

## Motivation

Umweltverschmutzung, besonders Luftverschmutzung, ist generell von großem Interesse. Emissionen aus Verbrennungsprozessen fossiler Energieträger durch Kraftwerke, Industrie, Haushalte und Verkehr enthalten Spurenstoffe, die menschliche Gesundheit beeinflussen können. Die Phytotoxizität von Nitro- und Dinitrophenolen ist in der Literatur beschrieben (Natangelo et al. 1999, Rippen et al. 1987) und hängt stark mit der Position der Nitrogruppe am Phenolgrundkörper zusammen (Gramatica et al. 1999). Phenole werden in der troposphärischen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe durch OH gebildet (Berndt et al. 1999). Produktuntersuchungen (Atkinson et al. 1992) zeigen, dass die Phenolausbeuten recht hoch sein können. Die Abbaupfade der Phenole in der Atmosphäre sind gegenwärtig nicht gut verstanden. Phenole können durch OH/NO<sub>2</sub> oder NO<sub>3</sub>, sowohl in der Gas- wie auch in der Flüssigphase oxidiert werden. Um die Reaktivität OH/NO<sub>2</sub> oder NO<sub>3</sub> gegenüber Phenolen in der Flüssigphase besser zu charakterisieren, wurde in dieser Arbeit ein Laserphotolyse-Laserabsorptionsexperiment mit einer HPLC-DAD-EC-Technik kombiniert.

## Experimentelles

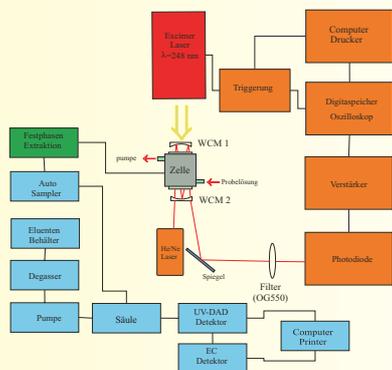


Abb. 1: Experimenteller Aufbau (LP-LPLA / HPLC-DAD-EC)

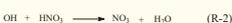
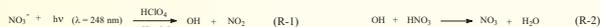
Das Laserphotolyseexperiment (Abb. 1) besteht aus einem Multigasecimerlaser (Modell Compex 201, Lambda-Physik) der bei einer Pulsdauer von 10-40 nsek bei Lambda gleich 248 nm (W = 750 mJ) oder bei Lambda gleich 351 nm (W = 450 mJ) betrieben wird. Der optische Nachweis des NO<sub>3</sub>-Radikals erfolgt mit einem HeNe Laser (Spindler und Hoyer) der bei 632,8 nm betrieben wird. 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 Classi Firma 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, Firma SRS). Weitere Details zu diesen 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 werden 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 Katechol) erfolgt mittels einer HPLC-DAD-EC-Apparatur wie in Abb. 1 dargestellt. Als stationäre Phase dient Kromasil in einer Edelstahlsäule RP-18 5 μm (250 x 4 mm iD). Die Analyse wurde durchgeführt mit einer isogapischen Eluierung mit einer mobilen Phase aus 80 % KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 30 mM (pH = 4 mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eingestellt) und 20 % CH<sub>3</sub>CN 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 festgestellten Gleichstellungspotential an der Arbeitselektrode der Durchflusszelle betrieben. Der Strom als Folge der Oxidation der Analyten als Funktion der Evaluationszeit wurde gemessen.

## Ergebnisse und Diskussionen

Alle Experimente wurden unter verschiedenen Bedingungen (pH, kleine NO<sub>2</sub> Konzentrationen, ohne Sauerstoff und in Gegenwart eines Radikalfängers durchgeführt, um zwischen den verschiedenen möglichen Reaktionswegen unterscheiden zu können (vergleiche Abb. 2). Die Laserphotolyse von Nitrat anionen in wässriger Lösung bei Lambda gleich 248 nm erfolgt gemäß:



Die Radikale OH/NO<sub>2</sub> aus Reaktionen (R-1) oder NO<sub>3</sub> aus Reaktionen (R-2) können mit Phenol reagieren und führen zur Bildung der in Abb. 2 und Tab. 1 benannten Produkte in den angegebenen Ausbeuten.

Tab. 1: Maximale Radikal Anfangskonzentration und die identifizierten Reaktionsprodukte der Laserphotolyse Experimente.

