

NO₃-Radikalreaktionen mehrfachsubstituierter Phenole in wässriger Lösung

Schaefer, T., Hoffmann, D., Herrmann, H.

Thomas Schaefer, Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany (schaefer@tropos.de)

Radikalreaktionen können den Abbau oder die Transformation von verschiedenen organischen Verbindungen, wie den Phenolen, in der Atmosphäre initiieren. Das NO₃-Radikal, ist neben dem OH-Radikal, eines der wichtigsten Radikale der Atmosphäre. Quellen für phenolische Verbindungen sind beispielsweise die direkten Emissionen aus natürlichen und anthropogenen Verbrennungsprozessen oder die atmosphärische Oxidation von Benzolderivaten. Die Chemie der Phenole in der Atmosphäre findet sowohl in der Flüssigphase (Wolkentröpfchen, Nebel, Regen oder hygroskopische Partikel) als auch in der Gasphase statt. Aufgrund der Toxizität einiger mehrfachsubstituierter Phenole und der möglichen Bildung toxischer Nitrophenole, ist es wichtig das Abbauverhalten dieser Verbindungen in der Atmosphäre zu untersuchen.

Aus diesem Grund wurden die Reaktionen des NO₃-Radikals mit mehrfachsubstituierten Phenolen als Funktion der Temperatur in wässriger Phase untersucht. Für die kinetischen Untersuchungen wurde eine Laserphotolyse-Apparatur verwendet. Die NO₃-Radikale wurden durch Nitratanionphotolyse ($[\text{NO}_3^-] = 0.05 \text{ M}$; $\text{pH} = 0,5$) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ in der Reaktionszelle erzeugt. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des NO₃-Radikals mit (1) 4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzoesäure $k_{298\text{K}} = (1,43 \pm 0,58) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, (2) 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd $k_{298\text{K}} = (1,74 \pm 0,30) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, (3) 1,2,3-Trihydroxybenzol $k_{298\text{K}} = (1,73 \pm 0,23) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, (4) 2,6-Dimethoxyphenol $k_{298\text{K}} = (1,61 \pm 0,40) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, (5) 2,6-Dimethylphenol $k_{298\text{K}} = (1,75 \pm 0,25) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ and (6) 2,6-Dichlorophenol $k_{298\text{K}} = (1,25 \pm 0,15) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ wurden im Temperaturbereich von 278K bis 318K gemessen. Die erhaltenen Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten werden vorgestellt und diskutiert.