

# Oxidation von 4-Methylphenol durch atmosphärische Radikale in wässriger Lösung

Hoffmann, D. und Herrmann, H.

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany  
hoffmann@tropos.de



## Motivation

Atmosphärische Oxidationsprozesse aromatischer Verbindungen stellen sowohl eine Senke als auch eine Quelle für neue Verbindungen mit teilweise anderen toxischen bzw. phytotoxischen Eigenschaften dar. In diesem Zusammenhang ist besonders die Charakterisierung und Quantifizierung von sekundären atmosphärischen Bildungsprozessen nitrierter Phenole von Interesse. Lüttke et al. [1] postulierte bereits 1988 den Beitrag von Flüssigphasenoxidationsprozessen zu den gemessenen Konzentrationen an Mono- und Dinitrophenolen in atmosphärischen Proben. Darüber hinaus können durch die Oxidation aromatischer Verbindungen auch weitere wichtige atmosphärische Prozesse wie die Partikelmasseproduktion oder die Ozonbildung beeinflusst werden. Aus diesem Grund sind zur Beschreibung der Chemie aromatischer Verbindungen in der Troposphäre neben reinen kinetischen Untersuchungen auch qualitative und quantitative Studien zur Produktverteilung notwendig. Während die Oxidation aromatischer Verbindungen in der Gasphase relativ gut untersucht und charakterisiert worden ist, fehlen vor allem auf dem Gebiet der Flüssigphasenchemie viele Informationen über die Art, die Verteilung und die Ausbeuten der entstehenden Oxidationsprodukte. Mit den gesammelten Daten dieser Studie können zukünftig Oxidationsmechanismen in Modellen weiter entwickelt werden um so die atmosphärische Bedeutung der Aromatenoxidation in wässriger Phase besser abschätzen zu können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Oxidation des 4-Methylphenol in Anwesenheit von  $\text{NO}_3/\text{NO}_2/\text{OH}$  Radikalen in wässriger Phase untersucht. Die Untersuchungen zur Produktverteilung wurden mittels einer offline Kopplung aus Laserphotolyseexperimenten und Flüssigchromatographie/Massenspektrometrie (HPLC-MS) durchgeführt (Abbildung 1). Zur weiteren Anreicherung und Aufreinigung der Probe wurde im Anschluß an die Laserphotolyseexperimente eine Festphasenextraktion (SPE) durchgeführt. Neben Methylcatechol und Nitrokresolen wurde auch die Bildung von Dimeren bzw. Trimerenverbindungen des 4-Methylphenols beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse werden vorgestellt und mit Ergebnissen anderer Produktstudien [2] verglichen.

## Experimenteller Teil

### Festphasenextraktion (SPE)

Adsorbens: OASIS HLB Polymerphase

Anreicherungsvolumen: 20 mL

Elutionsvolumen: 0.25 mL (MeOH)

### Flüssigchromatographie (LC)

Säule: Zorbax SB-C18 Rapid Resolution cartridge column (4.6mm x 30mm x 3.5µm)

Flussrate: 0.7 mL/min; Säulentemperatur: 45°C

Gradient: 0 min 90% H<sub>2</sub>O / 5% MeOH / 5% ACN  
3 min 50% H<sub>2</sub>O / 25% MeOH / 25% ACN  
5 min 65% H<sub>2</sub>O / 17.5% MeOH / 17.5% ACN  
9 min 65% H<sub>2</sub>O / 17.5% MeOH / 17.5% ACN

### Massenspektrometer (Bruker, Esquire 2000)

Ionenquelle: APCI (negativer Ionisierungsmodus)

### Excimer Laser

Wellenlänge:  $\lambda = 248$  nm (aktives Medium: KrF)

