



## IR-Nachweis der bei der $\beta$ -Pinen-Ozonolyse gebildeten Criegee-Intermediate und ihre Reaktivität gegenüber Schwefeldioxid\*\*

Jennifer Ahrens, Philip T. M. Carlsson, Nils Hertl, Matthias Olzmann, Mark Pfeifle, J. Lennard Wolf und Thomas Zeuch\*

**Abstract:** Kinetikexperimente haben vor kurzem ergeben, dass die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid durch stabilisierte Criegee-Intermediate (CIs) eine wichtige Quelle für Schwefelsäure in der Atmosphäre ist. Bislang waren nur kleine, durch Photolyse erzeugte CIs direkt nachgewiesen worden. Hier wird gezeigt, dass große, in der Gasphase stabilisierte CIs während der Ozonolyse von  $\beta$ -Pinen durch FT-IR-Spektroskopie detektiert werden können. Ihr Absorptionsmuster zwischen 930 und 830  $\text{cm}^{-1}$  tritt nur zu Beginn der Ozonolyse auf, wenn das Abfangen der stabilisierten CIs durch Reaktionsprodukte langsam ist. Die großen CIs reagieren mit Schwefeldioxid in einer Ausbeute > 80 % zu Schwefeltrioxid und Nopinon. Der Reaktantenverbrauch und die Produktbildung bei zeitaufgelösten Experimenten zur Ozonolyse von  $\beta$ -Pinen in Gegenwart von Schwefeldioxid wurden kinetisch modelliert. Die Ergebnisse sprechen für eine schnelle Reaktion der CIs aus der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse mit Schwefeldioxid.

Die Oxidation von Terpenen in der Troposphäre trägt zur Bildung von sekundärem organischem Aerosol (SOA) bei, dessen Einfluss auf klimarelevante Prozesse bekannt ist.<sup>[1]</sup> Über die Bildungsmechanismen auf molekularer Ebene herrscht dagegen noch eine große Unsicherheit.<sup>[1]</sup> Feldstudien und Laborexperimente haben gezeigt, dass die Häufigkeit von Partikelneubildungsereignissen mit der Konzentration von Schwefelsäure korreliert.<sup>[2]</sup> Die wohl wichtigste Quelle troposphärischer Schwefelsäure ist eine Reaktionsfolge beginnend mit der Oxidation von Schwefeldioxid durch das Hydroxylradikal.<sup>[2,3]</sup> Ein weiterer Weg ist die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) durch Reaktion mit Criegee-Intermediaten (CIs).<sup>[4,5]</sup> CIs werden bei der Ozonolyse von Alkenen durch den Zerfall des Primärozonids (POZ) zusammen mit einer Carbonylverbindung (oder einer entsprechenden funktionellen Gruppe im Fall endocyclischer Alkene) gebildet.<sup>[6]</sup> Neue direkte Kinetikmessungen<sup>[7,8]</sup> haben gezeigt, dass die kleinen, stabilisierten Criegee-Intermediate

(sCIs)  $\text{CH}_2\text{OO}$  und die beiden Konformere von  $\text{CH}_3\text{CHOO}$  deutlich schneller mit  $\text{SO}_2$  reagieren als zuvor angenommen.<sup>[9]</sup> In diesen neuen Experimenten wurden sCIs durch Photolyse geeigneter Vorstufen (Diiodalkane) erzeugt. Dieser Ansatz wurde vor kurzem auch für den IR-Nachweis des kleinsten CI ( $\text{CH}_2\text{OO}$ ) genutzt.<sup>[10]</sup> Indirekte Kinetikuntersuchungen zur Reaktion von sCIs (erzeugt durch Ozonolyse) mit  $\text{SO}_2$  stimmen bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten teilweise mit den direkten Messungen überein<sup>[11]</sup> oder aber widersprechen diesen.<sup>[12]</sup>

Monoterpene wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen sind in der Natur häufig vorkommende Vorstufen von SOAs, deren Konzentrationen in Messstationen aufgezeichnet werden.<sup>[13]</sup> Deswegen ist es wichtig, verlässliche Kinetikdaten für die Reaktionen der aus diesen Verbindungen gebildeten sCIs zu bestimmen. Boy et al. haben kürzlich den Einfluss höherer Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von sCIs mit  $\text{SO}_2$  auf die Vorhersagen von Atmosphärenmodellen untersucht.<sup>[13]</sup> Das Ergebnis war eine drastische Änderung des Verständnisses der Bildungswege von Schwefelsäure in der Atmosphäre: Für 33–46 % der in Bodennähe gebildeten Schwefelsäure wurden auf Basis der kinetischen Modellierung der Messdaten zweier Feldmessstationen dem Oxidationsweg über sCIs zugeschrieben. Dabei wurde für sCIs aus der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse sogar eine um den Faktor 50 kleinere Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $\text{sCI} + \text{SO}_2$  angenommen als in Lit. [7, 11] angegeben ist.

