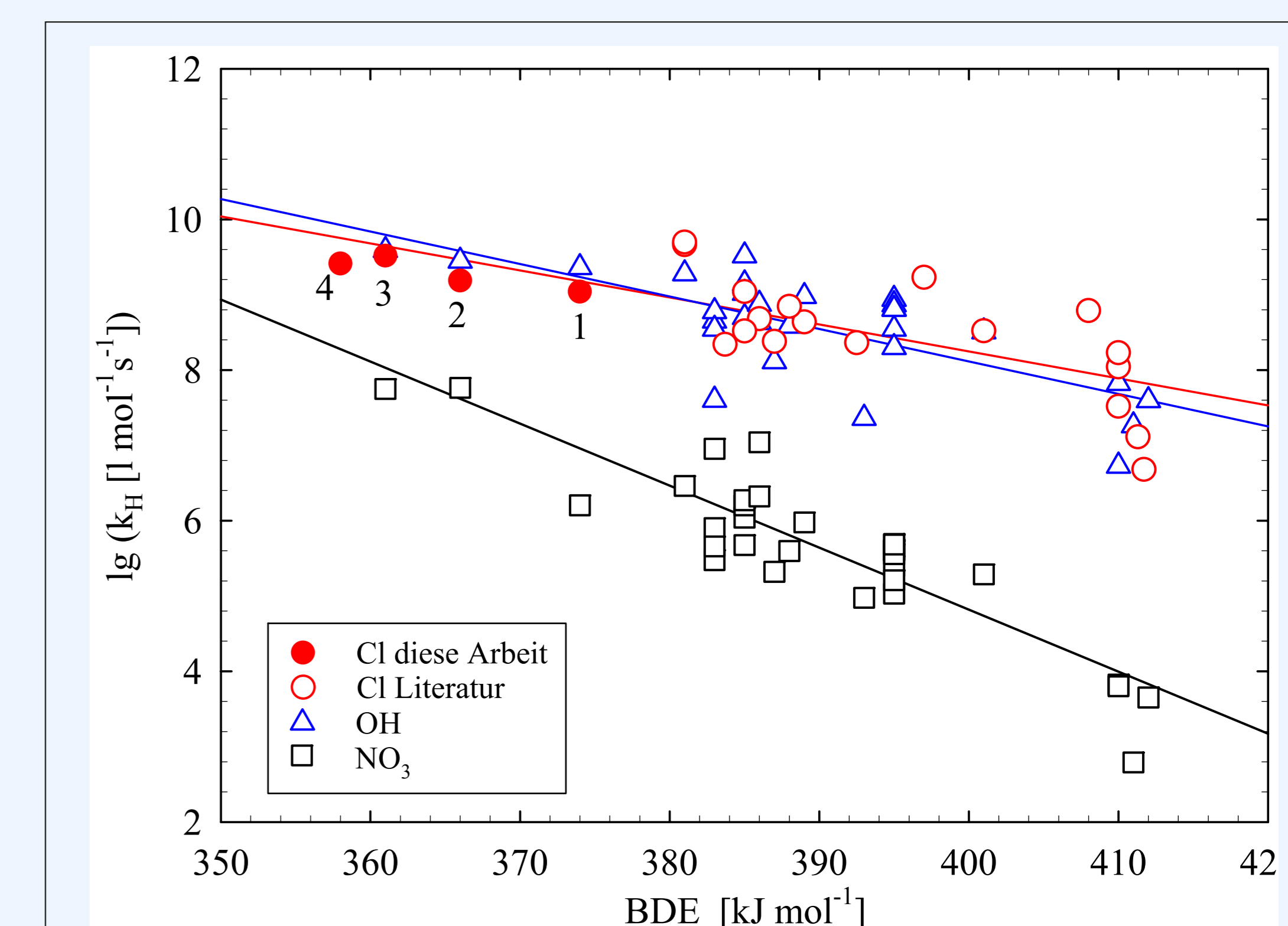


Abb. 4: Vergleich von $\lg k_H$ des Cl-Atoms mit Literaturwerten [5,6,7] für das OH- und das NO_3 -Radikal

- Abb. 4 vergleicht die unterschiedliche Reaktivität und Selektivität der drei Radikale bei H-Atomabstraktionsreaktionen
- Das OH Radikal und das Cl-Radikal besitzen die gleiche Reaktivität, die viel höher als die des NO_3 -Radikals ist
- Die Selektivität von OH und Cl ist sehr ähnlich
- NO_3 besitzt die größte Selektivität von den betrachteten Radikalen

Schlussfolgerungen

- Aus den Korrelationen in Abb. 2 und 3 kann man schlussfolgern, dass der Hauptreaktionsweg für die untersuchten Verbindungen mit Cl die H-Atomabstraktion darstellt
- Durch die kinetischen Messungen der Aldehydreaktionen mit Cl konnte eine Ergänzung und Verbesserung der Evans-Polanyi Reaktivitäts-Korrelationen erreicht werden → dies ermöglicht eine bessere Abschätzung von unbekanntem Geschwindigkeitskonstanten von H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl-Atoms
- Cl zeigt ähnliche hohe Reaktivität und Selektivität im Vergleich zum atmosphärisch bedeutsamen OH-Radikal
- Aufgrund der sehr viel niedrigeren atmosphärischen Flüssigphasenkonzentration von Cl im Vergleich zu OH wird der Beitrag an der Umsetzung organischer Stoffe vermutlich relativ gering ausfallen

Literatur

- [1] Herrmann, H., Majdik, Z., Ervens, B., Weise, D., 2003, *Chemosphere*, **52**, 231
- [2] Wickett, F., Donati, A., Herrmann, H., und Zellner, R., 2003, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2562
- [3] Buxton, G. V., Bydder, M., Salmon, G. A., und Williams, J. E., 2000, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 237
- [4] Gurthrie, J. P., 2000, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 5529
- [5] Wickett, F., 2000, Dissertation, Universität Leipzig
- [6] Donati, A., 2002, Dissertation, Universität Leipzig
- [7] de Semainville, P. G., Hoffmann, D., George, C., Herrmann, H., 2007, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 958