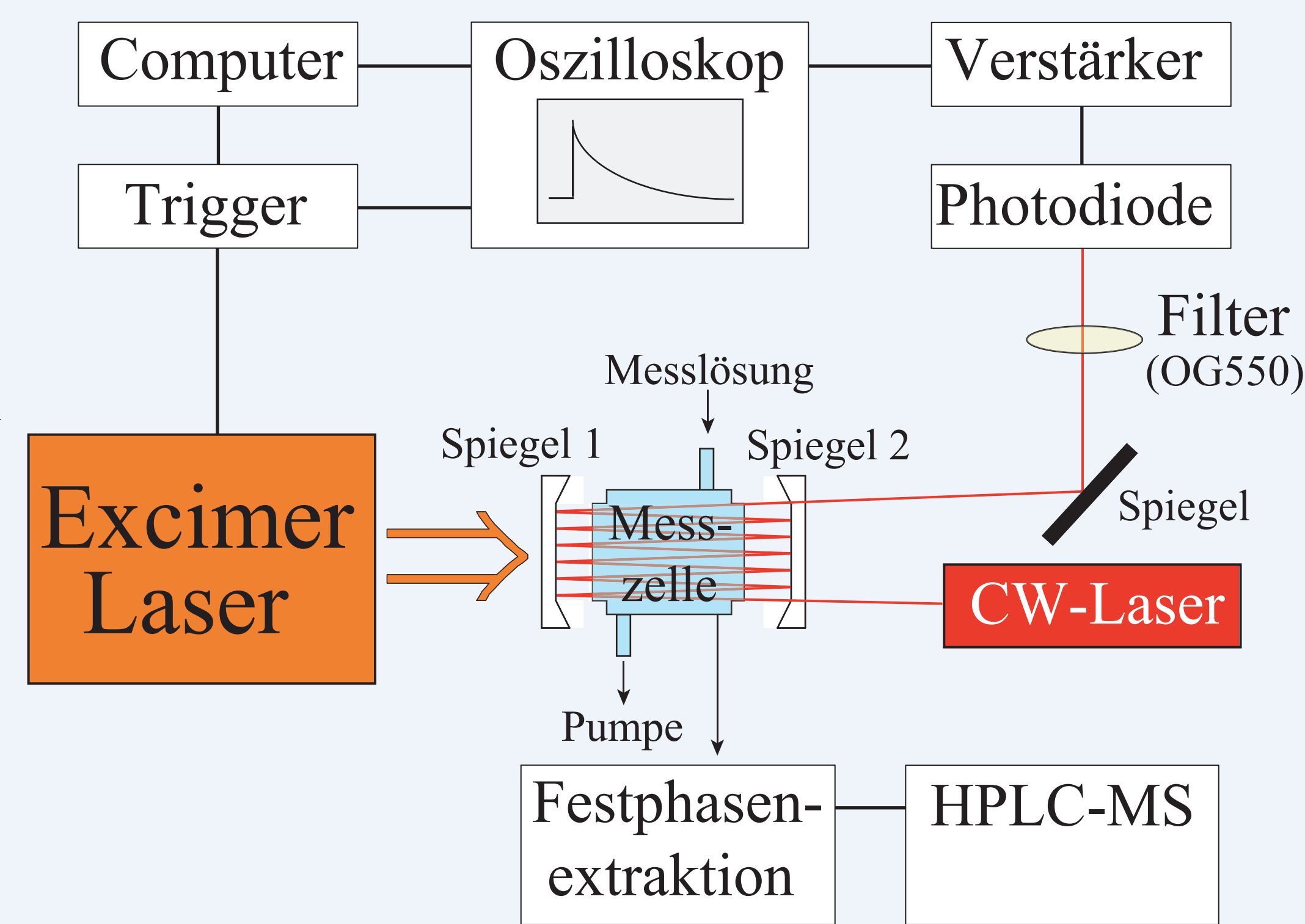


Abb. 1: Verwendete offline Kopplung von Laserphotolyse mit Festphasenextraktion/Flüssigchromatographie/Massenspektrometrie

