

# Oxidation von Pyrrol, Pyrazol und Imidazol mit Ozon

Autoren: Agnes Tekle-Röttering<sup>a</sup>, Holger V. Lutze<sup>b</sup>, Winfried Schmidt<sup>a</sup>, Torsten C. Schmidt<sup>b</sup>  
(a) Westfälische Hochschule, (b) Universität Duisburg-Essen, IAC

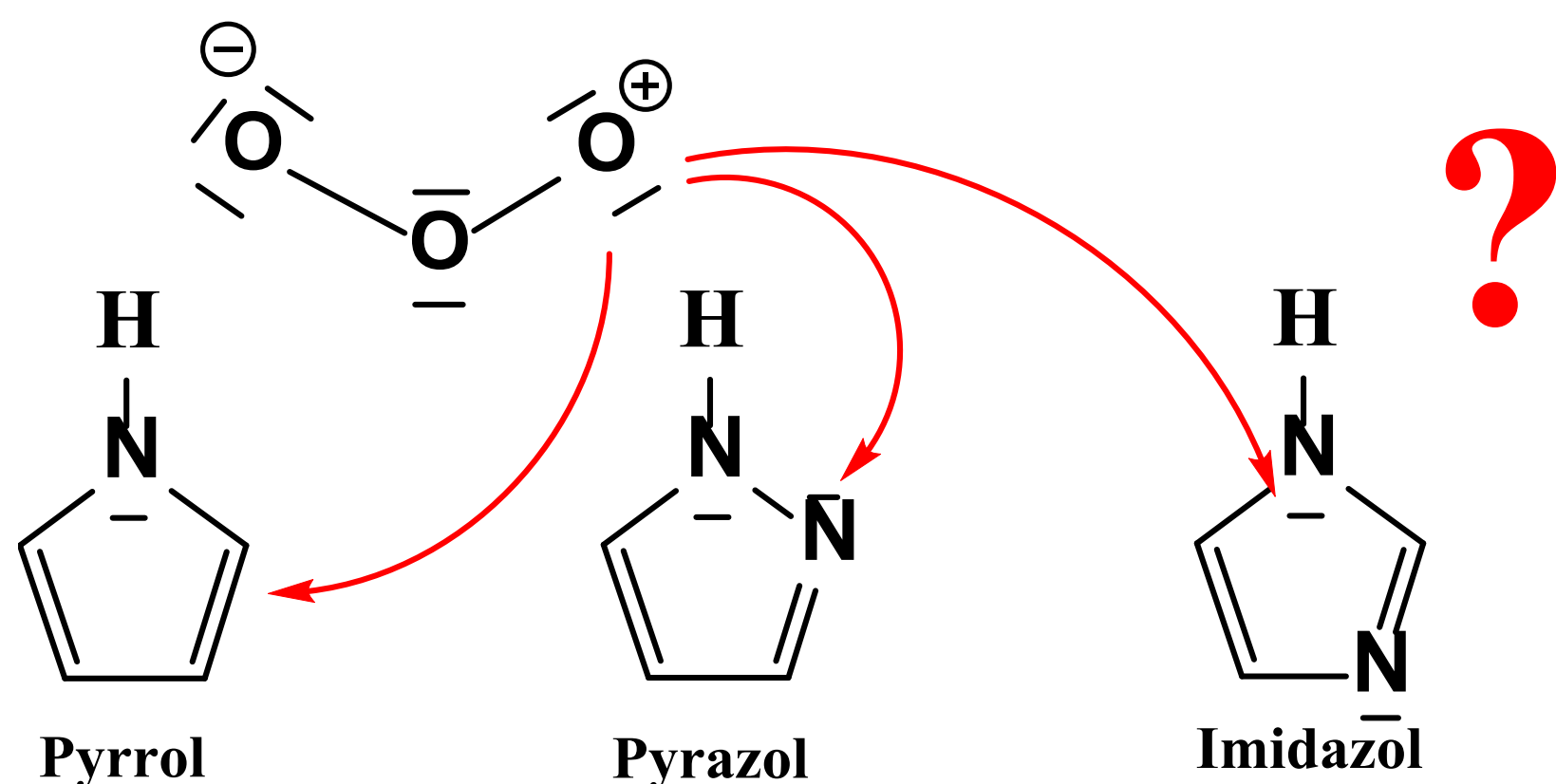


Abb. 1:  
Möglicher Ozonangriff ausgewählter N-Heterozyklen in der Reaktion mit Ozon