Diese Situation erfordert neue experimentelle Ansätze zur Bestimmung verlässlicher Kinetikdaten für die Reaktionen biogener sCIs mit  $\text{SO}_2$  bei Atmosphärendruck. Im Folgenden wird gezeigt, dass ein direkter IR-Nachweis von sCIs während der Ozonolyse möglich wird, wenn ihr Mechanismus,<sup>[6]</sup> ihre charakteristischen chemischen Zeitskalen und der große Absorptionsquerschnitt der O-O-Streckschwingung der sCIs genutzt werden. Zudem wird aufbauend auf einer neu veröffentlichten Arbeit<sup>[11]</sup> gezeigt, dass zeitaufgelöste Experimente und ihre kinetische Modellierung Abschätzungen der Kinetikdaten der  $\text{sCI-SO}_2$ -Reaktion erlauben.

Die Experimente wurden unter trockenen Bedingungen (geschätzte Restfeuchte ca. 3 ppm<sup>[11]</sup>) in einem statischen Reaktor bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Die Reaktionszelle hatte ein Volumen von 64 L und war an zwei Vormischkammern von jeweils 40 L gekoppelt. Eine dieser Vormischkammern wurde mit einer Ozon-Helium-Mischung gefüllt; für eine kontinuierliche Messung der Ozonkonzentration wurde die UV-Absorption verwendet. Zur Ozonherstellung diente ein Ozonisator; Badgas war synthetische Luft. Die Konzentrationen der Edukte und Produkte im Reaktionsverlauf wurden mit zeitaufgelöster FT-IR-Spektroskopie

[\*] J. Ahrens, P. T. M. Carlsson, N. Hertl, Dr. J. L. Wolf, Dr. T. Zeuch  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen  
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)  
E-Mail: tzeuch1@gwdg.de

Prof. Dr. M. Olzmann, M. Pfeifle  
Institut für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (Deutschland)

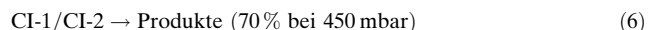
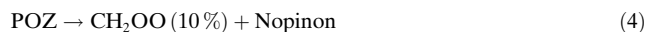
[\*\*] T.Z. dankt Prof. Martin Suhm für seine fortwährende Unterstützung. Wir danken der DFG (GRK 782) für finanzielle Hilfe und Prof. René Wugt Larsen, Technische Universität Dänemark, für seinen Rat.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307327> zu finden.

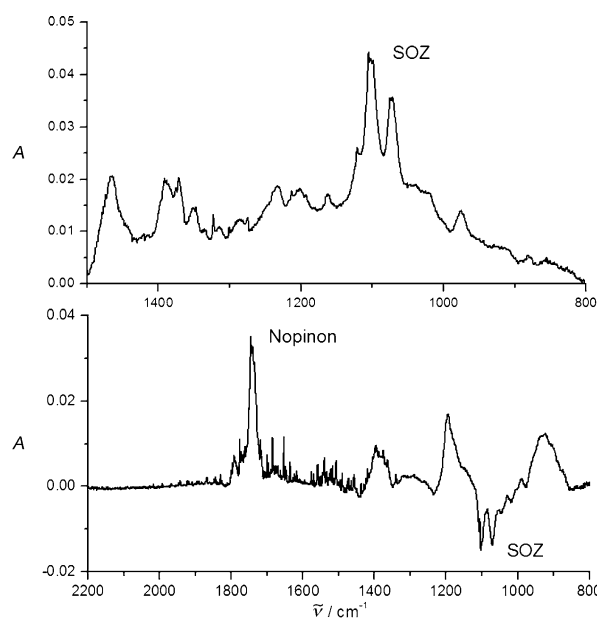
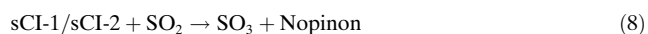
bestimmt (Bruker IFS 66, White-Optik, IR-Weglänge 12 m). Kalibrierspektren stabiler Verbindungen wurden – wie in früheren Arbeiten beschrieben – über volumetrische Konzentrationseinstellung gewonnen (für Details siehe z.B. Lit. [14,15]). Der IR-Nachweis von sCIs, ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit, wird weiter unten ausführlich diskutiert. Alle verwendeten Chemikalien sind mit ihrer Reinheit in den Hintergrundinformationen aufgeführt.

