



Doctoral Thesis

Anwendung der Matrixisoliations-Infrarotspektroskopie auf die Produktanalyse von Hydroxylradikal- und Wasserstoffatomreaktionen mit Aldehyden

Author(s):

Dommen, Josef

Publication Date:

1986

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000410188> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8006

ANWENDUNG DER MATRIXISOLATIONS-INFRAROTSPEKTROSKOPIE
AUF DIE PRODUKTANALYSE VON HYDROXYLRADIKAL- UND
WASSERSTOFFATOMREAKTIONEN MIT ALDEHYDEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

JOSEF DOMMEN

Dipl. Natw. ETH

geboren am 1. Mai 1955

von Pfeffikon LU

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Bauder, Referent

Prof. Dr. M. Quack, Korreferent

Zürich, 1986

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde versucht, die Matrixisolationstechnik zur Untersuchung von Hydroxylradikalreaktionen einzusetzen. Es wurde ein Gasentladungs-Strömungssystem gebaut und mit einem Kryostaten gekoppelt. Der Nachweis der Reaktionsprodukte erfolgte durch Infrarotspektroskopie. Die Apparatur wurde an Hand der Reaktion des Hydroxylradikals mit Acetaldehyd geprüft.

Die Hydroxylradikale wurden durch Titration von NO_2 mit Wasserstoffatomen, die in der Mikrowellenentladung erzeugt wurden, hergestellt. Das OH-Radikal selbst konnte in der Argonmatrix nicht nachgewiesen werden. Es konnten jedoch dessen Reaktionsprodukte HNO_2 und HNO_3 beobachtet werden. Diese entstehen mindestens zum Teil durch Wandreaktionen. Wie weit Reaktionen auf der Oberfläche der Matrix beim Aufdampfen diese Produkte bilden, ist noch offen.

Die Reaktion des Hydroxylradikals mit CH_3CHO führte in diesem System zu folgenden Produkten: CO , CO_2 , CH_2CO , CH_4 , H_2CO , CH_3CH_3 , CH_3COCH_3 , HCOOH , CH_3OH , und H_2O . Die Reaktion mit dem deuterierten Acetaldehyd CD_3CHO ergab: CO , CO_2 , CD_2CO , CD_4 , CD_3H , HDCO , D_2CO , H_2O , HDO , D_2O . Die Produktverteilung ist wenig von Druck und Reaktionszeit, jedoch stark von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches abhängig. Unter der Annahme, dass der Primärschritt eine Additionsreaktion ist, kann der Additionskomplex wie folgt zerfallen: $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{OH}]^*$
 $-\overset{1}{-}\rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCOOH}$; $-\overset{2}{-}\rightarrow \text{CH}_4 + \text{COOH}$; $-\overset{3}{-}\rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_2$; $-\overset{4}{-}\rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Der Zerfallsmechanismus 1) kann nur wenige Prozent

betragen, die Reaktionswege 2) und 3) zusammen höchstens 13%. Es wird hauptsächlich CH_3CO gebildet. Dieses wird unter H-reichen Bedingungen gemäss $\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$ und $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ abgebaut. Unter NO_2 -reichen Bedingungen reagiert das Acetylradikal gemäss $\text{CH}_3\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}$. Um die Produktverteilung unter allen gewählten experimentellen Bedingungen erklären zu können, müssen noch die Reaktionen $\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]^*$ und $[\text{CH}_3\text{COOH}]^* \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]^* \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ postuliert werden.

Für die Reaktion der H-Atome mit CH_3CHO wurde das Verhältnis der beiden Reaktionswege $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \xrightarrow{\text{a}} \text{CH}_3 + \text{HCO}$ und $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \xrightarrow{\text{b}} \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$ zu $k_a/k_b = 3.5$ bestimmt.

Die Reaktion des Hydroxylradikals mit H_2CO ergab keine Ameisensäure. Für die von Morrison und Heicklen [55] postulierte Reaktion $\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HC(O)ONO}$ oder HC(O)NO_2 konnten keine schlüssigen Hinweise gefunden werden.

ABSTRACT

The matrix isolation technique has been applied to reactions of hydroxyl radicals. A flow-discharge system has been built and coupled to a cryostat. The detection of the reaction products was performed by infrared spectroscopy. The reaction of the hydroxyl radicals with CH_3CHO was used to test the apparatus.

The hydroxyl radicals were prepared by titration of NO_2 with hydrogen atoms, which were generated in a microwave discharge. The OH radical could not be detected in the argon matrix. But some reaction products, HNO_2 and HNO_3 , could be seen. These are partially generated by wall reactions. It is not understood yet, if there are also reactions on the surface of the growing matrix producing those species.

The reaction of hydroxyl radicals with CH_3CHO yielded the following products: CO , CO_2 , CH_2CO , CH_4 , H_2CO , CH_3CH_3 , CH_3COCH_3 , HCOOH , CH_3OH und H_2O . The reaction of OH radicals with CD_3CHO gave the following products: CO , CO_2 , CD_2CO , CD_4 , CD_3H , HDCO , D_2CO , H_2O , HDO , D_2O . The relative amounts of the products do not much depend on the pressure and reaction time, but on the composition of the reaction mixture. Assuming that the primary reaction step is an addition, the adduct can decompose as follows: $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{OH}]^* \xrightarrow{-1} \text{CH}_3 + \text{HCOOH}$; $\xrightarrow{-2} \text{CH}_4 + \text{COOH}$; $\xrightarrow{-3} \text{CH}_4 + \text{HCO}_2$; $\xrightarrow{-4} \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Decomposition channel 1) may yield only a few percent. The pathways 2) and 3) give 13% at the most. Mainly CH_3CO is formed. Under hydrogen rich conditions CH_3CO reacts according to $\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$

----> $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$ and $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ ----> $\text{CH}_3 + \text{HCO}$. Under NO_2 rich conditions CH_3CO reacts according to $\text{CH}_3\text{CO} + \text{NO}_2$ ----> $\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}$. To explain the relative concentration of the products under all experimental conditions tested, the following reactions have to be postulated: $\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$ ----> $[\text{CH}_3\text{COOH}]^*$ and $[\text{CH}_3\text{COOH}]^* \text{ ----> } \text{CH}_4 + \text{CO}_2$; $[\text{CH}_3\text{COOH}]^* \text{ ----> } \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

The reaction of hydrogen atoms with CH_3CHO has been investigated too. For the reactions $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \xrightarrow{\text{a}} \text{CH}_3 + \text{HCO}$ and $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \xrightarrow{\text{b}} \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$ the ratio was determined as $k_a/k_b = 3.5$.

The reaction of hydroxyl radicals with H_2CO did not yield HCOOH . Morrison and Heicklen [55] postulated the reaction $\text{HCO} + \text{NO}_2$ ----> HC(O)ONO or HC(O)NO_2 . None of these products could be found.