

# NO<sub>3</sub>-Radikalreaktionen mehrfachsubstituierter Phenole in wässriger Lösung

Thomas Schaefer, Dirk Hoffmann and Hartmut Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany



## Motivation und Hintergrund

### Radikalchemie der wässrigen Phase der Troposphäre

Reaktion atmosphärischer Radikale (OH bzw. NO<sub>3</sub>) können den Abbau und die Transformation von organischen Verbindungen, wie z.B. den Phenolen, im atmosphärischen Multiphasensystem initiieren.

### Substituierte Phenole in der Troposphäre

Quellen phenolischer Verbindungen sind z.B. die direkte Emissionen aus natürlichen und anthropogenen Verbrennungsprozessen oder die atmosphärische Oxidation von Benzolderivaten. Aufgrund ihrer Eigenschaften kann die Chemie der Phenole in allen atmosphärischen Phasen wie z.B. in der Flüssigphase (Wolkentröpfchen, Nebel, Regen oder hygroskopische Partikel) stattfinden.

### Ziel dieser Studie

Temperaturabhängige kinetische Untersuchungen zur Reaktivität mehrfach substituierter Phenole gegenüber NO<sub>3</sub> in wässriger Phase und Charakterisierung des Substituenteneinflusses.

## Experimentelle Methoden

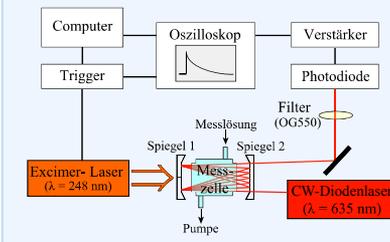


Abb. 1: Experimenteller Messaufbau: Laser-Photolyse-Lang-Weg-Absorptions-Apparat (LP-LPA)

- Laserblitzphotolyse von Nitratationen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  und  $\text{pH} = 0.5$  ( $\text{HClO}_4$ )



- $[\text{NO}_3]_0 \approx 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ , Laserenergie = 950 mJ
- $[\text{NaNO}_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; [Reaktand] =  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- Messungen der Geschwindigkeitskonstanten pseudo erster Ordnung als Funktion der Temperatur ( $278 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$ )
- Messung des Konzentrations-Zeit-Verlaufes des NO<sub>3</sub>-Radikals bei  $\lambda = 635 \text{ nm}$

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung bei 298 K, Aktivierungsparameter, E<sub>HOMO</sub> und Bindungsdissoziationsenergie (BDE) für die untersuchten NO<sub>3</sub>-Radikalreaktionen in wässriger Lösung.

	2,6-Dimethylphenol	2,6-Dichlorphenol	2,6-Dihydroxyphenol	2,6-Dinitrophenol	2,6-Dimethoxyphenol	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzoesäure	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	4-Hydroxy-3-methoxybenzoesäure	3-Hydroxy-4-methoxybenzoesäure
$k_{298\text{K}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$(1.8 \pm 0.3) \cdot 10^9$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$(2.8 \pm 0.9) \cdot 10^8$	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^9$	$(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^9$	$(1.4 \pm 0.6) \cdot 10^9$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^9$	$(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^9$
$E_a [\text{kJ mol}^{-1}]$	17 ± 6	14 ± 5	9 ± 5	18 ± 9	16 ± 7	18 ± 4	19 ± 10	16 ± 4	15 ± 4	11 ± 4
$A [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{12}$	$(3.9 \pm 0.3) \cdot 10^{12}$	$(6.9 \pm 0.6) \cdot 10^{10}$	$(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{11}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{12}$	$(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{12}$	$(2.8 \pm 0.4) \cdot 10^{12}$	$(7.8 \pm 0.4) \cdot 10^{11}$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{11}$	$(9.0 \pm 0.6) \cdot 10^{10}$
$\Delta H^\ddagger [\text{kJ mol}^{-1}]$	15 ± 5	12 ± 4	7 ± 4	15 ± 8	14 ± 6	16 ± 4	16.1 ± 8.2	14 ± 3	12 ± 3	8 ± 3
$\Delta S^\ddagger [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	-(20 ± 2)	-(31 ± 2)	-(46 ± 4)	-(33 ± 5)	-(23 ± 2)	-(15 ± 1)	-(15 ± 2)	-(26 ± 1)	-(32 ± 2)	-(44 ± 3)
$\Delta G^\ddagger [\text{kJ mol}^{-1}]$	21 ± 9	21 ± 9	21 ± 13	25 ± 16	21 ± 11	20 ± 6	21 ± 13	22 ± 6	22 ± 8	21 ± 9
$E_{\text{HOMO}} [\text{eV}]^{[5]}$	-8.9631	-9.1938	-8.8097	-8.8097	-8.7809	-9.1109	-9.5300	-9.4144	-9.4118	-9.2175
$\text{BDE} [\text{kJ mol}^{-1}]$	357.3 <sup>[6]</sup>	370.3 <sup>[6]</sup>	<sup>a</sup> 358.1/ <sup>b</sup> 349.3/ <sup>c</sup> 344.1 <sup>[8]</sup>	397.3 <sup>[6]</sup>	350.3 <sup>[6]</sup>	-	-	356.9 <sup>[9]</sup>	357.3 <sup>[9]</sup>	357.7 <sup>[9]</sup>