Photolyse Wellenlänge / nm	Systeme	pH	O <sub>2</sub>	[OH] <sub>max</sub> / [NO] <sub>max</sub> / nM (1)	[NO <sub>3</sub> ] <sub>max</sub> / nM (2)	Produkte	Summe der Produkte / nM	σ/p Verhältnis
248	NaNO <sub>3</sub>	0,5	yes	160	47 ± 6	2: 67 ± 8; 3: 59 ± 8; 4: 10 ± 10;	136 ± 9	1,1 ± 0,1
248	NaNO <sub>3</sub>	0,5	no	160	66 ± 12	2: 71 ± 13; 3: 57 ± 10; 4: 10 ± 8;	138 ± 11	1,25 ± 0,02
248	NaNO <sub>3</sub>	3,0	yes	160	trace	2: 39 ± 13; 3: 20 ± 13; 4: trace;	59 ± 13	1,6 ± 0,3
248	NaNO <sub>3</sub> / tert-butanol	3,2	yes	only NO <sub>2</sub>	-	-	-	-
351	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> / NaNO <sub>3</sub>	3,8	yes	20	124 ± 15	2: trace; 3: trace; 4: N.D.;	-	-

(1) Berechnet mit Hilfe der Ausbeute an OH  
 (2) Direkte zeitaufgelöste NO<sub>3</sub> Absorptionsmessungen ([NO<sub>3</sub>]<sub>0,05 min</sub> = 1240 ± 40 1 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>; Scheiedt 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.

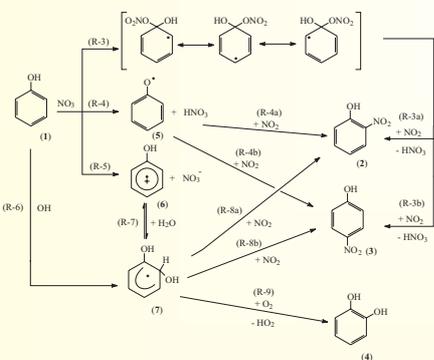


Abb. 2: Reaktionsschema der Phenol Oxidation und Nitrierung bei Laserphotolyse Experimenten.

Aus Gasphasenuntersuchungen ist bekannt, dass Phenol mit dem Nitradikal gemäß der Reaktion (R-3) in Abb. 2 zu Orthonitrophenol (2) führt. In einer neuen kinetischen Untersuchung zur Reaktion von NO<sub>2</sub> mit Phenolen in wässriger Lösung (Umschlag et al., 2001) wurde festgestellt, dass der H-Abstraktionsweg (R-4) der zur Bildung von Katechol (5) zu etwa 50 % zum Umsatz beiträgt. Modellierungen des hier betrachteten Reaktionssystems (GEPASI) unter den Bedingungen bei pH=0,5 sowie bei pH=3, wo kein NO<sub>2</sub> mehr gemäß R-2 gebildet werden kann, zeigen, dass durch die Kombination von OH-Addition und nachfolgender NO<sub>2</sub> Reaktionen gemäß (R-7, R-8 a, b) zu etwa 30 % zur Bildung der nachgewiesenen Nitroverbindungen beitragen kann. Auf Grund des Einzelschussexperimentes (Tab. 1) kann klar geschlossen werden, dass NO<sub>3</sub> an der Nitrophenolbildung beteiligt sein muss, da diese bei erhöhtem pH-Wert, also wenn kein NO<sub>2</sub> mehr gebildet wird, sich um mehr als die Hälfte vermindert. Die primäre Reaktion des NO<sub>3</sub> Radikals mit Phenol kann über Addition/Elimination (R-3 a, b), durch H-Abstraktion des phenolischen H-Abstraktions (R-4) oder schließlich durch konzertierten Einelektronentransfer (R-5) erfolgen.

Es wird beobachtet, dass der Oxidationsprozess im untersuchten System stark OH-abhängig ist: Unter sehr sauren Bedingungen (pH = 0,5) ist gemäß Abb. 3 das Phenoxyradikal das Schlüsselintermediate unabhängig von den 3 genannten Bildungswegen. Die Bildung des Nitrophenols erfolgt durch Addition eines NO<sub>2</sub>-Moleküls und Bildung des Ketointermediates (8 a, b) dass in einer schnellen Intermolekularen H-Atomverschiebung die Nitrophenolprodukte (2 und 3) bildet.

