

Temperaturabhängigkeit der Reaktion des NO₃-Radikals gegenüber *para*-substituierten Phenolen in wässriger Lösung

Motivation und Hintergrund

Radikalchemie in der wässrigen Phase der Troposphäre

- Nächtliche Oxidation von organischen Verbindungen (z.B. Phenole) durch NO₃

Substituierte Phenole in der Troposphäre

- Primäre Quellen: Emissionen aus Verbrennungsprozessen
- Sekundäre Quellen: Bildung durch Oxidation von Benzolderivaten
- Toxische und phytotoxische Verbindungen
- Auftreten in Regen, Wolken und Nebel

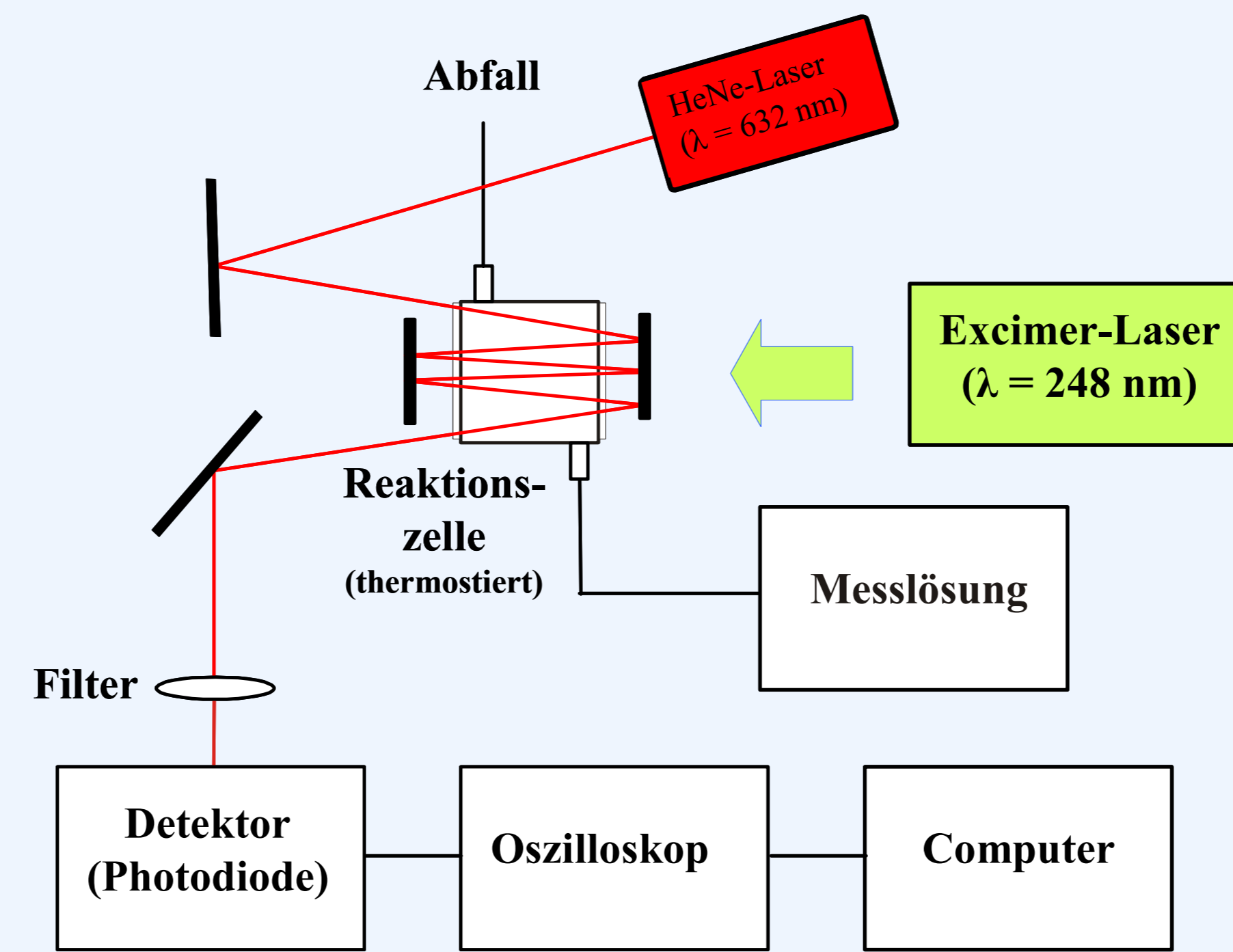
Reaktionen von Phenolen mit NO₃-Radikalen