## Einführung

Anthropogene organische Verbindungen, die gemeinhin als Mikroverunreinigungen bezeichnet werden, sind ubiquitär in der aquatischen Umwelt vorhanden und können selbst bei niedrigen Konzentrationen schädlich auf aquatische Lebewesen wirken. Da sie in konventionellen Kläranlagen nicht abgebaut werden, ist die Behandlung mit Ozon eine wirksame Methode um Mikroverunreinigungen zu entfernen. Das vorliegende Projekt zeigt Untersuchungen über die Reaktion von drei ausgewählten stickstoffhaltigen Heterozyklen mit Ozon in wässriger Lösung. Die ausgewählten Heterozyklen dienen dabei als Modellsubstanzen für bestimmte Arten von Mikroverunreinigungen. Im Detail sind hier mechanistische Betrachtungen basierend auf Ozongeschwindigkeitskonstanten und analytisch ermittelten Oxidationsprodukten (z.B. OH-Radikalausbeuten) in Gegenwart und Abwesenheit eines OH-Radikalfängers bei unterschiedlichen pH-Werten dokumentiert.

## Ozongeschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten der strukturell sehr ähnlichen stickstoffhaltigen Heterozyklen mit Ozon variieren über drei Größenordnungen wie folgt:

- $1,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Pyrrol (pH 7,3; ohne OH-Radikalfänger)
- $1,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Pyrazol (pH 7,4; ohne OH-Radikalfänger)
- $6,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Imidazol (pH 6,5; ohne OH-Radikalfänger)

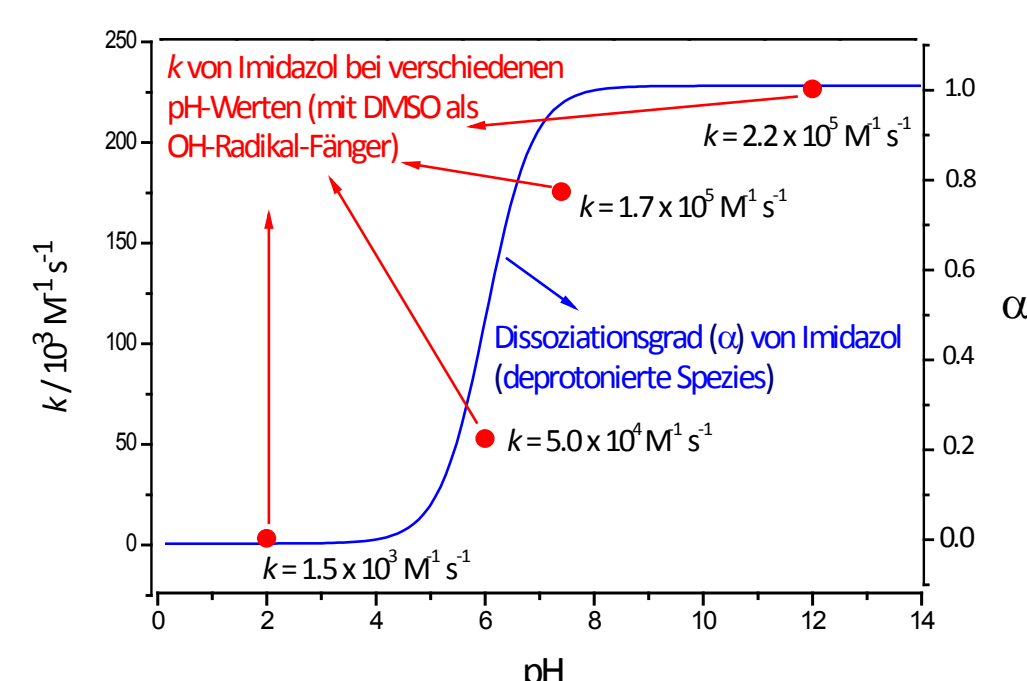


Abb. 2:  
pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von Imidazol mit Ozon  
Eine offensichtliche pH-Abhängigkeit der Ozongeschwindigkeitskonstanten zeigt beim Imidazol, dass der Ozonangriff am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms erfolgt. Im Gegensatz dazu zeigen Pyrrol und Pyrazol keine pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

## Mechanistische Betrachtungen

Die mechanistischen Betrachtungen basierend auf den Geschwindigkeitskonstanten und den Oxidationsprodukten zeigen folgende unten dargestellte Reaktionswege.