## H-Atom-Abstraktion

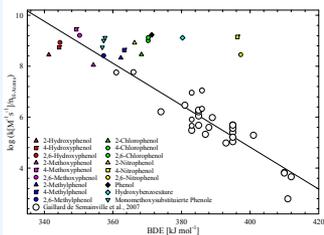


Abb. 4: Korrelation nach Evans-Polyani ( $\log k_{298\text{K}}$  vs. BDE) der Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 1 sowie Literaturwerte<sup>[1,2]</sup>.

- Regressionsgerade für H-Atom-Abstraktionsreaktionen von aliphatischen und zyklischen Verbindungen<sup>[1,2]</sup>:  $\lg(k_{\text{H}}/[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]) = (37.7 \pm 5.8) + (-0.082 \pm 0.015) \cdot \text{BDE} [\text{kJ mol}^{-1}]$
- Die Werte  $k_{\text{H,calc}}$  der substituierten Phenole in Tabelle 2 wurden unter Verwendung dieser Regressionsgeraden berechnet
- Die Verhältnisse ( $k_{\text{H,calc}}/k_{298\text{K}}$ ) in Tabelle 2 spiegeln die theoretischen Beiträge zur H-Atom-Abstraktion wieder
- Bis auf die Ausnahme des hydroxysubstituierten Phenols, zeigen die Verhältnisse ( $k_{\text{H,calc}}/k_{298\text{K}}$ ), dass der H-Atom-Abstraktionsmechanismus eine untergeordnete Rolle spielen sollte

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten, Literaturwerte und Verhältnisse für die substituierten Phenole.

Verbindung	Geschwindigkeitskonstante $k_{298\text{K}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$				
	-NO <sub>2</sub>	-Cl	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OH
2-	$(8.3 \pm 1.4) \cdot 10^8$	$(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^8$	$(8.5 \pm 0.2) \cdot 10^8$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$	$(5.6 \pm 0.8) \cdot 10^8$
4-	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{10}$	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^9$	$(1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$	$(2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{10}$	$(1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{10}$
2,6-	$(2.8 \pm 0.9) \cdot 10^8$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^9$
Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten					
$k_{\text{H,calc}}/k_2$ [%]	6	11	12	40	>100
$k_{\text{H,calc}}/k_4$ [%]	0	2	5	41	>100
$k_{\text{H,calc}}/k_{2,6}$ [%]	0	2	14	59	>100/ 88/ 17

\* Barzaghi 2004<sup>[2]</sup>, \*\* Weller 2006<sup>[3]</sup>

## Konkurrierende Reaktionsmechanismen

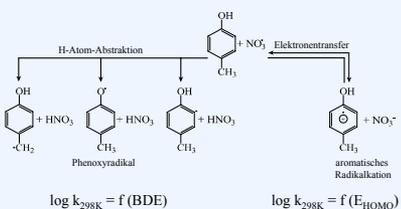


Abb. 3: Mögliche Reaktionsmechanismen des Nitratradikals mit substituierten Phenolen in wässriger Lösung<sup>[1]</sup>.