- Konkurrierende Reaktionsmechanismen

Ziel dieser Studie

- Kinetische and thermodynamische Daten für troposphärische chemische Modellierung bereitstellen
- Reaktivitätskorrelationen → Informationen über die verschiedenen stattfindenden Reaktionsmechanismen

Experimentelle Methoden



NO₃-Radikal-Erzeugung

- Laser-Photolyse von Nitrat anionen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ und $\text{pH} = 0.5$ (HClO_4)
 $\text{NO}_3^- + \text{h}\nu + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$
- Reaktion von OH mit undissoziierter HNO₃ bildet NO₃
 $\text{HNO}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Kinetische Untersuchungen

- Reaktion von NO₃ mit phenolischem Reaktand unter Bedingung pseudo erster Ordnung
- Messung des zeitlichen Abfalls der NO₃ Konzentration mit He-Ne Laser bei NO₃ Absorptions-Maximum (Wellenlänge $\lambda = 632 \text{ nm}$)
- 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 thermodynamische Ergebnisse und Reaktivitätsdiskussion

Tab. 1: Aktivierungsenergie (E_A), Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger), freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger), gemessene Geschwindigkeitskonstanten bei 298K (k_{obs}), Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der am leichtesten abspaltbaren H-Atome, berechnete theoretische Geschwindigkeitskonstante einer reinen H-Abstraktion ($k_{\text{H calc}}$), Verhältnis von $k_{\text{H calc}}$ zu k_{obs}

Verbindung	E_A [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	$k_{\text{obs, 298}}$ [M ⁻¹ s ⁻¹]	BDE ^a [kJ mol ⁻¹]	Bin- dung	$k_{\text{H calc}}^b$ [M ⁻¹ s ⁻¹]	$k_{\text{H calc}}/k_{\text{obs}}$ [%]
4-Nitrophenol	14,0 ± 2,5	-(31,1 ± 1,2)	20,7 ± 4,6	(1,4 ± 0,4)·10 ⁹	396,3	O-H	1,62 · 10 ⁵	0,01
4-Hydroxybenzoesäure	13,2 ± 2,5	-(32,9 ± 1,2)	20,5 ± 4,6	(1,6 ± 0,5)·10 ⁹	360 ^[3]	O-H	1,82 · 10 ⁸	11,3
4-Methylphenol	5,8 ± 2,0	-(56,9 ± 1,9)	20,3 ± 7,5	(1,7 ± 0,3)·10 ⁹	363,3	O-H	9,61 · 10 ⁷	5,8
					357 ^[4]	CH ₂ -H	9,75 · 10 ⁸	58,8
4-Aminophenol	9,8 ± 3,2	-(42,2 ± 2,1)	19,9 ± 7,4	(2,0 ± 0,3)·10 ⁹	331,3	O-H	4,69 · 10 ¹⁰	> 100
4-Methoxyphenol	14,6 ± 5,0	-(24,3 ± 1,8)	19,4 ± 8,1	(2,8 ± 0,5)·10 ⁹	349,3	O-H	1,44 · 10 ⁹	51,3

^a phenolische BDE aus [2], ^b berechnet mit Korrelation $\lg k_{\text{H}} \sim \text{BDE}$ aus [1], zu sehen in Abb. 4

- Substituierte Phenole besitzen unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} in der Größenordnung 10⁹ M⁻¹s⁻¹

Sind die unterschiedlichen k_{obs} verschiedenen Reaktionsmechanismen zuzuschreiben?

