

Motivation

Das Nitrat-Radikal spielt neben dem OH-Radikal und dem Ozon eine wichtige Rolle für die Atmosphärenchemie. Aufgrund der schnellen Photolyse des NO_3 -Radikals am Tage ist es allerdings hauptsächlich in den Nachtstunden von Bedeutung. Da NO_3 -Radikale starke Oxidationsmittel darstellen, tragen ihre Reaktionen zum Abbau organischer Verbindungen in der Atmosphäre bei. Dabei kann das Nitrat-Radikal in der wässrigen Phase, in Abhängigkeit vom jeweiligen Reaktionspartner, ähnlich reaktiv wie das OH-Radikal sein. Diese Arbeit untersucht die Reaktivität des NO_3 -Radikals in wässriger Phase gegenüber verschiedenen ortho- und para-substituierten Phenolen (z.B.: Kresole, Methoxyphenole und Benzoesäuren), da diese aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften von besonderem Interesse sind. Diese Verbindungen werden entweder direkt emittiert oder sie entstehen durch Oxidationsreaktionen in der Atmosphäre.

Mittels einer Laserphotolyse-Langweg-Absorptionsanordnung (LP-LPA) wurden für die einzelnen Reaktionen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gemessen. Des Weiteren wurde für einige Verbindungen (z.B.: p-Kresol, p-Methoxyphenol und p-Hydroxybenzoesäure) auch die Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten untersucht. Die erhaltenen kinetischen Daten können dann in das troposphärische Multiphasenmodell CAPRAM (Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism) eingebunden werden.

Experimenteller Teil

Die Nitrat-Radikale werden photochemisch mittels Nitrat-Photolyse erzeugt. Dazu werden Nitrat-Anionen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ in salpetersaurer Lösung ($\text{pH} = 0.5$) photolysiert (Reaktion I). Der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe von Perchlorsäure (HClO_4) eingestellt. Die bei Reaktion I entstehenden Hydroxyl-Radikale reagieren anschließend in einer H-Abstraktionsreaktion mit undissoziierter Salpetersäure zu den Nitrat-Radikalen (Reaktion II).



Diese Radikalquelle erlaubt es auch Reaktionen mit relativ leicht oxidierbaren Reaktanden, wie den substituierten Phenolen, zu untersuchen. Außerdem stellt die Nitrat-Photolyse eine temperaturabhängige Möglichkeit zur Radikalerzeugung dar, was für die temperaturabhängigen Messungen vorteilhaft ist.

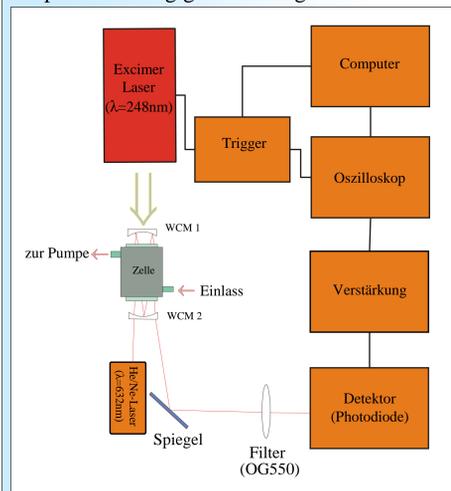


Bild 1: Experimenteller Aufbau

Bild 1 zeigt ein Schema der verwendeten Laser-Photolyse-Apparatur. Sie besteht aus einer thermostatisierbaren Reaktionszelle (Zellvolumen = 117,8 ml). Die Nitrat-Photolyse erfolgt mittels eines Excimer Laser (Fa. Lambda-Physik, Mod. Compex 201), welcher bei einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ (aktives Medium: KrF) arbeitet. Die zeitliche Änderung der Konzentration der entstehenden NO_3 -Radikale wird mit einem He/Ne-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) verfolgt. Mit Hilfe einer Spiegelanordnung nach White wird der Analysenlichtstrahl 32 mal durch die Messzelle geleitet. Die daraus resultierende Absorptionsweglänge auf 192 cm erhöht die Empfindlichkeit des Versuchsaufbaues beträchtlich. Anschließend wird der Lichtstrahl aus dem Spiegelsystem ausgekoppelt und auf den Detektor (eine Photodiode mit integriertem Verstärker) fokussiert.

