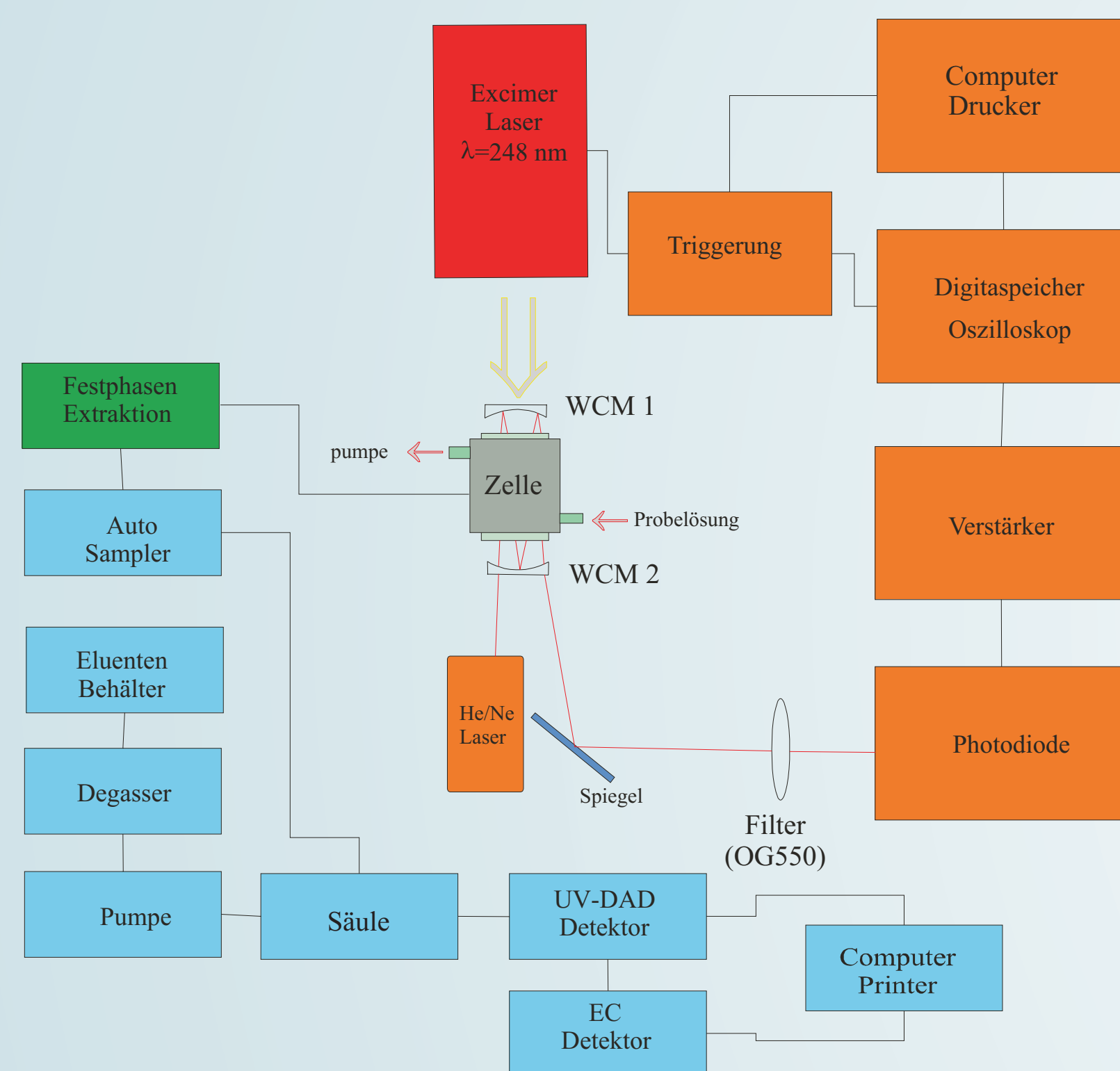


Motivation

Die troposphärische Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol und Xylol-Isomere) führt sowohl zur Bildung von Phenolen oder Kresolen als auch zu Ring-Fragmentierungs-Produkten. Phenole können sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase durch OH/NO₂ oder NO₂/NO₂ in Nitrophenole umgewandelt werden. Nitrophenole wurden in troposphärischen wässrigen Phasen wie z.B. Wolkenwasser und Nebel gefunden. Besonders hohe Konzentrationen finden sich in Regenwasser. In Modellierungsstudien (CAPRAM 2.3 und ARO) wurde die Bildung und direkte Emission von Nitrophenolen und Kresolen verglichen. Es wurde gezeigt, dass beträchtliche Mengen dieser Verbindungen durch troposphärische Prozesse gebildet werden. Nitrophenole sind potenziell gesundheitsschädlich. Literaturdaten und eigene Untersuchungen lassen vermuten, dass manche Verbindungen, wie z.B. 4-Nitrophenol, überwiegend in Flüssigphasenprozessen gebildet werden. Andere, wie z.B. 2-Nitrophenol, entstehen vor allem in der Gasphase (Atkinson et al., 1992). Die troposphärische Bildung von Nitrophenolen ist deshalb ein gutes Beispiel für mögliche Einflüsse von sequentiellen Multiphasenprozessen, die nicht nur Gasphasenprozesse, sondern auch Phasentransfer und Flüssigphasenumwandlungen beinhalten.

Experimenteller Aufbau

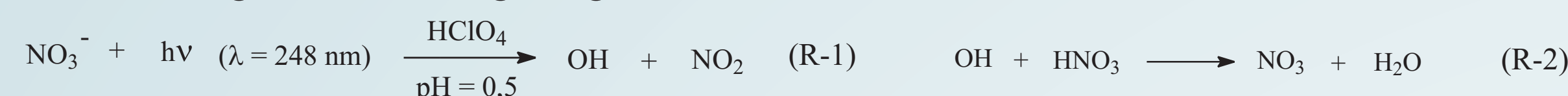


Das Laserphotolyseexperiment (Abb. 1) besteht aus einem Multigasexcimerlaser (Modell Compex 201, Lambda-Physik) der bei einer Pulsdauer von 10- 40 nsek bei $\lambda = 248$ nm ($W = 750$ mJ) oder bei $\lambda = 351$ nm ($W = 450$ mJ) betrieben wird. Der optische Nachweis des NO₃-Radikals erfolgt mit einem HeNe Laser (Spindler und Hoyer) bei $\lambda = 632,8$ nm. Das Laserlicht wird 32 mal durch die