

REAKCIJE NASTAJANJA IN STARANJA NITROAROMATSKIH SPOJIN, KI PREDSTAVLJAJO POMEMBEN DELEŽ RJAVEGA OGLJIKA V OZRAČJU

Kristijan Vidović

IZVLEČEK

Razumevanje nastajanja rjavega ogljika (BrC) je ključnega pomena za natančno oceno njegovega vpliva na spremembe sevalnega ravnotežja. V doktorskem delu smo raziskali različne poti nastajanja in razgradnje metil-nitrokateholov (MNC), ki predstavljajo pomemben delež BrC, pri pogojih značilnih za atmosfersko vodno fazo.

Izpostavili smo izjemno vlogo dušikove (III) kisline (HONO) pri transformaciji kateholov v temi v vodni fazi. Pokazali smo, da ima HONO pri nitraciji substituiranih aromatskih spojin dvojno vlogo; deluje kot katalizator in oksidant. V glavnem reakcijskem mehanizmu je HONO neposredno vključena v nitracijo 3-metilkatehola (3MC) preko zaporedne oksidacije in konjugirane adicije (neradikalna reakcijska pot), pri čemer nastaneta dva izomerna produkta, kjer je 3-metil-5-nitrokatehol (3M5NC) glavni produkt, 3-metil-4-nitrokatehol (3M4NC) pa predstavlja manjši delež. Glavni reakcijski mehanizem naj bi prevladoval pri pH vrednostih značilnih za aerosolske delce (pH okrog pK_a HONO). Pri zelo kislih pogojih pa pridobita na veljavi dve drugi nitracijski poti in sicer oksidativna aromatska substitucija (elektrofilna) in radikalna rekombinacija.

Nadaljnja elektrokemijska tvorba 3-metil-*o*-kinona (3MoQ) na elektrodni površini in njegova reakcija z NO_2^- v elektrokemijski celici nam je omogočila nedvoumno potrditev predlaganega glavnega reakcijskega mehanizma. Poleg tega smo odkrili novo pot hidrosilacije nitrokateholov, ki poteče z oksidacijo, ki ji sledi adicija vode. Novo nastali produkti (3M5NC-OH in produkti oksidativne cepitve 3M4NC), ki absorbirajo pri daljših valovnih dolžinah v vidnem območju, lahko bistveno prispevajo k atmosferskemu BrC in s tem k absorpciji svetlobe ter tako vplivajo na spremembe sevalnega ravnotežja na Zemlji.

V nadaljevanju smo preiskovali kemijske procese nastajanja komponent BrC iz 3MC v prisotnosti HONO/ NO_2^- v vodni fazi pri simuliranih pogojih sončne svetlobe. Razpad 3MC je pod vplivom sončne svetlobe hitrejši kot v temi pri enakih pogojih. Po drugi strani pa je prispevek dveh glavnih produktov temne reakcije (3M5NC in 3M4NC) nizek, kar kaže na drugačne poti razgradnje 3MC. Poleg primarnih reakcijskih produktov z izrazito absorpcijo pri 350 nm, smo v reakcijski mešanici potrdili tudi produkte druge generacije (3M5NC-OH in produkte oksidativne cepitve 3M4NC), ki so bili odgovorni za absorpcijo nad 400 nm. Ugotovili smo, da vrednosti karakterističnega masnega absorpcijskega koeficienta (MAC) naraščajo s povečanjem koncentracijskega razmerja $\text{NO}_2^-/3\text{MC}$ in se znižujejo z naraščajočo valovno dolžino. Naše ugotovitve potrjujejo, da procesi 3MC v prisotnosti $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ v vodni fazi, tako v pogojih

teme kakor tudi sončne svetlobe lahko bistveno prispevajo k absorpciji sekundarnih organskih aerosolov (SOA).

Ključne besede: kromofori rjavega ogljika, izgorevanje biomase, fotooksidacija, nitracija, hidroksilacija, nitrofenoli, metilnitrokateholi, masni absorpcijski koeficient.