Die Reaktionsmischung aus Ozon und  $\beta$ -Pinen wurde durch Expansion der Edukte aus den Vormischkammern in die Zelle innerhalb von ungefähr einer Sekunde erzeugt. Dieses schnelle Vermischen liefert einen gut definierten Startpunkt der Reaktion.<sup>[14,15]</sup> Die Experimente wurden bei einem Druck von  $(450 \pm 10)$  mbar durchgeführt, der sich aus dem Druck in den Vormischkammern (1 bar) ergibt. Die unten angegebenen Stoffmengenanteile beziehen sich auf 1 bar Referenzdruck. Die Abweichung vom Atmosphärendruck ist unkritisch für die Bestimmung von Kinetikdaten, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde.<sup>[14,15]</sup> Ein wichtiger Aspekt des hier verfolgten Ansatzes ist die Verwendung relativ hoher Eduktkonzentrationen. Dies begünstigt bimolekulare Reaktionen gegenüber unimolekularen Schritten und Wandverlusten.<sup>[14,15]</sup>

Der Mechanismus der Startphase der Reaktion von  $\beta$ -Pinen mit  $O_3$  ist gut bekannt (siehe z.B. Lit.[11,16,17]) und wird mit den Gleichungen (1)–(7) beschrieben.



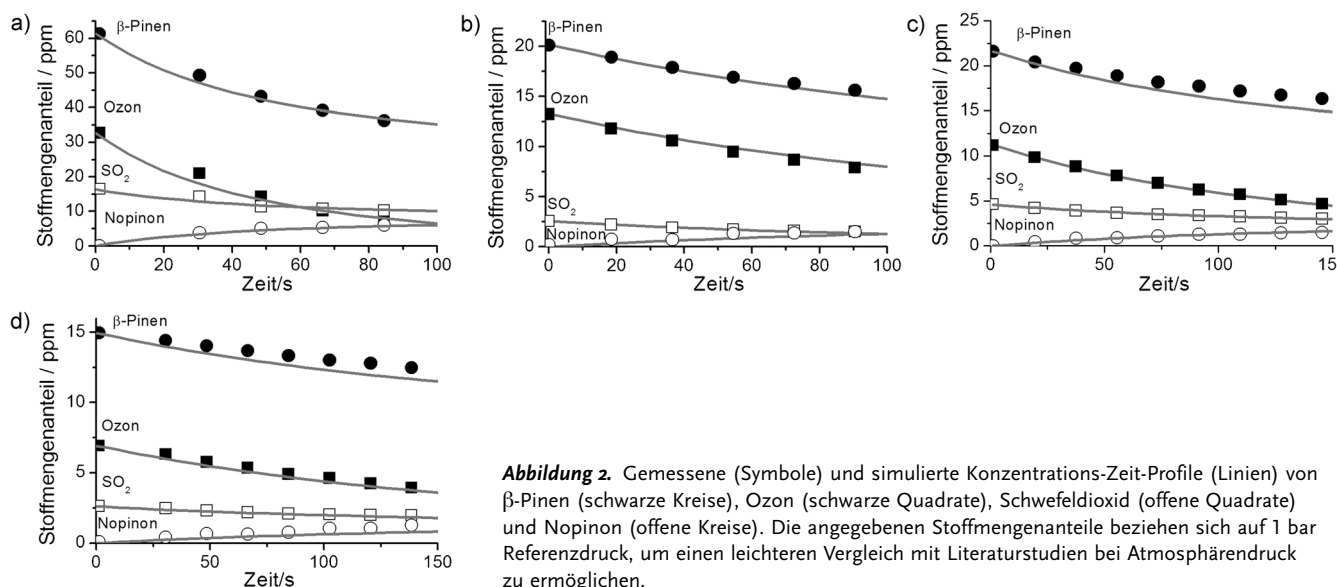
Das POZ zerfällt sehr schnell und kann in unserem Experiment nicht detektiert werden. Etwa 40 % der gebildeten großen CIs werden bei 1 bar stoßstabilisiert; bei 450 mbar fällt diese Ausbeute auf etwa 30 % (siehe Diskussion unten). Eine Besonderheit der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse ist die verstärkte Bildung großer  $C_9$ -CIs gegenüber  $CH_2OO$  (die Nomenklatur CI-1 und CI-2 folgt Lit. [17]; siehe auch Abbildung 4 und die Hintergrundinformationen). In den Experimenten ohne  $SO_2$  dominieren die Absorptionsbanden des Sekundärozonids (SOZ)<sup>[14,16]</sup> bei  $1102$  und  $1060 \text{ cm}^{-1}$  den Fingerprintbereich (Abbildung 1 oben). Bei ausreichend hohen Konzentrationen an  $SO_2$  wird die SOZ-Bildung vollständig unterdrückt. Stattdessen zeigt sich im  $C=O$ -Streckschwingungsbereich um  $1750 \text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche Absorption durch Nopinon (Abbildung 1 unten). Diese Beobachtungen können durch eine schnelle Reaktion von  $SO_2$  mit großen sCIs erklärt werden [Gl. (8)], wie sich in einer Modellierung der Kinetik der Endproduktbildung zeigen lässt ( $k \approx 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[11]</sup>