Ionenstärkeabhängigkeiten: Neben den Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur wurde auch die Ionenstärkeabhängigkeit einiger Reaktionen untersucht. Die Ionenstärke (I) der Lösung kann die Reaktionsgeschwindigkeit unterschiedlich beeinflussen, sie kann Reaktionen beschleunigen, verlangsamen oder gar nicht beeinflussen. Die effektive Ionenstärke I_{eff} wird über folgende Gleichung berechnet

$$I_{\text{eff}} = -\frac{1}{2K} + \sqrt{\frac{0.25}{K^2} + \frac{[\text{salt}]_0}{K}} \quad \rightarrow K = \text{Dissoziationskonstante } [\text{M}^{-1}] \quad (\text{Gleichung 1})$$

Da die Ionenstärke in der wässrigen Phase der Atmosphäre sehr stark variieren kann [3], sind die Messungen der Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von großem Interesse. In der Messlösung werden die unterschiedlichen Ionenstärken durch Zugabe von Natriumperchlorat (NaClO_4) eingestellt. Bild 3 zeigt eine typische Ionenstärkeabhängigkeit am Beispiel der Reaktion des NO_3 -Radikals mit p-Kresol. Die Ergebnisse verschiedener Messungen sowie die Dipolmomente der Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Parameter verschiedener Ionenstärkeabhängigkeiten; β = kinetischer Salzkoeffizient

Verbindung	$k_{(I \rightarrow 0)}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{(I \rightarrow \infty)}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	β (M^{-1})	μ (Debye)	
p-Kresol	$5.7 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^9$	0.2851	1.34	diese Arbeit
p-Hydroxybenzoesäure	$1.2 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^8$	0.1310	3.00	diese Arbeit
p-Methoxyphenol	$4.3 \cdot 10^8$	$2.6 \cdot 10^9$	0.4558	0.55	diese Arbeit
Toluol	$9.7 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^9$	0.4162	0.26	[4]
Benzoesäure	$1.2 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^8$	0.2465	2.42	[5]
Phenol	$2.1 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^9$	0.3173	1.40	[5]
Acetaldehyd	$1.3 \cdot 10^6$	$7.5 \cdot 10^6$	0.1900	2.69	[6]
Benzol	$8.8 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^9$	0.0890	0.00	[6]

Da die Messungen bei einem pH-Wert von 0.5 durchgeführt werden müssen, ist eine Messung der Geschwindigkeitskonstanten bei einer Ionenstärke von 0 ($k_{I \rightarrow 0}$) nicht möglich. Daher wird dieser Wert theoretisch aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden (siehe Bild 3) bestimmt. Der Wert für $k_{I \rightarrow 0}$ ist dagegen ein Durchschnittswert aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten auf dem Plateau in Bild 3.

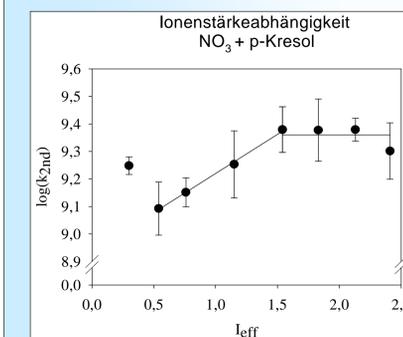


Bild 3: Ionenstärkeabhängigkeit für p-Kresol

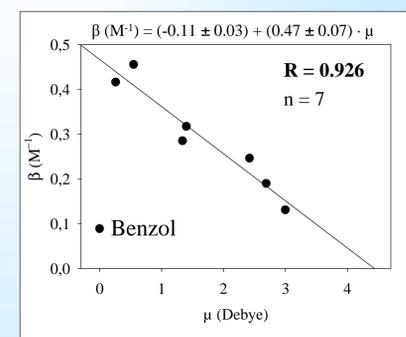


Bild 4: Korrelation zwischen dem Dipolmoment und dem kinetischen Salzkoeffizient (β)

Bisher war für die Reaktionen des NO_3 -Radikals mit neutralen Verbindungen eine Vorhersage über den Einfluss der Ionenstärke nicht möglich [7]. Bild 4 zeigt allerdings eine sehr gute Korrelation zwischen dem Dipolmoment (μ) und dem kinetischen Salzkoeffizienten (β). Mit Hilfe dieser Korrelation ist zum ersten Mal eine Vorhersage über den Einfluss der Ionenstärke auf eine Reaktion zwischen dem Nitrat-Radikal und einem Neutralteilchen möglich. Weiterhin deutet sich am Beispiel des Benzols an, dass Verbindungen mit $\mu = 0$ von der Ionenstärke der Lösung nicht beeinflusst werden.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen des NO_3 -Radikals mit verschiedenen para-substituierten Phenolen in wässriger Lösung wurden untersucht, die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ($k_{2\text{nd}, 298\text{K}}$) sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Bei Zimmertemperatur ($T=298\text{K}$) ermittelte Geschwindigkeitskonstanten