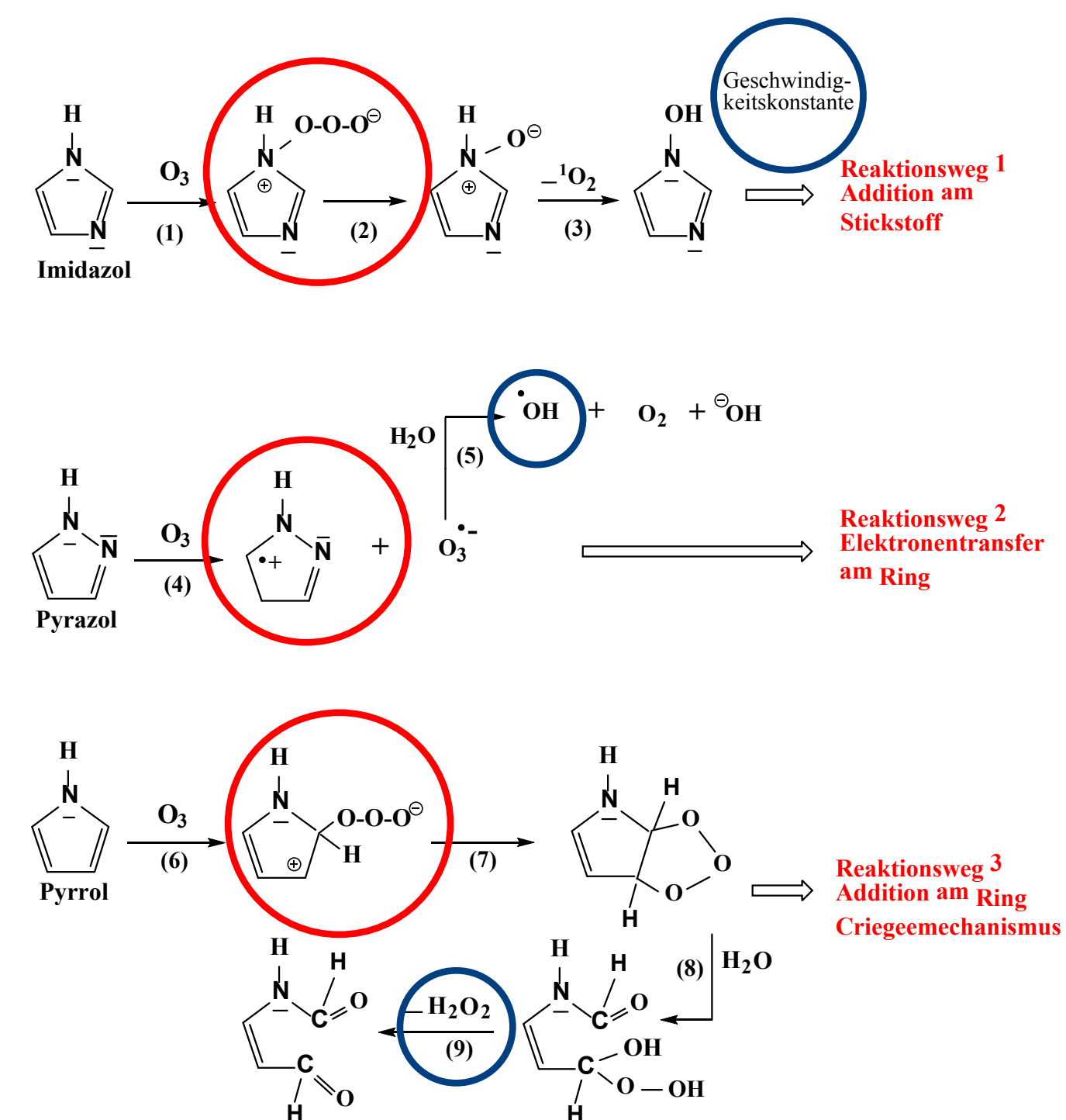


Abb. 3:  
Erforschte Reaktionswege der ausgewählten N-Heterozyklen mit Ozon

## Oxidationsprodukte

Die analytisch ermittelten Oxidationsprodukte (s. Tabelle) aus der Reaktion der N-haltigen Heterozyklen mit Ozon (mit und ohne OH-Radikalfänger) weisen auf unterschiedliche Primärreaktionswege hin (s. mechanistische Betrachtungen).

Tab. 1: Oxidationsprodukte aus der Reaktion ausgewählter N-Heterozyklen mit Ozon

	'OH-Ausbeute/%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausbeute/%	CH <sub>2</sub> O-Ausbeute/%	pK <sub>b</sub>