- Vergleich von E_A und ΔS^\ddagger mit k_{obs} erklärt weder unterschiedliche k_{obs} oder weist auf einen bestimmten Mechanismus hin
- Negative ΔS^\ddagger bei allen gemessenen Phenolen → Ordnungsgrad des aktivierten Komplexes höher als der der Reaktanden
- Je höher k_{obs} , desto geringer die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger)
- Anwendung von Reaktivitätskorrelationen, um mehr über den Beitrag der verschiedenen Reaktionsmechanismen herauszufinden

Sind die gemessenen E_A und k_{obs} abhängig von der H-Atom Bindungsdissoziationsenergie (BDE)?

→ Hinweis auf Beitrag einer H-Atomabstraktion!

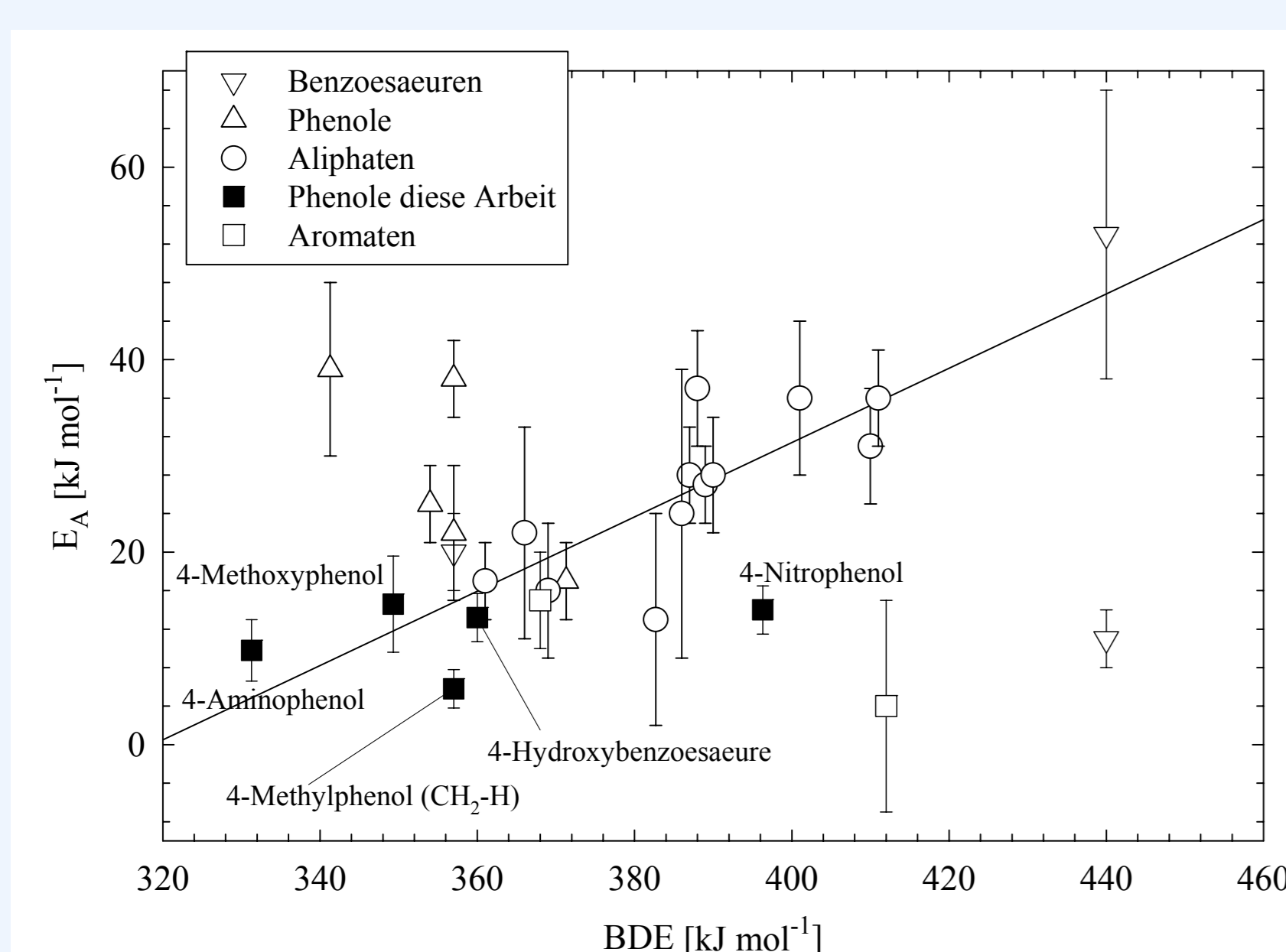


Abb. 3: Gemessene E_A und Literaturwerte [1,3,5, 6,7] als Funktion der BDE

- Gemessene Phenole besitzen niedrigste E_A im Vergleich zu anderen aromatischen und aliphatischen Verbindungen
- Regressionsgerade nur für H-Abstraktionsreaktionen der Aliphaten:

$$E_A \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} = (0,39 \pm 0,2) \cdot \text{BDE [kJ mol}^{-1}\text{]} - (123 \pm 86)$$

mit $n = 12$; $R = 0,75$

- 4-Methoxy-, 4-Amino-, 4-Methylphenol, 4-Hydroxybenzoesäure befinden sich nahe der Regressionsgeraden in Abb.3 und 4

→ Möglichkeit eines Beitrages der H-Abstraktion

- E_A und $\lg k_{\text{H}}$ von 4-Nitrophenol scheinen unabhängig von der BDE (Abb.3 und 4) → Beitrag einer H-Abstraktion unwahrscheinlich