thermostatisierte Messzelle ($V = 118$ ml) gespiegelt. Das elektrische Ausgangssignal der Photodiode wird verstärkt und zu einem digitalen Speicheroszilloskop (Modell Delta Classic, Fa. Gould) gegeben. Die weitere Signalauswertung erfolgt auf einem Computer, der mit dem Speicheroszilloskop verbunden ist. Die zeitliche Steuerung des gesamten Experiments erfolgt mit einem Delay-Pulsgenerator (Modell DG535, Fa. SRS). Weitere Details zu diesem experimentellen Aufbau sind bei Herrmann et al. (1995) gegeben. Nach der Bestrahlung werden 12- 20 ml der Probelösung bei einem Fluss von 1 ml pro Min. mittels einer Likrolut ENV-Kartusche extrahiert. Für diese Kartuschen wurden die Durchbruchvolumina mit Hilfe von Standardlösungen bestimmt. Unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen erfolgte kein Durchbruch und die Produkte können quantitativ bestimmt werden. Die Trennung der Produkte (Nitrophenole und Brenzcatechin) erfolgt mittels einer HPLC-DAD-EC-Apparatur wie in Abb. 1 dargestellt. Als stationäre Phase dient Kromasil in einer Edelstahlsäule RP- 18 $5 \mu\text{m}$ (250×4 mm iD). Die Analyse wurde durchgeführt mit einer isokratischen Eluierung mit einer mobilen Phase aus 80 % KH₂PO₄ 30 mM (pH = 4 mit H₃PO₄ eingestellt) und 20 % CH₃CN mit einer Flussrate von 0,6 ml/min. Die Analyten wurden durch direktem Vergleich der Retentionszeit und Absorptionsspektren identifiziert. Die Quantifizierung der Analyten erfolgte nach Erstellung von Kalibrationskurven bei verschiedenen Wellenlängen, wo die Analyten relative Absorptionsmaxima zeigten. Der elektrochemische Detektor wurde mit einem festeingestellten Gleichstellungspotential an der Arbeitselektrode der Durchflusszelle betrieben. Der Strom als Folge der Oxidation der Analyten als Funktion der Evolutionszeit wurde gemessen.