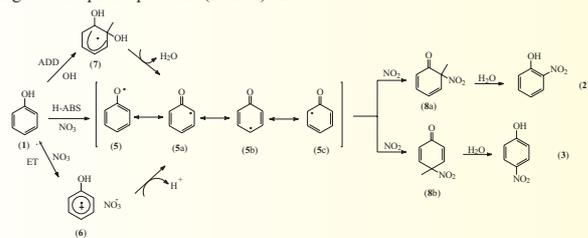


Abb. 3: Vorgeschlagener Phenol Oxidationsmechanismus durch OH/NO<sub>2</sub> oder NO<sub>3</sub> in stark sauren Lösung.

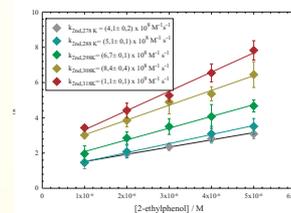


Abb. 4: Temperaturabhängige Untersuchung von 2-Ethylphenol mit NO<sub>3</sub> in wässriger Lösung.

Die Kinetik einiger Reaktionen von o-substituierten Phenolen mit dem NO<sub>2</sub>-Radikal wurde in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur untersucht. Hierzu wurde die in Abb. 1 gezeigte experimentelle Anordnung verwendet. Ein Beispiel für die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster und zweiter Ordnung ist in Abb. 4 gegeben. Die erhaltenen Aktivierungsparameter für die Reaktionen von NO<sub>2</sub> mit o-Hydroxyphenol, o-Methoxyphenol, o-Kresol und o-Ethylphenol sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Geschwindigkeitskonstanten für 298 K und Aktivierungsparameter von o-substituierten Phenolen

Verbindung	k <sub>298K</sub> / l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>A</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	ΔG <sup>‡</sup> / kJ mol <sup>-1</sup>	ΔH <sup>‡</sup> / kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>‡</sup> / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
2-Hydroxyphenol	(5,6 ± 0,8) x 10 <sup>6</sup>	39 ± 9	23 ± 11	36 ± 7	45 ± 15
2-Methoxyphenol	(1,1 ± 0,1) x 10 <sup>6</sup>	25 ± 4	27 ± 8	22 ± 3	-11 ± 2
2-Methylphenol	(8,5 ± 0,1) x 10 <sup>6</sup>	22 ± 7	22 ± 8	19 ± 7	-11 ± 3
2-Ethylphenol	(6,7 ± 0,4) x 10 <sup>6</sup>	18 ± 2	23 ± 4	16 ± 3	-24 ± 6

## Literatur

- Atkinson, R., Aschmann, S. M. and Arey, J. (1992). Reactions of OH and NO<sub>3</sub> Radicals with Phenol, Cresols, and 2-Nitrophenols at 296 K, *Environ. Sci. Tech.* **26**, 1397.  
 Berndt, T., Böge, O. and Herrmann, H. (1999). On the formation of benzene oxide / oxepin in the gas-phase reaction of OH radicals with benzene, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 435.  
 Gramatica, P., Consonni, V., Santagostino, A., Galvani, P., Bolzacchini, E. (1999). Studies on atmospheric pollutant: effect on soy seeds germination of nitro-phenols and nitro-cresols and its modeling by molecular descriptors, *Air Pollution Research Report* **67**, EUR 18765, 295.  
 Herrmann, H., Exner, H., Jacobi, W., Raabe, G., Reese, A., and Zellner, R. (1995). Laboratory studies of atmospheric aqueous phase free radical chemistry: kinetic and spectroscopic studies of reactions of NO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub> radicals with aromatic compounds, *Faraday Discuss.* **100**, 129.  
 Natangelo, M., Mangiapan, S., Bagnati, R., Benfenati, E., and Fanelli R. (1999). Increased Concentration of Nitrophenols in leaves from a Damaged Forestal Site, *Chemosphere*, **38**, 1495-1503.  
 Rippen, G., Zietz, E., Frank, T., Knacker, T., and Klöpffer W. (1987). Do airborne nitrophenols contribute to forest decline?, *Environ. Tech. Lett.* **8**, 475-482.  
 Scheiedt, K., Lögager, T., Holcman, J. and Nielsen, O.J. (1994). Formation and reactions of the NO<sub>3</sub> radical in aqueous solution, in Proc. of EUROTAC Symposium '94, 999.  
 Umschlag, Th., Herrmann H. and Zellner R. (2001). Laser-based Studies of NO<sub>2</sub> Radical Reactions with Selected Aromatic Compounds in Aqueous Solution, submitted.