**Abbildung 1.** IR-Produktspektrum der Ozonolyse von  $\beta$ -Pinen (30 ppm  $\beta$ -Pinen, 9 ppm Ozon, 298 K, hier bei 1 bar). Oben: Fingerprintbereich des Produktspektrums mit SOZ-Bande (Experiment ohne  $SO_2$ ). Unten: Differenzspektrum zu einem ähnlichen Experiment mit 3 ppm  $SO_2$  (Experiment mit  $SO_2$  minus Experiment ohne  $SO_2$ ); die Belege für zusätzliche Nopinonbildung und unterdrückte SOZ-Bildung sind gekennzeichnet.

Diese Interpretation ist jedoch eine indirekte und an die Annahmen in der Kinetikmodellierung gebunden. Diese Annahmen ließen sich untermauern, wenn die Simulation auch Konzentrations-Zeit-Profile von Verbindungen umfassen würde, die über die Reaktionen (1)–(8) chemisch gekoppelt sind. Eine derartige Validierung des Mechanismus der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse (in der Gasphase) ist möglich, da sowohl die Edukte  $\beta$ -Pinen und Ozon als auch  $SO_2$  und Nopinon über ihre IR-Absorptionen spezifisch nachgewiesen werden können.<sup>[11]</sup> In Abbildung 2 ist der Verbrauch an Edukten und  $SO_2$  zusammen mit der Bildung von Nopinon als Funktion der Zeit für unterschiedliche Anfangskonzentrationen gezeigt. Die IR-Absorption der Verbindungen wurde in Zeitfenstern von 12–18 s gemessen, und die gemittelten Konzentrationen wurden gegen die Mitten der Zeitfenster aufgetragen. Dabei variiert die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zwischen den höchsten und den niedrigsten Eduktkonzentrationen um einen Faktor 12. Die Experimente wurden mit einem gegenüber Lit. [11] leicht modifizierten Mechanismus modelliert (siehe die Hintergrundinformationen). In der vorliegenden Arbeit ist die Bildung von  $HO_2$  und seine Reaktion mit  $O_3$  berücksichtigt worden. Die mögliche Relevanz dieser Reaktionsfolge für unsere Ozonolyseexperimente wurde schon früher diskutiert<sup>[14]</sup> (siehe auch die umfangreiche Studie zur Isopren-Ozonolyse von Seakins et al.<sup>[18]</sup>).

Aus dem Experiment geht hervor, dass der  $SO_2$ -Verbrauch und die Nopinonbildung – wie im Modell angenommen – direkt gekoppelt sind. Dies legt nahe, dass Reaktion (8) tatsächlich für die Nopinonbildung verantwortlich ist. Diesem Resultat ähneln die Ergebnisse von Taatjes et al.<sup>[8]</sup> für die

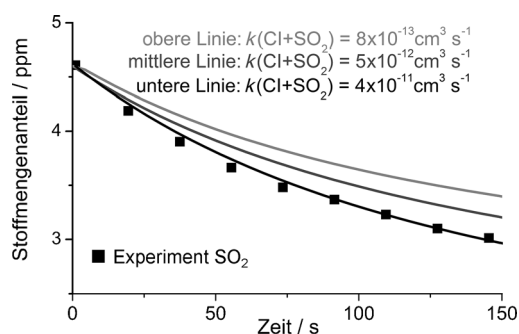


**Abbildung 2.** Gemessene (Symbole) und simulierte Konzentrations-Zeit-Profile (Linien) von  $\beta$ -Pinen (schwarze Kreise), Ozon (schwarze Quadrate), Schwefeldioxid (offene Quadrate) und Nopinon (offene Kreise). Die angegebenen Stoffmengenanteile beziehen sich auf 1 bar Referenzdruck, um einen leichteren Vergleich mit Literaturstudien bei Atmosphärendruck zu ermöglichen.

Reaktion von  $\text{CH}_3\text{CHOO}$  mit  $\text{SO}_2$ . Sie hatten gezeigt, dass die Bildung von  $\text{SO}_3$  (zweifelsfrei nachgewiesen anhand seiner Masse und seiner Ionisierungsenergie von 12,81 eV) mit dem  $\text{SO}_2$ -Verbrauch korreliert. Die Experimente von Taatjes et al. sind jedoch zurzeit auf geringe Drücke beschränkt.