Abb. 1: Experimenteller Aufbau (LP-LPLA / HPLC-DAD-EC)

Ergebnisse und Diskussion

Excimer-Laserphotolyse von Nitrat bei 248 nm und von Peroxodisulfat bei 351 nm wurde verwendet, um den Oxidationsprozess von Phenol durch OH / NO₂ und NO₃ / NO₂ in wäßriger Lösung bei verschiedenen experimentellen Bedingungen zu untersuchen. Die Produktausbeuten wurden für verschiedenen pH-Werte und in Abhängigkeit von den der Anzahl der Laserblitze bestimmt. Die Radikale OH/NO₂ aus Reaktionen (R-1) oder NO₃ aus Reaktionen (R-2) können mit Phenol reagieren und führen zur Bildung der in Abb. 2 gezeigten Produkte.



Tab. 1: Maximale Radikal Anfangskonzentration und die identifizierten Reaktionsprodukte der Laserphotolyse Experimente in Abhängigkeit von den der Anzahl der Photolysepulse.

Anzahl der Laserblitze	[OH] _{max} /nM = [NO ₂] _{max} /nM *		[NO ₃] _{max} /nM **		Prod. Conc./nM ***	o/p Ratio
	1 pulse	Total	1 pulse	Total		
20	41	820	18	360	2: 89 (94) ± 12; 3: 520 ± 48;	0.17
15	53	795	19	285	2: 100 (105) ± 14; 3: 490 ± 7;	0.21
10	59	590	18	180	2: 110 (114) ± 22; 3: 500 ± 37;	0.21
4	52	208	12	48	2: 97 (99) ± 2; 3: 90 ± 2;	1.1
1	160	160	47	47	2: 67 ± 8; 3: 59 ± 9; 4: 10 ± 10;	1.1

*: Berechnet mit Hilfe der Ausbeute an OH;

** : Direkte zeitaufgelöste NO₃ Absorptions Messungen ($\epsilon_{\text{NO}_3, 635 \text{ nm}} = 1240 \pm 40 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) Sehested et al., 1994

Phenol und die substituierten Phenole sind gegenüber den verschiedenen nitrierenden Reagentien sehr reaktiv. Daher wurde untersucht, ob eine Nitrierung auch in Abwesenheit des Photolyselichts eintreten kann. Auf der Zeitskala der hier beschriebenen Experimente konnte dabei keine nennenswerte Nitrophenolbildung beobachtet werden.

Tab. 2: Maximale Radikal - Anfangskonzentrationen und identifizierte Reaktionsprodukte der Laserphotolyse Experimente.

Photolyse Wellenlänge /nm	Systeme	pH	O ₂	[OH] _{max} / [NO ₂] _{max} / nM (1)	[NO ₃] ₀ / nM (2)	Produkte	Summe der Produkte / nM	o/p Verhältnis
248	NaNO ₃	0,5	yes	160	47 ± 6	2: 67 ± 8; 3: 59 ± 8; 4: 10 ± 10;	136 ± 9	1,1 ± 0,1
248	NaNO ₃	0,5	no	160	66 ± 12	2: 71 ± 13; 3: 57 ± 10; 4: 10 ± 8;	138 ± 11	1,25 ± 0,02
248	NaNO ₃	3,0	yes	160	trace	2: 29 ± 13; 3: 20 ± 13; 4: trace;	59 ± 13	1,6 ± 0,3
248	NaNO ₃ / tert-butanol	3,2	yes	only NO ₂	-	-	-	-
351	S ₂ O ₈ ²⁻ / NaNO ₃	3,8	yes	20	124 ± 15	2: trace; 3: trace; 4: N.D.;	-	-

(1) Berechnet mit Hilfe der Ausbeute an OH.

(2) Direkte zeitaufgelöste NO₃ Absorptions Messungen ($\epsilon_{\text{NO}_3, 635 \text{ nm}} = 1240 \pm 40 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Sehested et al., 1994).

