

NO₃-Radikalreaktionen mehrfachsubstituierter Phenole in wässriger Lösung

T. Schaefer, D. Hoffmann und H. Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig

E-Mail: schaefer@tropos.de

Radikalreaktionen können den Abbau und die Transformation von organischen Verbindungen, wie z.B. den Phenolen, in der Atmosphäre initiieren. Dabei ist das NO₃-Radikal eines der wichtigen radikalischen Oxidantien.

Quellen für phenolische Verbindungen sind beispielsweise die direkte 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.

Ziel der hier beschriebenen Arbeit war es, die Reaktivität mehrfach substituierter Phenole (2,6-Dichlorphenol, 2,6-Dinitrophenol, 2,6-Dihydroxyphenol, 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Dimethoxyphenol, 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzoesäure, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd und 4-Hydroxy-3-methoxybenzoesäure) gegenüber dem NO₃-Radikal in wässriger Phase als Funktion der Temperatur zu untersuchen. Dabei konnten neben reinen kinetischen Informationen auch Informationen über den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Im Gegensatz zu den bekannten Gasphasenreaktionsmechanismen spielt in der wässrigen Phase vor allem der direkte Elektronentransfer bei der Oxidation der Phenole eine dominierende Rolle.

Für die kinetischen Untersuchungen wurde eine Laserphotolyse-Apparatur verwendet. NO₃-Radikale wurden durch Nitratianionphotolyse ($[\text{NO}_3^-] = 0.05 \text{ M}$; $\text{pH} = 0,5$) bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ in der Reaktionszelle erzeugt. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der untersuchten Reaktionen werden vorgestellt und diskutiert. Zur Diskussion der Reaktionsmechanismen werden verschiedenen Eigenschaften der betrachteten Moleküle, wie die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) und die Energie des höchstbesetzten Molekülorbitals (E_{HOMO}) der jeweiligen Phenole verwendet. Die

präsentierten Korrelationen können zu dem auch für die Abschätzung kinetischer Daten von NO_3 -Radikalreaktionen in wässriger Phase verwendet werden.