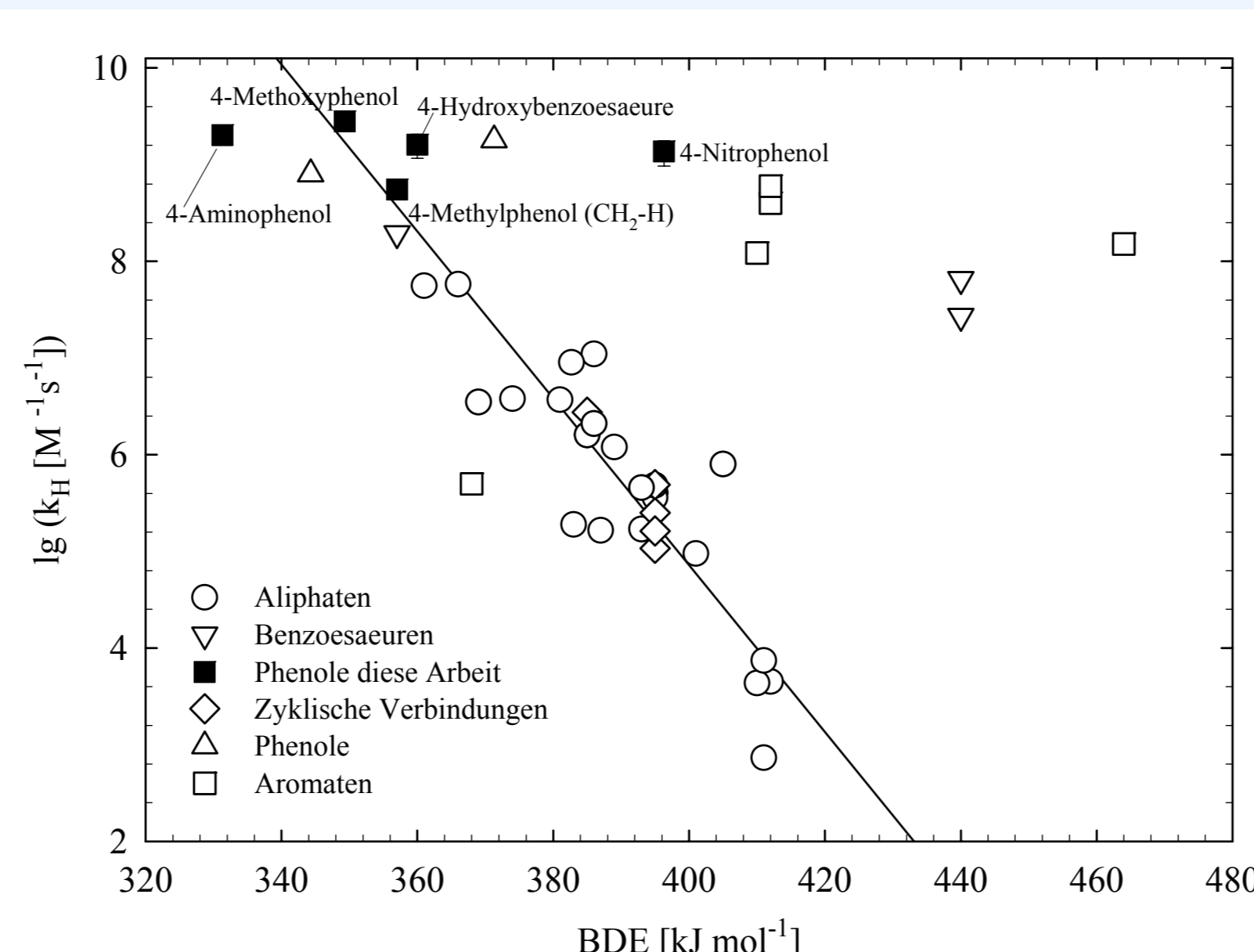


Abb. 4: Logarithmus von k_{obs} und Literaturwerten [1,7] bei 298 K pro abspaltbares H-Atom $\lg(k_{\text{H}})$ als Funktion der BDE

- Höchste gemessene k_{obs} der Phenole im Vergleich mit anderen Verbindungsklassen
- Regressionsgerade nur für H-Abstraktionsreaktionen aliphatischer und zyklischer Verbindungen [1]:

$$\lg(k_{\text{H}}) = (38,5 \pm 5,6) - (0,084 \pm 0,014) \cdot \text{BDE [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