Auf Grund des Einzelschuss-experiments (Tab. 2) kann geschlossen werden, dass NO₃ an der Nitrophenolbildung beteiligt sein muss, da diese Ausbeute sich bei erhöhtem pH-Wert, also wenn kein NO₃ mehr gebildet wird, um mehr als die Hälfte vermindert. Die primäre Reaktion des NO₃-Radikals mit Phenol kann über Addition/Elimination (R-3, 3a), durch H-Abstraktion des phenolischen H-Atom (R-4) oder schließlich durch konzertierten Enelektronentransfer (R-5) erfolgen (Abb. 2a). Die Bildung des Nitrophenols erfolgt durch Addition eines NO₂-Moleküls und Bildung des Ketointermediates das in einer schnellen intramolekularen H-Atomverschiebung die Nitrophenolprodukte (2 und 3) bildet.

Aus Gasphasenuntersuchungen ist bekannt, dass Phenol mit dem Nitradikal gemäß der Reaktion (R-3, 3a) in Abb. 2 zu o-Nitrophenol (2) führt. Modellierungen des hier betrachteten Reaktionssystems (GEPASI) bei pH=0,5 sowie bei pH=3, wo kein NO₃ mehr gemäß R-2 gebildet werden kann, zeigen, dass durch die Kombination von OH-Addition und nachfolgender NO₂-Reaktion gemäß (R-6, R-8) zu etwa 30% zur Bildung der nachgewiesenen Nitroverbindungen beitragen.