## Übersicht über mögliche Reaktionsprodukte

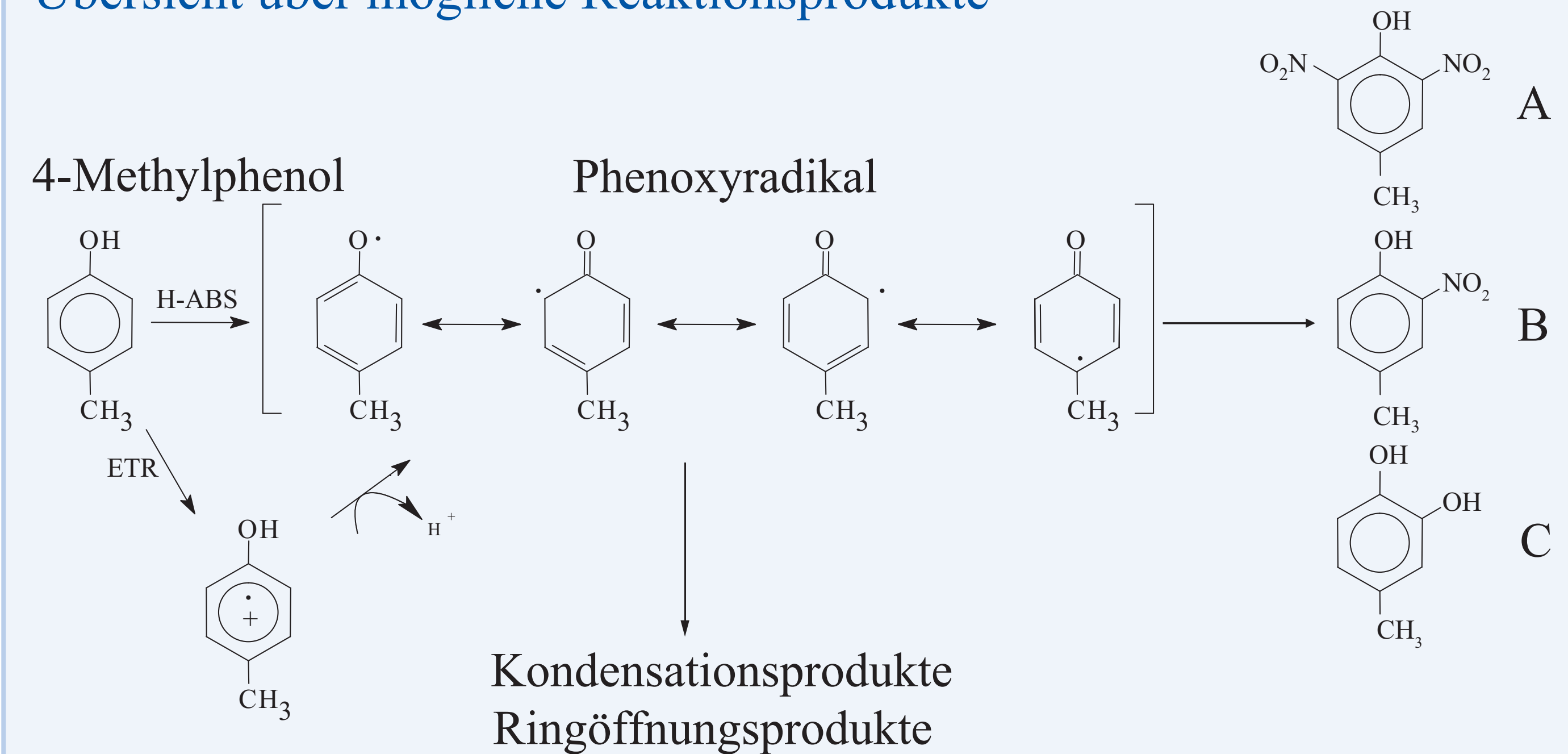


Abb. 2: Mögliche Reaktionsprodukte bei der Oxidation von 4-Methylphenol in Gegenwart von  $\text{OH}/\text{NO}_2/\text{NO}_3$  Radikalen in wässriger Phase

## OH + 4-Methylphenol

- Erzeugung der OH Radikale durch Laserphotolyse von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- Bildung von 4-Methylcatechol (C) experimentell nachweisbar
- Bildung von Kondensationsprodukten (siehe Abbildung 4) im Gegensatz zur Studie von Barzaghi [2] experimentell nachweisbar
- Aber Quantifizierung der Kondensationsprodukte aufgrund fehlender Standards nicht möglich