mit $n = 37$; $R = 0,89$

Konkurrierende Reaktionsmechanismen

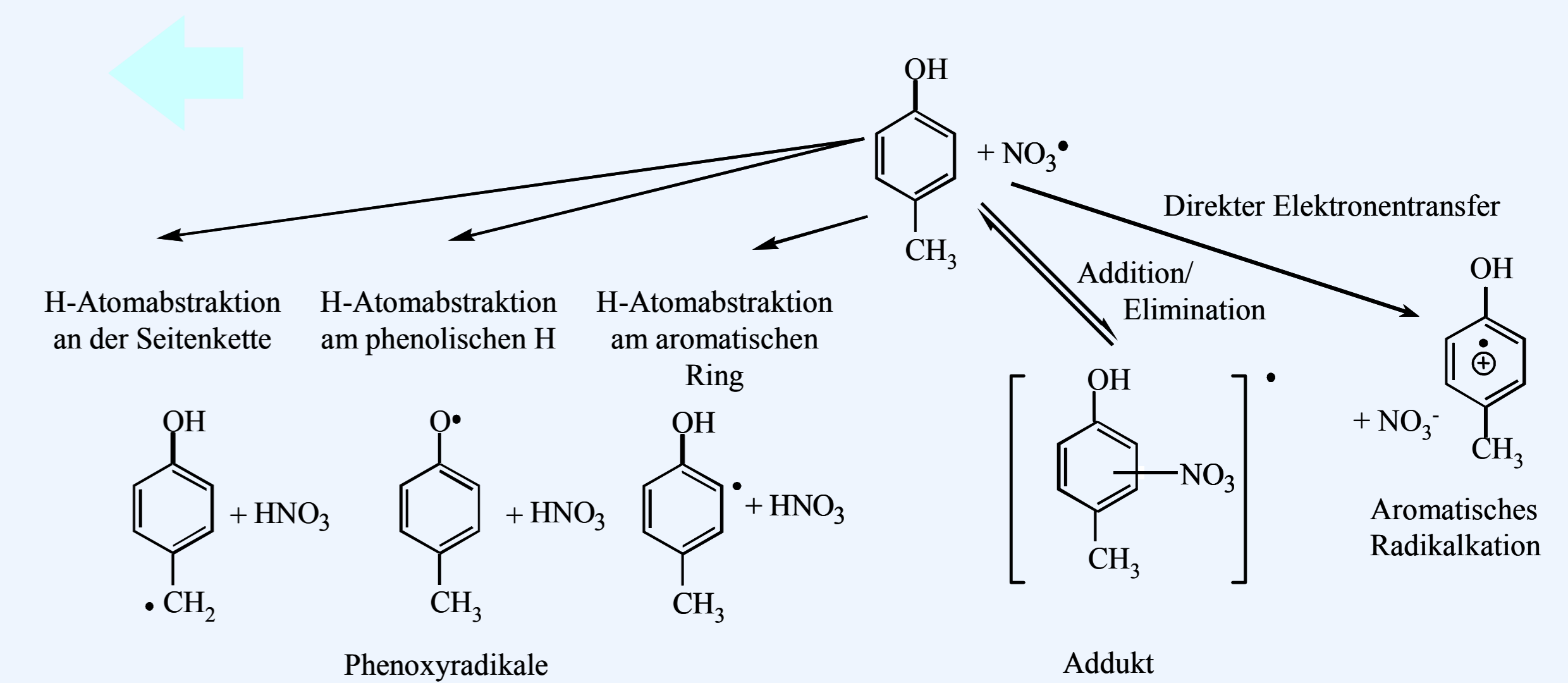


Abb. 2: Mögliche Reaktionsmechanismen für substituierte Phenole mit NO₃ in wässriger Lösung die zugleich mit unterschiedlicher Schnelligkeit ablaufen können → unterschiedlicher Beitrag zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante, nach [1]

Sind die gemessenen k_{obs} abhängig von der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R (Marcus-Theorie)?

→ Hinweis auf Beitrag eines direkten Elektronentransfers!