Vereecken et al. haben die Bildung eines stabilen  $\text{CI-SO}_2$ -Addukts für größere CIs und höhere Drücke diskutiert.<sup>[19]</sup> Die Ergebnisse dieser und unserer vorhergehenden Arbeit<sup>[11]</sup> zeigen eindeutig, dass eine solche Adduktbildung bei der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse auf der Zeitskala unseres Experiments nicht beobachtet werden kann. Die großen sCIs reagieren mit  $\text{SO}_2$  und bilden  $\text{SO}_3$  und Nopinon. Die Ausbeute an Nopinon relativ zu verbrauchtem  $\text{SO}_2$  beträgt mindestens 80 %. Dieser Wert beruht auf den Konzentrationsbestimmungen für Abbildung 2 und zusätzlich auf der Auswertung einer Serie von Differenzspektren für Experimente mit und ohne  $\text{SO}_2$ . Im Differenzspektrum verschwinden der kleine Beitrag der Nopinonbildung ohne  $\text{SO}_2$  nach Reaktion (4) und die Bande von Formaldehyd, sodass die Absorbanz im  $\text{C=O}$ -Streckungsbereich (Abbildung 1 unten) nahezu vollständig Nopinon zugeordnet werden kann.<sup>[11]</sup> Eine ähnliche Analyse ergab, dass der Verbrauch an  $\text{SO}_2$  relativ zum Ozonverbrauch bei  $(30 \pm 5) \%$  liegt, woraus eine sCI-Ausbeute von etwa 30 % bei 450 mbar folgt. Für die Kinetiksimulationen in Abbildung 2 wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (8) als  $k = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  angenommen. Wenn dieser Wert um einen Faktor 10 oder mehr verringert wird, wird der Verbrauch an  $\text{SO}_2$  deutlich unterschätzt (Abbildung 3). Wenn jedoch auch die unimolekulare Isomerisierungsgeschwindigkeit von CI-1 um einen Faktor 10 geringer als in Lit. [17] angenommen wird ( $k = 5 \text{ s}^{-1}$ ; siehe Diskussion in Lit. [11, 17, 20]), ändert sich das Bild. Dann sind auch deutlich kleinere Werte für Reaktion (8) konsistent mit den beobachteten  $\text{SO}_2$ -Konzentrations-Zeit-Profilen.

Die hier vorgestellten zeitaufgelösten Experimente stützen unseren früheren indirekten Befund, dass Reaktion (8)



**Abbildung 3.** Vergleich von experimentellen und vorhergesagten  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsprofilen (22 ppm  $\beta$ -Pinen, 11 ppm Ozon, 4,7 ppm  $\text{SO}_2$ ) für verschiedene angenommene Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (8). Das Experiment wurde bei  $(450 \pm 10) \text{ mbar}$  und  $(298 \pm 0,5) \text{ K}$  durchgeführt.

genauso schnell abläuft wie die Reaktionen von  $\text{CH}_2\text{OO}$  und  $\text{CH}_3\text{CHOO}$  mit  $\text{SO}_2$ .<sup>[7,8]</sup> Zusätzliche Belege dafür, dass die Annahmen in unserem Modell zur Kinetik (welche die typischen Annahmen über die Gasphasenozonolyse in allen Modellen sind) korrekt sind, würde der Nachweis der durch Reaktion (5) gebildeten und durch die Reaktionen (7) und (8) verbrauchten sCIs liefern. Insbesondere CI-2 scheint sehr stabil zu sein: Seine unimolekulare Zerfallsrate wird zu  $1 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zu  $50 \text{ s}^{-1}$  für CI-1 abgeschätzt.<sup>[17]</sup>