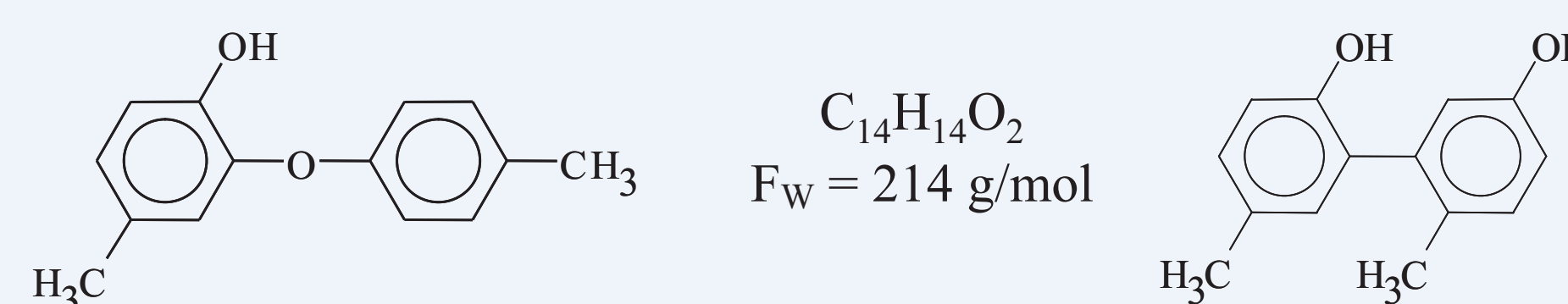
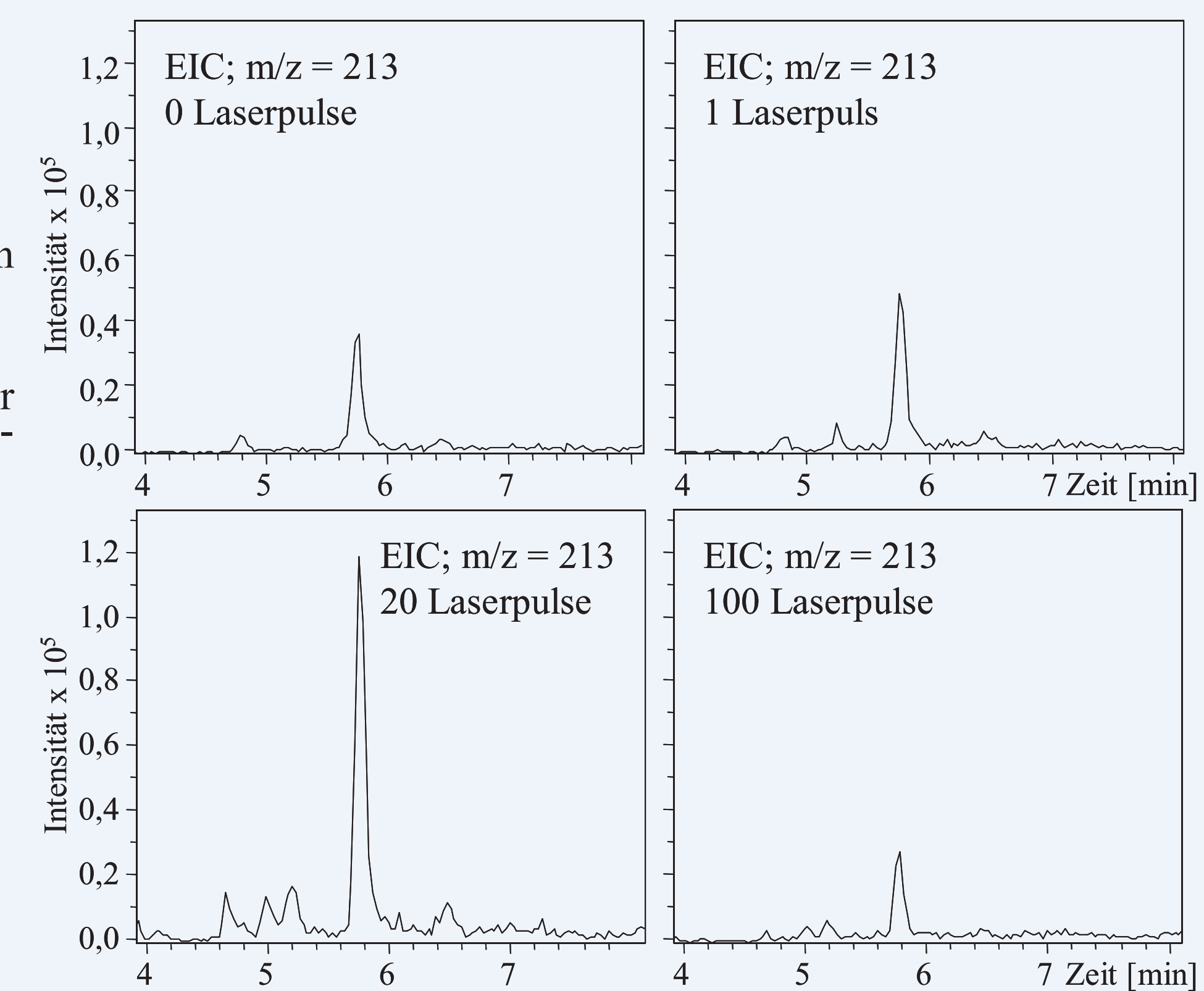