Pyrrol	1,7	5,7	0,17	13,6
Pyrazol	8,3	1,6	0,19	11,5
Imidazol	0,09	0,19	0,05	6,95

pK<sub>b</sub>-Werte aus dem Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 90<sup>th</sup> edition, 2010

## Zusammenfassung

Die Geschwindigkeitskonstanten und erste Ergebnisse der Oxidationsproduktanalysen zeigen, dass die drei ausgewählten N-Heterozyklen trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeit auf unterschiedliche Art und Weise mit Ozon reagieren.

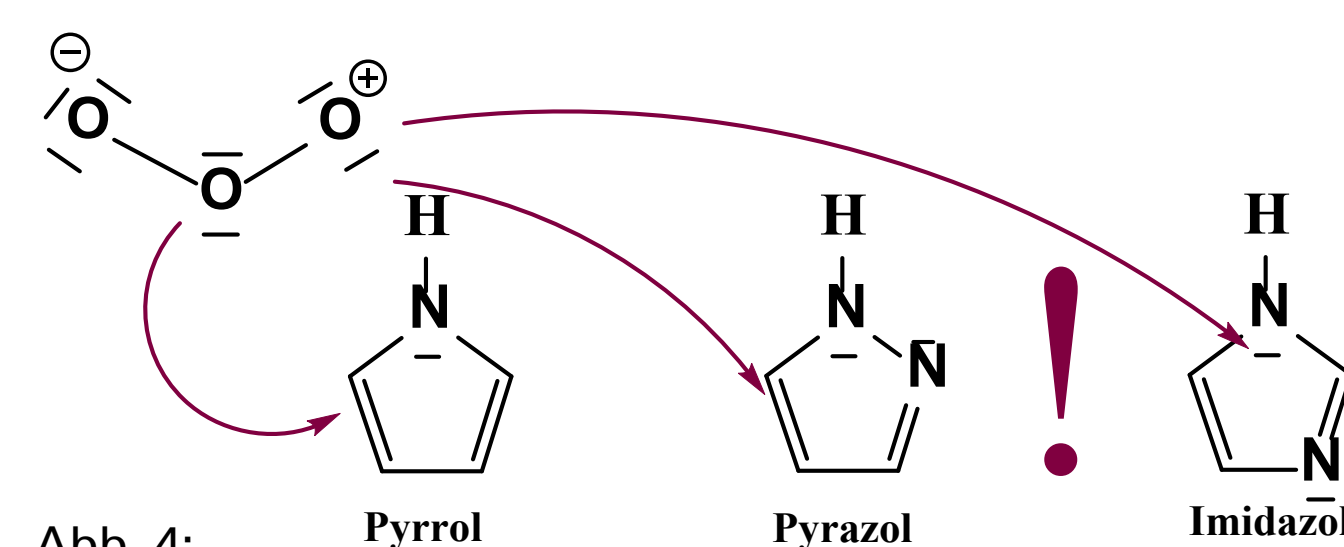


Abb. 4:  
Ermittelter Ozonangriff ausgewählter N-Heterozyklen in der Reaktion mit Ozon