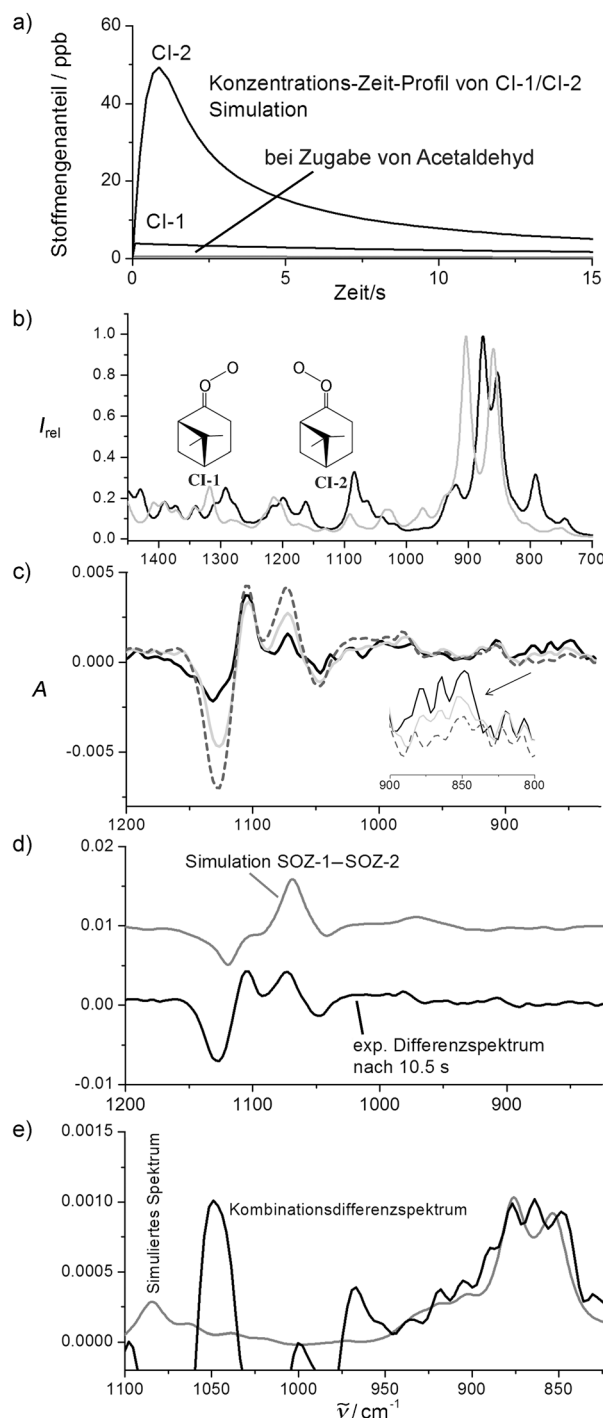
Folgende Eigenschaften der Konzentrations-Zeit-Profile von CI-1 und CI-2 werden vom Modell vorhergesagt: Eine Erhöhung der Eduktkonzentrationen erhöht die Bildungsgeschwindigkeit der CIs und ihre maximale Konzentration. Bei hohen Anfangskonzentrationen wird der Verbrauch der sCIs durch bimolekulare Reaktionen mit Carbonylverbindungen (hier hauptsächlich Formaldehyd) wichtiger, da diese in einem 1:1-Verhältnis zu den CIs gebildet werden. Diese „Verunreinigung“ der Reaktionsmischung mit sCI-Fängern, die charakteristisch für die Ozonolyse ist, limitiert die maximal erreichbare CI-Konzentration. Zu Beginn der Reaktion

sind die Carbonylverbindungen jedoch nicht vorhanden, und das Modell sagt eine für den Nachweis mithilfe der IR-Spektroskopie ausreichend hohe sCI-Konzentration voraus, insbesondere für CI-2 (Abbildung 4a). Zudem ergeben quantenchemische Rechnungen eine starke IR-Absorptionsbande für CI-1 und CI-2 unterhalb von  $950\text{ cm}^{-1}$ , die einen Nachweis ermöglichen könnte (Abbildung 4b, Methode: B3LYP/6-311+G(2d,2p), Skalierungsfaktor der harmonischen Frequenzen: 0.97, Rechnungen mit Gaussian09<sup>[21]</sup>).

Um unerwünschte Hintergrundsignale zu eliminieren, wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt: eines nur mit den Edukten Alken und  $\text{O}_3$  sowie eines mit zusätzlich Acetaldehyd in der Anfangsmischung (siehe Abschnitt 5.2 in Lit. [6]). Der Zusatz von Acetaldehyd reduzierte die sCI-Konzentration in der Anfangsphase drastisch (Abbildung 4a, unterste Linie). Die zweite wesentliche Änderung in der Produktbildung betrifft die Sekundärozonide. Die hohe Acetaldehydkonzentration bewirkt, dass das SOZ nun eine zusätzliche Methylgruppe enthält, da die Bildung über die Reaktion  $\text{sCI} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{SOZ-2}$  die Bildung über  $\text{sCI} + \text{HCHO} \rightarrow \text{SOZ-1}$  dominiert. Idealerweise sollte das Differenzspektrum zwischen diesen beiden Untersuchungsreihen im Fingerprinthebereich zwei Merkmale aufweisen: die Signatur der  $\text{CH}_3$ -Substitution in der starken SOZ-Bande um  $1100\text{ cm}^{-1}$  und eine Absorption unterhalb von  $950\text{ cm}^{-1}$  (CI-1 und CI-2), die innerhalb der ersten 10–15 s abklingt. Sechs identische Experimente mit und ohne Acetaldehyd wurden durchgeführt. Die gemittelten IR-Differenzspektren für drei Zeitintervalle (0.5–2.5, 5–7 und 9.5–11.5 s) sind in Abbildung 4c gezeigt. Wie aufgrund der Simulationen erwartet wird eine transiente Absorption unter  $950\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, deren Abklingen mit dem vorhergesagten Konzentrations-Zeit-Profil von CI-2 übereinstimmt. Des Weiteren ist das IR-Differenzspektrum des letzten Zeitfensters konsistent mit dem vorhergesagten Differenzspektrum von ausschließlich SOZ-1 und SOZ-2 (Abbildung 4d). Dieser Befund ist unabhängig von der Art der SOZ-Diastereomere (siehe die Hintergrundinformationen). Diese Beobachtungen zeigen die Effektivität der Eliminierung von Ozonolyseprodukten durch die Bestimmung von IR-Differenzspektren und die Sensitivität des Experiments auf die CI-Chemie.