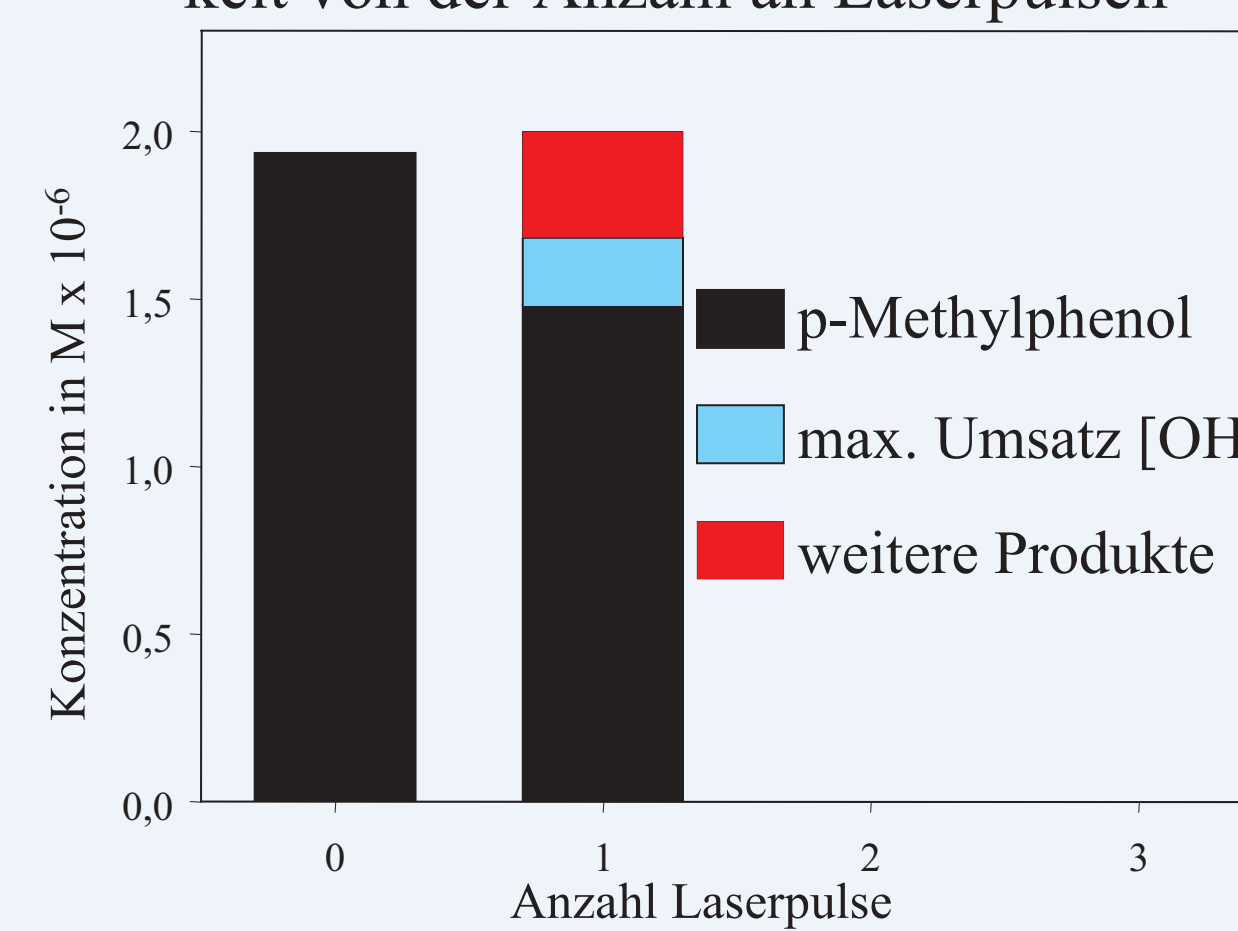


