

# 1 Einleitung

So vielgestaltig die Bedingungen, unter denen Radikalreaktionen ablaufen und die Orte, an denen sie ablaufen, sind – genannt seien hier exemplarisch industrielle Pyrolyse- oder Oxydationsprozesse, Verbrennungsvorgänge z. B. in Kraftfahrzeugmotoren sowie Abläufe in der Atmosphäre – so unterschiedlich sind die Radikale in diesen Reaktionen.

Das einfachste Radikal ist das Wasserstoffatom. Wenn sich dieses an Mehrfachbindungen addiert oder es mit anderen Radikalen rekombiniert, entstehen Intermediate, in denen die freigesetzte Bindungsenergie als Schwingungsanregung verbleibt. Die Energie der gebildeten angeregten Moleküle ist, im Gegensatz zu der von Molekülen im thermischen Gleichgewicht, die durch eine Boltzmann-Verteilung charakterisiert ist, nicht thermisch verteilt. Dadurch eröffnen sich bei Zimmertemperatur Reaktionsmöglichkeiten, die sonst nur unter Thermolysebedingungen zu realisieren wären. Die Art, durch solch exoergische Reaktionen Spezies mit Überschußenergie zu erzeugen, nennt man chemische Aktivierung.

Prozesse der Erzeugung angeregter Spezies bei niedrigen Temperaturen finden auch in der Atmosphäre statt. Um derartige Vorgänge verstehen und mit ihnen umgehen zu können, sind Untersuchungen der chemischen Aktivierung von Modellverbindungen durch H-Atome von Bedeutung. Durch Laboruntersuchungen der Reaktionen von Wasserstoffatomen und Stoffen mit Mehrfachbindungen kann man beispielsweise das Verhalten von chemisch aktivierten Verbindungen verstehen lernen und Erkenntnisse darüber gewinnen, welche Reaktionskanäle sich unter welchen Bedingungen öffnen.

Die Anfänge der Beschäftigung mit chemischer Aktivierung reichen bis in die fünfziger Jahre zurück /z. B. 1 - 3/. RABINOVITCH und Mitarbeiter waren es hauptsächlich, die durch Reaktionen von H-Atomen mit Olefinen die Untersuchungen auf diesem Gebiet einleiteten. Die experimentellen Bedingungen wurden damals so gewählt, daß ein großer Überschuß an Substrat gegenüber den H-Atomen gegeben war. Somit konnten Sekundär-

reaktionen von H-Atomen vernachlässigt werden. Arbeiten in den Folgejahren griffen diese Problematik auf und erweiterten sie um die Diskussion einer möglichen Zweitaktivierung /z. B. 4 - 11/. Darunter wird eine erneute Reaktion von H-Atomen mit zuvor gebildeten, chemisch aktivierten, Radikalen verstanden. Möglich ist dies durch einen Überschuß an Wasserstoffatomen gegenüber dem Substrat. Als Reaktionspartner der Wasserstoffatome in diesen Reaktionen wurden ring- und kettenförmige Olefine eingesetzt.

In anderen Arbeiten wurde das Schicksal von Alkylaromaten nach Laseranregung in elektronisch angeregte Zustände und schnellen strahlungslosen Übergängen (innere Konversion, IC) in den elektronischen Grundzustand untersucht /z. B. 12 - 19/. Mit diesen Modellsubstanzen können mögliche Stabilisierungsprozesse, primäre Dissoziationsprodukte sowie C-C- und C-H-Bindungsspaltungen hoch schwingungsangeregter Spezies untersucht werden.

Mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum chemisch aktivierten Ethylbenzol soll eine Verbindung zwischen den durch chemische Aktivierung und durch Laseranregung hoch schwingungsangeregten aromatischen Molekülen hergestellt werden. Dabei sollen die Bestimmung der Anregungsenergie und Aussagen über die konkurrierenden Reaktionen des Zerfalls und der Stabilisierung des angeregten Ethylbenzols im Mittelpunkt stehen. Die Stabilisierung erfolgt durch Stöße der Ethylbenzole mit den Badgasmolekülen. Dadurch ist die Stoßdesaktivierung druckabhängig. In dieser Arbeit wird Helium als Badgas verwendet. Die Untersuchungen erfolgen durch massenspektrometrische Detektion der bei der Reaktion von Styrol + H entstehenden stabilen Primärprodukte des Zerfalls und der Stabilisierung.

Für die Erzeugung von Alkylradikalen im thermischen Gleichgewicht, aus denen nach Rekombination mit H-Atomen chemisch aktivierte Alkylverbindungen mit niedrigeren Überschußenergien als nach einer Zweitaktivierung entstehen, können beispielsweise Halogenabstraktionsreaktionen aus Halogenalkanen benutzt werden. Im ersten Teil der Arbeit werden dafür Reaktionen von Bromalkanen mit Wasserstoffatomen untersucht. Für Modellierungsrechnungen im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum chemisch

aktivierten Ethylbenzol werden die Reaktionen von H-Atomen mit Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol untersucht.

Beide Vorhaben werden durch Modellrechnungen unterstützt, die die interessierenden Geschwindigkeitskonstanten zum Ergebnis haben. Im Fall der Untersuchung des aktivierten Ethylbenzols wird das *Verhältnis* der Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls und der Stabilisierung druckabhängig modelliert. Es wird gezeigt, wie man durch diese Druckabhängigkeit im Mittel pro Stoß übertragene Energien, Anregungsenergien und Stoßeffizienzen ermitteln kann. Aus dem Vergleich der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Bromalkane und der Phenylolefine mit Konstanten aus der Literatur werden Aussagen über die Reaktionsmechanismen gemacht.