Die charakteristische IR-Signatur der großen CIs wird durch ein weiteres Differenzspektrum zwischen dem ersten und dem letzten Zeitfenster extrahiert. Die Struktur unter  $950\text{ cm}^{-1}$  stimmt gut mit dem vorhergesagten IR-Spektrum für CI-2 und am besten für eine Mischung aus 15 % CI-1 und 85 % CI-2 überein (Abbildung 4e; in den Hintergrundinformationen sind Resultate für andere experimentelle Bedingungen und quantenchemische Methoden zu finden). Die Dominanz von CI-2 über CI-1 resultiert aus der höheren Stabilität von CI-2 (Abbildung 4a). Die Intensitätsmaxima der großen CIs (ca.  $865\text{ cm}^{-1}$ ) sind gegenüber dem von  $\text{CH}_2\text{OO}$  ( $908\text{ cm}^{-1}$ ) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (siehe Lit. [10]), was in Einklang mit berechneten harmonischen und anharmonischen Wellenzahlen ist (siehe die Hintergrundinformationen).

Wir haben hier unabhängige spektroskopische und kinetische Belege (Bandenform und -position bzw. Konsistenz mit vorhergesagtem Konzentrationsprofil und eindeutige und



**Abbildung 4.** Nachweis von sCIs zu Beginn der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse. a) Simulierte Konzentrations-Zeit-Profil (100 ppm  $\beta$ -Pinen, 30 ppm Ozon) von CI-1 und CI-2 (unterste Linie: CI-1 + CI-2 in Gegenwart von Acetaldehyd). b) Simulierte IR-Spektren von CI-1 (grau) und CI-2 (schwarz). c) Experimentelle, zeitaufgelöste IR-Differenzspektren (ohne Acetaldehyd minus mit 30 ppm Acetaldehyd) im Fingerprinthebereich, aufgenommen in den Zeitfenstern 0.5–2.5 s (schwarze Linie), 5–7 s (graue Linie) und 9.5–11.5 s (gestrichelte Linie) nach Öffnen der Ventile zu den Vormischkammern. d) Vergleich der experimentellen mit den berechneten IR-Differenzspektren für SOZ-1 (=CI-1,2 mit HCHO) und SOZ-2 (=CI-1,2 mit  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ). e) Vergleich des berechneten IR-Spektrums von CI-1/CI-2 (15%/85 %) mit einem Doppeldifferenz-IR-Spektrum (erstes Zeitfenster (0.5–2.5 s) minus letztes Zeitfenster (9.5–11.5 s) aus Abbildung 4c).



zeitaufgelöste Detektion von SOZ-1,2 als direktes Reaktionsprodukt) dafür vorgelegt, dass die transiente Absorption unterhalb von  $950\text{ cm}^{-1}$  tatsächlich den großen C<sub>9</sub>-CIs zuzuschreiben ist, die während der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse entstehen. Alternative Erklärungen über Isomere der CIs (ein Vinylhydroperoxid und ein Dioxiran; siehe Lit. [17]) können bei Ozonolyseexperimenten nicht vollständig ausgeschlossen werden. Sie scheinen jedoch aufgrund der Vielzahl an konsistenten kinetischen und spektroskopischen Befunden sehr unwahrscheinlich. So ist die außergewöhnlich starke Bande unterhalb von  $900\text{ cm}^{-1}$  nur charakteristisch für die CIs, nicht jedoch für ihre Isomere (siehe Abbildungen S6, S7 in den Hintergrundinformationen). Kleinere Beiträge anderer Produktbanden können jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Ein wichtiger Punkt ist, dass das stabile CI-2 in nachweisbaren Konzentrationen zu Beginn des Experiments durch das Kinetikmodell vorhergesagt wird. Das Modell basiert auf Literaturdaten und wurde in dieser Arbeit gegen Konzentrations-Zeit-Profile von Edukten und Produkten validiert (Abbildung 2). Die Beobachtung der transienten sCI-Absorption ist somit eine direkte experimentelle Bestätigung unserer Annahmen über den Mechanismus der (Gasphasen-)Ozonolyse.<sup>[6,22–24]</sup> Des Weiteren wird eine alternative experimentelle Methode für die direkte Detektion der großen biogenen sCIs aufgezeigt, die komplementäre Eigenschaften zur Detektion photolytisch erzeugter sCI aufweist (Eignung für große CIs und Atmosphärendruck; hingegen könnten die Stabilisierung von RI-O<sub>2</sub>-Addukten und niedrige Flüchtigkeiten problematisch beim Ansatz mit Diiodalkanen sein). Durch das Nutzbarmachen der Ozonolyse selbst ist unsere Methode prinzipiell auf alle sCIs anwendbar. Allerdings muss eine Erhöhung der Nachweisgenauigkeit erreicht werden, bevor sCI-Konzentrations-Zeit-Profile zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten verwendet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass Criegee-Intermediate aus der Ozonolyse in der Gasphase durch FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Die Resultate schließen einige kritische Erkenntnislücken, da sie zweifelsfrei belegen, dass große biogene sCIs über die Reaktion mit SO<sub>2</sub> effektiv SO<sub>3</sub> produzieren können.<sup>[8,19]</sup> Diese Reaktion ist vermutlich so schnell, wie die direkt gemessenen Resultate für kleine CIs nahelegen.<sup>[7,8]</sup> Die verbleibende Unsicherheit bezieht sich hauptsächlich auf die unimolekulare Isomerisierungsgeschwindigkeiten der sCIs, welche die atmosphärischen Lebensdauern und damit die Verfügbarkeit für bimolekulare Reaktionen steuern.<sup>[11,13,17,20]</sup>