Abb. 3 (unten): Gemessener Umsatz an 4-Methylphenol nach einem Laserpuls

Abb. 4 (rechts): Entwicklung der Signalintensitäten der gebildeten Dimerenverbindungen in Abhängigkeit von der Anzahl an Laserpulsen



Tab. 1: Vergleich der Versuchsbedingungen und Ergebnisse zwischen den Produktuntersuchungen zur Oxidation von 4-Methylphenol und Phenol in wässriger Lösung

Ausgangsbedingungen	nach einem Laserpuls			
	diese Arbeit	Barzaghi Reaktand = Phenol	diese Arbeit	Barzaghi Reaktand = Phenol
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2·10 <sup>-5</sup> M	1·10 <sup>-4</sup> M	[OH] <sub>berechnet</sub> 2,0·10 <sup>-7</sup> M	3,4·10 <sup>-6</sup> M
[Reaktand]	2·10 <sup>-6</sup> M	1·10 <sup>-5</sup> M	[Reaktand] 1,5·10 <sup>-6</sup> M	0,4·10 <sup>-5</sup> M
Laserpulsenergie	960 mJ	760 mJ	Umsatz des Reaktanden	25 %
$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2, \lambda=248\text{nm}}$	64,2 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	64,2 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	maximaler Umsatz [OH]	40 %
Quantenausbeute <sup>4</sup>	1,5	1,5	Beitrag Dunkelreaktion	-
pH	0,5	1,7	Beitrag Photolyse	-

## OH/NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub> + 4-Methylphenol

- Erzeugung der Radikale durch Laserphotolyse von Natriumnitrat (5·10<sup>-2</sup> mol/l; pH = 0,5)
- Bildung von 2-Nitro-4-methylphenol und 2,6-Dinitro-4-methylphenol experimentell nachweisbar
- Bildung von Kondensationsprodukten (siehe Abbildung 2) im Gegensatz zur Studie von Barzaghi [2] experimentell nachweisbar
- Zusätzlich wurde auch die Bildung von nitrerten Dimerenverbindungen beobachtet
- Erneut keine Quantifizierung der Kondensationsprodukte aufgrund fehlender Standards möglich