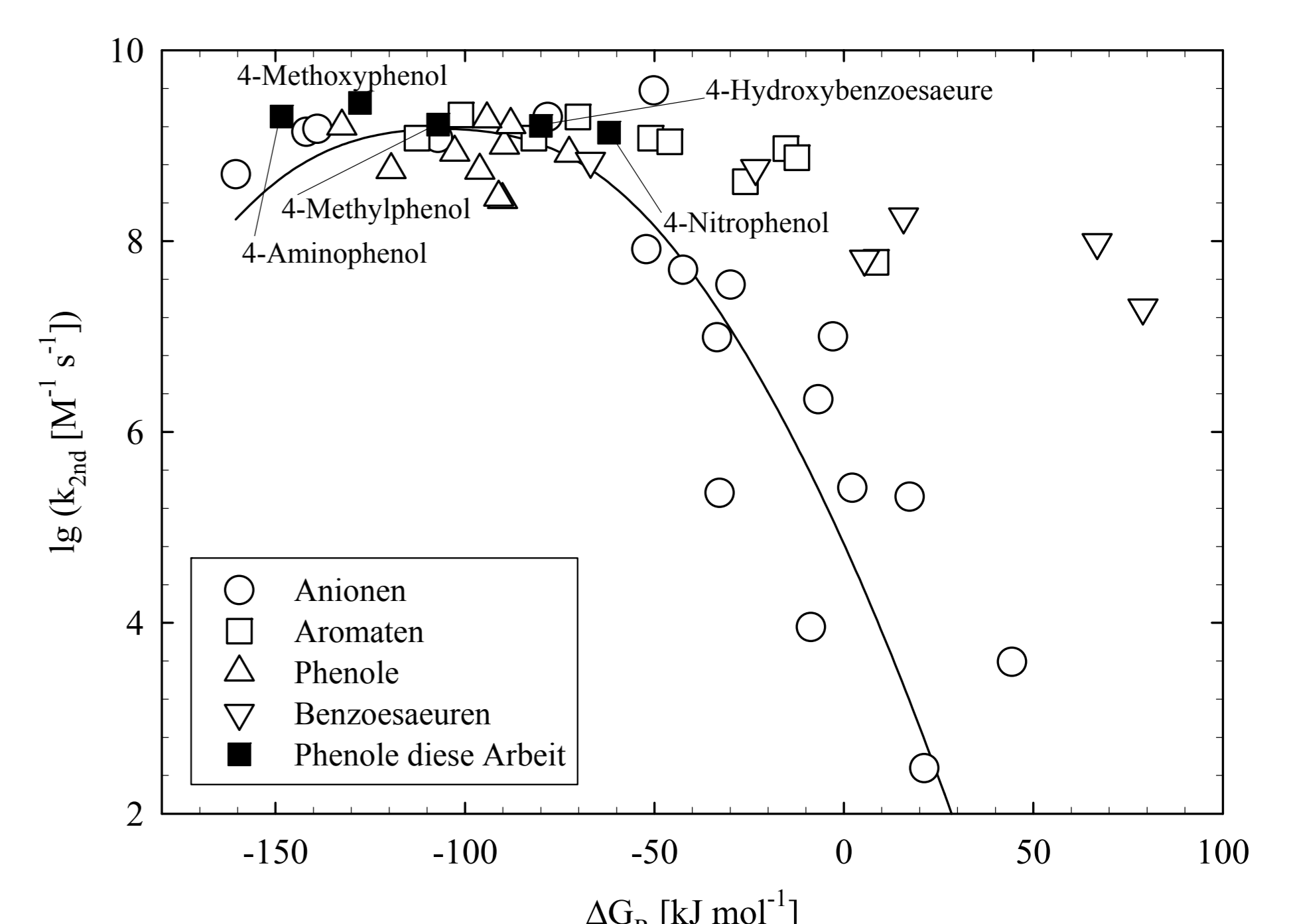


Abb. 5: Logarithmus von k_{obs} dieser Arbeit und Literaturwerten [1,3,5,6] bei 298 K als Funktion der freien Reaktionsenthalpie (ΔG_R)

- Alle k_{obs} der untersuchten Phenole zeigen eine Abhängigkeit von ΔG_R nach der Marcus-Theorie → Beitrag des direkten Elektronentransfers zur Gesamtreaktivität ist ebenfalls möglich
- Geschwindigkeitskonstanten der Aromaten und Benzoesauren mit ΔG_R größer als -40 kJ mol⁻¹ lassen sich nicht von der Marcus-Theorie beschreiben → Hinweis auf Additions-Mechanismus [1]

Schlussfolgerungen

- Untersuchte Phenole reagieren über gemischte Reaktionsmechanismen mit NO₃
- Mögliche Beiträge der verschiedenen Mechanismen in Tab. 2
- Möglichkeit zur exakteren Aussage über Mechanismen mit schnellen Spektroskopischen Untersuchungen und ab-initio Berechnungen

Tab. 2: Wahrscheinlichkeit der Beiträge diskutierter Mechanismen zur Gesamtreaktivität

Verbindung	H-Atomabstraktion am		Direkter Elektronentransfer	Addition/ Elimination
	Substituent	O-H		
4-Nitrophenol	NO ₂	0	XX	X
4-Hydroxybenzoesäure	COO-H	0	X	X
4-Methylphenol	CH ₂ -H	X	X	X
4-Aminophenol	NH ₂ -H ⁺	XX	X	X
4-Methoxyphenol	OCH ₂ -H	0	X	X

0 = unwahrscheinlich, X = möglich, XX = wahrscheinlich

Literatur

- H. Herrmann und R. Zellner in Alfassi, *N-centered radicals*, Wiley: New York, 1998, 291
- R.M.B. Dos Santos und J.A.M. Simoes, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 1998, 27, 707
- T. Umschlag et al., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2002, 4, 2975
- H. Herrmann et al., *Faraday Discuss.*, 1995, 100, 129
- H. Herrmann, *Chem.Rev.*, 2003, 103, 4691
- P. Barzaghi und H. Herrmann, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2004, 4, 3669
- C. Weller et al., 2005, Poster, 6th Informal conference on atmospheric & molecular science, Helsingor