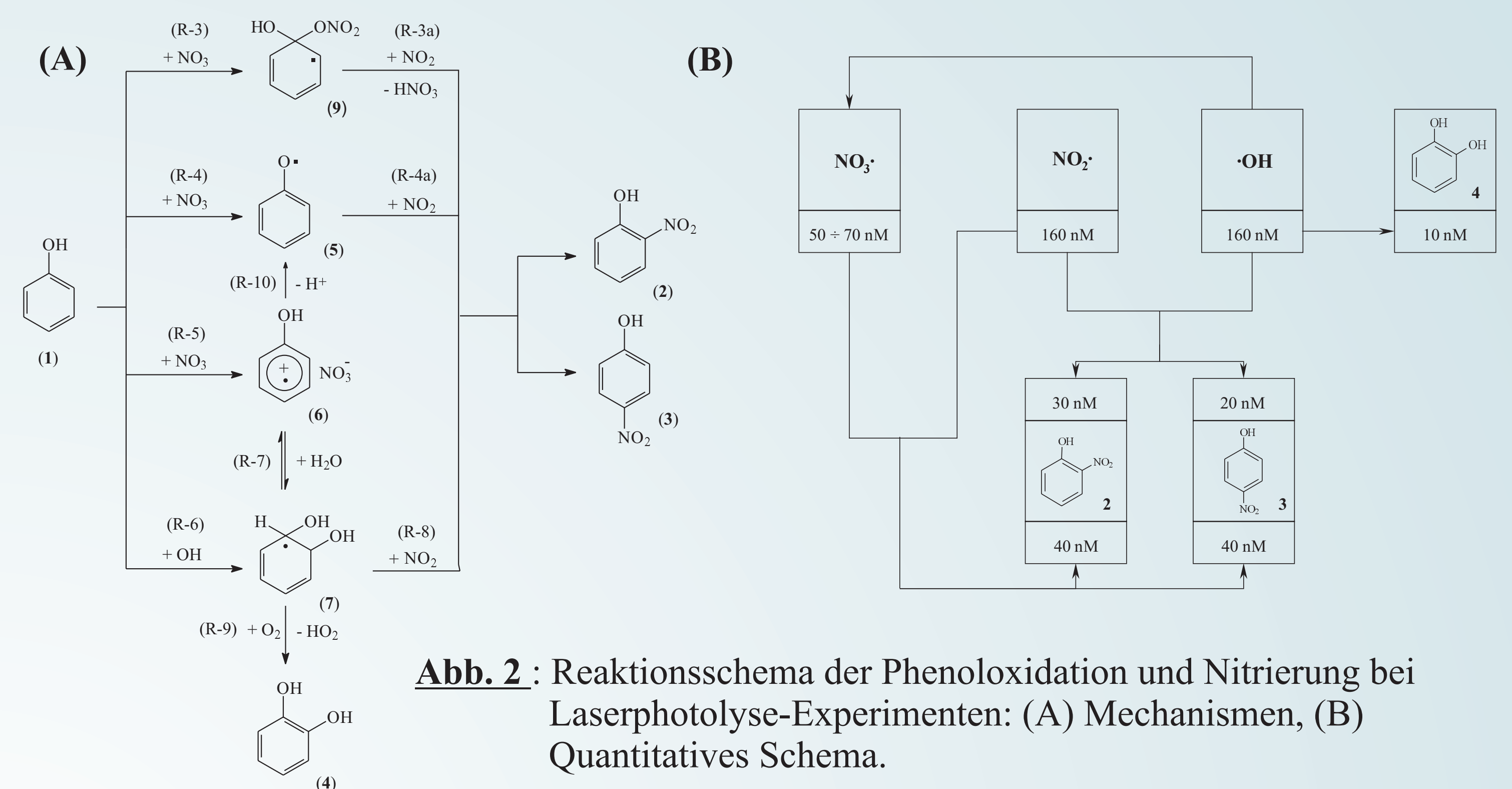


Abb. 2: Reaktionsschema der Phenoloxidation und Nitrierung bei Laserphotolyse-Experimenten: (A) Mechanismen, (B) Quantitatives Schema.

Es wird beobachtet, dass der Oxidationsprozess im untersuchten System stark pH-abhängig ist: Unter sehr sauren Bedingungen (pH = 0,5) ist das Phenoxyradikal das Schlüsselintermediat, unabhängig von den drei genannten Bildungswegen. In Einzelpuls-Nitratphotolyseexperimenten unter sauren Bedingungen (pH = 0,5) wurde ein o/p Verhältnis von 1,1 / 1 und eine Ausbeute von 79% (Konzentration o- + p-Nitrophenol/Anfangskonzentration OH und NO₂) für Nitrophenole gefunden. Ausgehend von einer Anfangskonzentration von [OH]₀ = [NO₂]₀ = 160 nM entsprechen einer max. Konzentration von 70 nM NO₃, wurden 70 nM o-Nitrophenol, 60 nM p-Nitrophenol und 10 nM Brenzcatechin erhalten (Abb. 2b).

Schließlich wurde die Kinetik einiger Reaktionen von o-substituierten Phenolen (Tab. 3) mit dem NO₃-Radikal in wäßriger Lösung als Funktion der Temperatur untersucht und Aktivierungsparameter ermittelt.

Tab.3: Geschwindigkeitskonstanten für 298 K und Aktivierungsparameter für Reaktionen von NO₃(aq) mit o-substituierten Phenolen

Verbindung	k _(298K) / l mol ⁻¹ s ⁻¹	A / l mol ⁻¹ s ⁻¹	E _A / kJ mol ⁻¹	ΔG [‡] / kJ mol ⁻¹	ΔH [‡] / kJ mol ⁻¹	ΔS [‡] / J mol ⁻¹ K ⁻¹
	(8,5 ± 0,1) · 10 ⁸	(1,0 ± 0,2) · 10 ¹³	22 ± 7	22 ± 8	19 ± 7	-11 ± 3
	(6,7 ± 0,4) · 10 ⁸	(2,2 ± 0,3) · 10 ¹²	18 ± 2	23 ± 4	16 ± 3	-24 ± 6
	(5,6 ± 0,8) · 10 ⁸	(8,5 ± 0,8) · 10 ¹⁵	39 ± 9	23 ± 11	36 ± 7	45 ± 15
	(1,1 ± 0,1) · 10 ⁸	(5,3 ± 0,1) · 10 ¹²	25 ± 4	27 ± 8	22 ± 3	-11 ± 2

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Barzaghi und Herrmann (2002) ausführlich beschreiben.

Literatur

- Atkinson, R., Aschmann, S. M. and Arey, J. (1992). *Environ. Sci. Tech.* **26**, 1397.
Barzaghi, P. and Herrmann H. (2002). *Phys. Chem. Chem. Phys.* in Druck
Herrmann, H., Exner, H., Jacobi, W., Raabe, G., Reese, A. and Zellner, R. (1995). *Faraday Discuss.* **100**, 129.
Sehested, K., Løgager, T., Holman, J. and Nielsen, O.J. (1994). Formation and reactions of the NO₃ radical in aqueous solution, in Proc. of EUROTRAC Symposium '94, 999.