Verbindung	$k_{2\text{nd}, 298\text{K}}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	σ_p^+	BDE [O-H] kJ mol ⁻¹	$k_{\text{H}}(\text{calc})$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{H}}/k_{2\text{nd}}$ [%]	Mechanismus
p-Nitrophenol	$(7.7 \pm 2.1) \cdot 10^8$	0.79	396.3	$1.6 \cdot 10^5$	0.02	ETR
p-Hydroxybenzoesäure	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^9$	0.42	360.0	$1.8 \cdot 10^8$	13.8	ETR
p-Iodophenol	$(3.5 \pm 0.4) \cdot 10^8$	0.14	370.3	$2.5 \cdot 10^7$	7.1	ETR
p-Kresol	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^9$	-0.31	357.0 [CH ₂ -H] 363.3	$3.2 \cdot 10^8$	17.8	H-ABS / ETR
p-Methoxyphenol	$(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^9$	-0.80	349.3 412.0 [OCH ₂ -H]	$1.4 \cdot 10^9$	53.8	H-ABS / ETR
p-Hydroxyphenol	$(1.1 \pm 0.5) \cdot 10^9$	-0.92	344.3	$3.8 \cdot 10^9$	>100	H-ABS
p-Aminophenol	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^9$	-1.30	331.3	$4.7 \cdot 10^{10}$	>100	H-ABS

Für die theoretische Berechnung von k_{H} diente eine von Herrmann und Zellner [1] gefundene Korrelation für H-Abstraktionsreaktionen

$$(\lg k_{\text{H-ABS}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}) = (38.5 \pm 5.6) - (0.084 \pm 0.014) \cdot \text{BDE} / \text{kJ mol}^{-1}$$

Zur zukünftigen Abschätzung von unbekannten Geschwindigkeitskonstanten wurde nach Korrelationen zwischen Verbindungseigenschaften und den Geschwindigkeitskonstanten gesucht. So konnte zum Beispiel für die Elektronentransferreaktionen (ETR) aus Tabelle 1 eine gute Korrelation (Bild 2) zwischen dem Brown Parameter (σ_p^+) [2] und dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden.

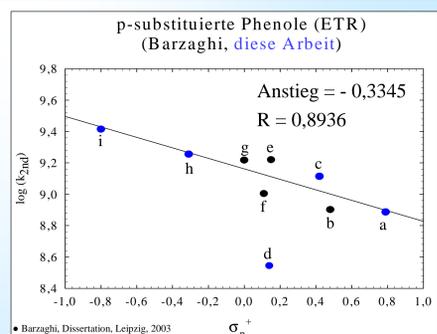


Bild 2: Korrelation zwischen dem Logarithmus der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und dem Brownschen Parameter für Elektronentransferreaktionen. (a) p-Nitrophenol; (b) p-Hydroxybenzoesäure-ethylester; (c) p-Hydroxybenzoesäure; (d) p-Iodophenol; (e) p-Bromophenol; (f) p-Chlorophenol; (g) Phenol; (h) p-Kresol; (i) p-Methoxyphenol

Ausblick

- Messung weiterer Geschwindigkeitskonstanten
- Messung weiterer Ionenstärkeabhängigkeiten
- Produktstudien für ausgewählte Verbindungen
- Ausarbeitung eines Analyseverfahrens (LC-MS) für substituierte Phenole in wässriger Lösung

Literatur

- [1] Herrmann, H.; Zellner, R. *Reactions of NO₃-Radicals in Aqueous Solution in N-Centered Radicals*. Z.B. Alfassi (Ed.) Wiley: New York, 1998, 291.
- [2] Connors, K. *Chemical kinetics* VCH Publishers, 1990, 311.
- [3] Herrmann, H. *Chem. Rev.* 2003, 103, 4691.
- [4] Raabe, G. *Dissertation*, Universität Essen, 1996.
- [5] Umschlag, T.; Zellner, R.; Herrmann, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 2975.
- [6] Herrmann, H. *Habilitation*, Universität Essen, 1997.