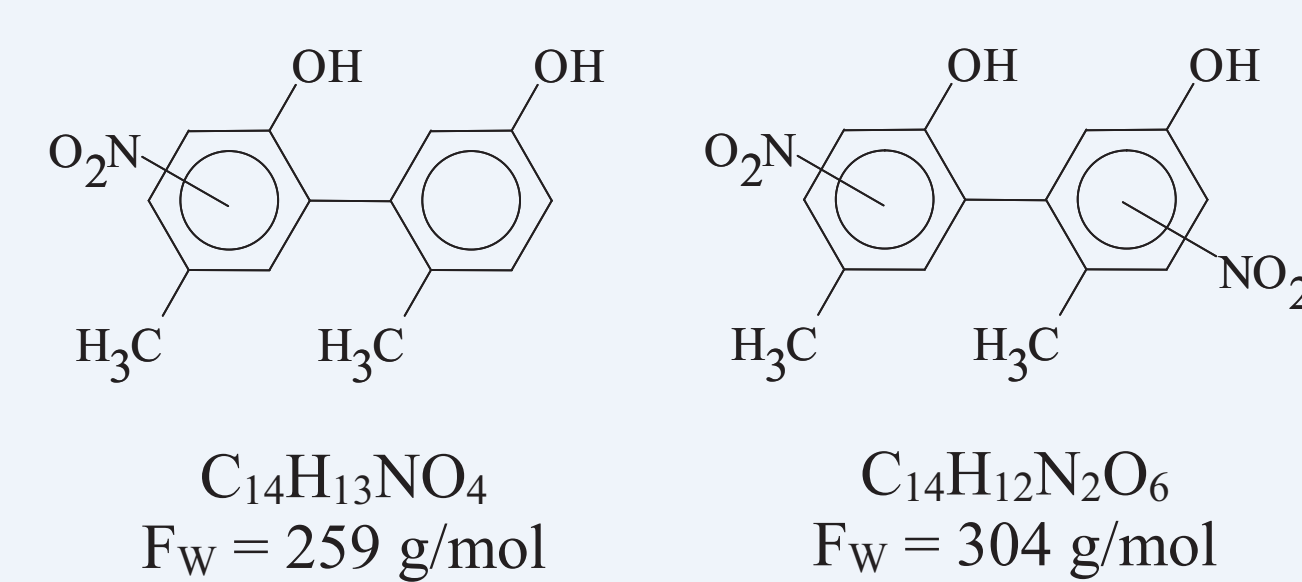
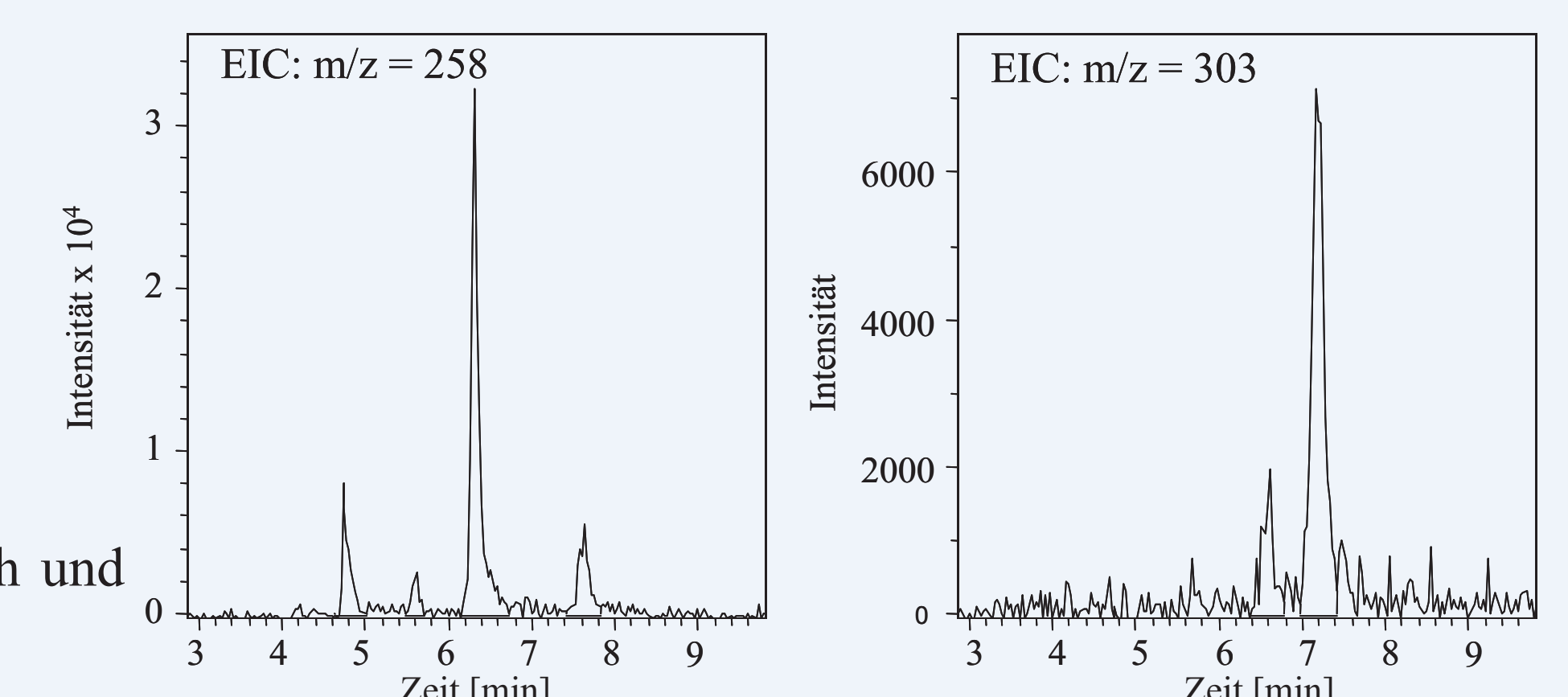