## Elektronentransfer

- $E_{\text{HOMO}}$  ist die Energie des höchstbesetzten Molekülorbitals und ein Maß für die Elektronendonorfähigkeit
- Für reine Elektronentransferreaktionen (rote Regressionsgerade) wurden Reaktanden, wie Phenol<sup>[3]</sup>, 4-Nitrophenol<sup>[4]</sup>, 4-Fluorphenol<sup>[3]</sup>, 4-Bromophenol<sup>[3]</sup>, 4-Chlorophenol<sup>[3]</sup>, 4-Hydroxybenzoesäure<sup>[4]</sup>, 2,6-Dinitrophenol und 2,6-Dichlorphenol ausgewählt, da diese ein Verhältnis ( $k_{\text{H,calc}}/k_{298\text{K}}$ ) kleiner 5% aufweisen
- Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 2 zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten durch elektronischen und sterische Effekte beeinflusst werden
- Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenteneffekt reagieren langsamer, da gebildete Zwischenprodukte destabilisiert werden (siehe Abb. 3)
- Der Ausschluss der Wasserstoffatomabstraktion als ein möglicher Reaktionsweg deutet an, dass die untersuchten Phenole hauptsächlich nach Elektronentransfermechanismus reagieren

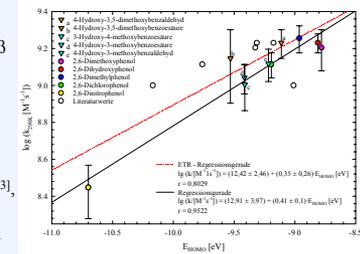


Abb. 5: Korrelation ( $\log k_{298\text{K}}$  vs.  $E_{\text{HOMO}}$ ) der untersuchten phenolischen Verbindungen aus Tabelle 1.

## Zusammenfassung

- Die Korrelationen zeigen, dass der direkte Elektronentransfer in wässriger Lösung wahrscheinlich der dominierende Reaktionsmechanismus ist
- Schneller Abbau in der Nacht durch NO<sub>3</sub>-Radikalreaktionen möglich, wenn der Phasentransfer nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist
- Durch troposphärische Multiphasenmodelle mit einer akkuraten Phasentransferbeschreibung sollten die atmosphärischen Lebenszeiten der untersuchten Biomasseverbrennungsmarker<sup>[7]</sup> unter Anwendung der NO<sub>3</sub>-Geschwindigkeitskonstanten modelliert werden
- Die erhaltenen Regressionsgleichungen (Abb. 5) können zur Vorhersage der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Nitratradikalen mit substituierten Phenolen angewandt werden

## Literatur

[1] H. Herrmann, R. Zellner, *Reactions of NO<sub>3</sub>-Radicals in Aqueous Solution in N-Centered Radicals*; Z.B. Alfassi (Ed.) Wiley: New York, 1998, 291. [2] Ph. G. deSémainville, D. Hoffmann, C. George and H. Herrmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 958. [3] P. Barzaghi and H. Herrmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 4, 3669. [4] C. Weller, Diploma Thesis, University Freiburg, 2006. [5] calculated with Hyper Chem Released 7.5 Inc. Hypercube. [6] M.M. Bizarro, B.J. Costa Cabral, R.M. Borges de Santos and J.A.M. Simoes, *Pure Appl. Chem.*, 1999, 71, 1249. [7] B. R. T. Simoneit, *Appl. Geochem.*, 2002, 17, 129. [8] H.F. Ji, and H.Y. Zhang, *New J. Chem.*, 2005, 29(4), 535. [9] J.S. Wright, E.R. Johnson, and G.A. DiLabio, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(6), 1173.

## Ausblick

- Weitere Messungen anderer 2,6- und 2,4-substituierter phenolischer Reaktanden mit den Nitrat- bzw. Hydroxylradikal in wässriger Lösung
- Spektroskopische Untersuchungen, um die Bildung von Zwischenprodukten (z.B. organische Phenoxy- bzw. Peroxylradikale) zu studieren
- Produktstudien zur Identifizierung und Quantifizierung der gebildeten Oxidationsprodukte der Nitratradikal- bzw. Hydroxylradikalreaktion