Eingegangen am 20. August 2013

**Stichwörter:** Criegee-Intermediate · IR-Spektroskopie · Ozonolyse ·  $\beta$ -Pinen · Schwefelchemie der Troposphäre

- [1] P. Paasonen, A. Asmi, T. Petäjä, et al., *Nat. Geosci.* **2013**, 6, 438–442.
- [2] M. Sipilä, T. Berndt, T. Petäjä, D. Brus, J. Vanhanen, F. Stratmann, J. Patokoski, R. L. Mauldin, A.-P. Hyvärinen, H. Lihavainen, M. Kulmala, *Science* **2010**, 327, 1243–1246.
- [3] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1998**.
- [4] R. A. Cox, S. A. Penkett, *Nature* **1971**, 230, 321–322.
- [5] S. Hatakeyama, H. Akimoto, *Res. Chem. Intermed.* **1994**, 20, 503–524.
- [6] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 765–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 745–752.
- [7] O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross, C. A. Taatjes, *Science* **2012**, 335, 204–207.
- [8] C. A. Taatjes, O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. E. Shallcross, B. Rotavera, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, D. K. W. Mok, D. L. Osborn, C. J. Percival, *Science* **2013**, 340, 177–180.
- [9] J. D. Fenske, A. S. Hasson, A. Ho, S. E. Paulson, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9921–9932.
- [10] Y.-T. Su, Y.-H. Huang, H. A. Witek, Y.-P. Lee, *Science* **2013**, 340, 174–176.
- [11] P. T. M. Carlsson, C. Keunecke, B. C. Krüger, M.-C. Maaß, T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 15637–15640.
- [12] R. L. Mauldin III, T. Berndt, M. Sipilä, P. Paasonen, T. Petäjä, S. Kim, T. Kurtén, F. Stratmann, V.-M. Kerminen, M. Kulmala, *Nature* **2012**, 488, 193–196.
- [13] M. Boy, D. Mogensen, S. Smolander, L. Zhou, T. Nieminen, P. Paasonen, C. Plass-Dülmer, M. Sipilä, T. Petäjä, L. Mauldin, H. Berresheim, M. Kulmala, *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, 7, 3865–3879.
- [14] J. L. Wolf, S. Richters, J. Pecher, T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 10952–10964.
- [15] P. T. M. Carlsson, J. E. Dege, C. Keunecke, B. C. Krüger, J. L. Wolf, T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 11695–11705.
- [16] R. Winterhalter, P. Neeb, D. Grossmann, A. Kolloff, O. Horie, G. K. Moortgat, *J. Atmos. Chem.* **2000**, 35, 165–197.
- [17] T. L. Nguyen, J. Peeters, L. Vereecken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5643–5656.
- [18] T. L. Malkin, A. Goddard, D. E. Heard, P. W. Seakins, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 1441–1459.
- [19] L. Vereecken, H. Harder, A. Novelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14682–14695.
- [20] T. Berndt, T. Jokinen, R. L. Mauldin III, T. Petäjä, H. Herrmann, H. Junninen, P. Paasonen, D. R. Worsnop, M. Sipilä, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 2892–2896.
- [21] Gaussian09, Revision A02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., **2009**.
- [22] M. Olzmann, E. Kraka, D. Cremer, R. Gutbrod, S. Andersson, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9421–9429.
- [23] D. Johnson, G. Marston, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 699–716.
- [24] N. M. Donahue, G. T. Drozd, S. A. Epstein, A. A. Presto, J. H. Kroll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 10848–10857.