Abb. 5: Signalintensitäten der nachgewiesenen einfach und zweifach nitrerten Dimerenverbindungen



Tab. 2: Vergleich der Versuchsbedingungen und Ergebnisse zwischen den Produktuntersuchungen zur Oxidation von 4-Methylphenol und Phenol in wässriger Lösung

Ausgangsbedingungen	nach einem Laserpuls			
	diese Arbeit	Barzaghi Reaktand = Phenol	diese Arbeit	Barzaghi Reaktand = Phenol
[NaNO <sub>3</sub> ]	5·10 <sup>-2</sup> M	1,4·10 <sup>-2</sup> M	[OH] = [NO <sub>2</sub> ] 2,7·10 <sup>-7</sup> M	1,6·10 <sup>-7</sup> M
[Reaktand]	2·10 <sup>-6</sup> M	1·10 <sup>-5</sup> M	[NO <sub>3</sub> ] 2,0·10 <sup>-7</sup> M	4,7·10 <sup>-8</sup> M
Laserpulsenergie	970 mJ	760 mJ	[Reaktand] 1,5·10 <sup>-6</sup> M	n. angegeben
pH	0,5	0,5	Umsatz des Reaktanden	25 %

Tab. 2: Konzentrationen in mol/l der experimentell nachgewiesenen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Anzahl an Laserpulsen

	Anzahl Laserpulse				
	0	1	4	10	20
4-Methylphenol	2,0·10 <sup>-6</sup>	(1,5 ± 0,2)·10 <sup>-6</sup>	(1,7 ± 0,2)·10 <sup>-6</sup>	(1,4 ± 0,2)·10 <sup>-6</sup>	(1,3 ± 0,2)·10 <sup>-6</sup>
2-Nitro-4-methylphenol	-	(2,8 ± 1,2)·10 <sup>-7</sup>	(2,6 ± 0,8)·10 <sup>-7</sup>	(2,6 ± 0,5)·10 <sup>-7</sup>	(2,6 ± 0,4)·10 <sup>-7</sup>
2,6-Dinitro-4-methylphenol	-	(7,3 ± 2,8)·10 <sup>-9</sup>	(1,4 ± 0,3)·10 <sup>-8</sup>	(3,1 ± 1,1)·10 <sup>-8</sup>	(3,7 ± 0,4)·10 <sup>-8</sup>
Σ Produkte	-	2,87·10 <sup>-7</sup>	2,74·10 <sup>-7</sup>	2,91·10 <sup>-7</sup>	2,97·10 <sup>-7</sup>
Produkte/Umsatz [%]	-	57,4 %	91,3 %	48,5 %	42,4 %

## Referenzen

- [1] J. Lüttke et al., Atmos. Environ., 1997, 31, 2637-2648.
- [2] P. Barzaghi und H. Herrmann, Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 3669-3675.
- [3] R. C. Taylor und P. C. Gross, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2266-2268.
- [4] H. J. Benkelberg et al., Air Pollution Research Report 33, K.-H. Becker (Ed.), CEC Brüssel, 1990.

## Zusammenfassung und Ausblick

- Bildung von potentiell phytotoxischen Nitroverbindungen konnte experimentell nachgewiesen werden
- Experimentelle Hinweise auf die Bildung von Kondensationsprodukten (Dimere und Trimere)
- Bildung von Kondensationsprodukten könnte wichtig im Hinblick auf atmosphärische Partikelmasseproduktion sein
- Aufgrund fehlender Standardverbindungen ist bisher eine genaue Quantifizierung und Identifizierung der entstehenden Kondensationsprodukte nicht möglich
- Weiterentwicklung der Nachweismethode um zukünftig sowohl Kondensationsprodukte als auch Ringöffnungsprodukte identifizieren und quantifizieren zu können
- Weitere Produktstudien mit anderen atmosphärisch relevanten Verbindungen
- Einbindung der Ergebnisse in den Aufbau eines Aromatenoxidationsmechanismus in wässriger Phase