



Doctoral Thesis

Bildung und Reaktionen der Peroxiradikale, speziell von HO₂, in wässrigen Systemen

Author(s):

Rutishauser, Peter

Publication Date:

1980

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000214980> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 6540

Bildung und Reaktionen der Peroxiradikale,
speziell von HO₂,
in wässrigen Systemen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Peter Rutishauser
dipl. Natw. ETH
geboren am 5. Oktober 1948
von Amriswil (TG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent
PD Dr. R. E. Bühler, Korreferent

Acceptiert: 15/280
H. Günthard

1980

1. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde versucht, das, in der Literatur mehr oder weniger spekulativ behandelte, Problem der Teilnahme des reaktionsträgen Hydroperoxiradikals am Zellmetabolismus durch Beobachtung seines Verhaltens gegenüber einfachen organischen Modellsubstanzen zu operationalisieren.

Im Rahmen einer detaillierten Situationsanalyse, in der die fragmentarisch vorliegenden Einzelheiten gesammelt wurden, konnten die offenen Fragen klassifiziert werden. Die vorhandenen kinetischen Daten wurden für die Systeme des reinen bzw. sauerstoffhaltigen Wassers durch modellieren mittels digitaler Simulation und Vergleich mit Experimenten analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass es mit der zur Verfügung stehenden Messmethode nicht möglich ist, die umstrittenen Parameter zu bestimmen. Die optischen Absorptionen der beteiligten Transienten sind schwach, sehr ähnlich, liegen unterhalb von 250 nm und werden mit Geschwindigkeitskonstanten der gleichen Größenordnung umgesetzt. Eine Separation ist dadurch nicht möglich. Die Experimente bestätigen dies und offenbaren die bei solchen Messungen hauptsächlich zu erwartenden Schwierigkeiten:

- * Unzuverlässige Literaturdaten
- * Ungenügende experimentelle Genauigkeit
- * Konkurrenz durch die reaktiveren OH-Radikale

Es konnte gezeigt werden, dass Formiat und Wasserstoffperoxid, die beiden vermeintlich erfolversprechendsten Substrate zur Konversion der störenden OH- in HO₂-Radikale, bei den zur Erzeugung der letzteren notwendigerweise ziemlich tiefen pH-Werten, im allgemeinen nicht geeignet sind.

Es konnte gezeigt werden, dass die untersuchten einfachen aliphatischen und zyklischen organischen Substrate, vor allem Aether und Sulfide, nicht mit der Dismutation der Hydroperoxiradikale zu konkurrieren vermögen. Insbesondere konnte nachgewiesen werden, dass Molekülkomplexe zwischen

diesen theoretisch vielversprechenden Donoren und HO_2 als Akzeptor nicht in kinetisch signifikantem Ausmass am Reaktionsmechanismus teilnehmen können. Aufgrund der eigenen Experimente, der bisher publizierten Arbeiten, sowie theoretischen Ueberlegungen, muss die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Komplexe in wässrigen Lösungen als gering beurteilt werden.

Die Resultate bestätigten die im allgemeinen kleine Reaktivität der Hydroperoxiradikale gegenüber organischen Substraten. Insbesondere ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von OH-Radikalen, wie sie bei allen Bestrahlungsarten unvermeidlich ist, kaum mit einem Einfluss von HO_2 zu rechnen.

Abstract

It has been tried to show some new aspects concerning the problem of how far the unreactive HO_2 radical is involved in cell metabolism, this by means of observing its behaviour toward simple organic model substances.

In a detailed situation analysis the available facts were collected whereby the open questions could be classified. The published kinetic data for pure and oxygen containing water were analysed by modelling these systems with digital simulation. It has been shown that it is not possible to evaluate the missing parameters with the available method of pulse radiolysis by electrons. The optical absorptions of the involved transients are weak, appear below 250 nm and are converted with rate constants of the same order of magnitude thus preventing separation. The experiments confirmed these findings and revealed the principal difficulties to be expected with such measurements:

- * unreliable literature data
- * insufficient experimental accuracy
- * presence of the more reactive hydroxyl radical

It has been shown that the two seemingly most promising OH-scavengers namely hydrogen peroxide and formic acid can in general not be used at the low pH values required to generate HO_2 radicals.

It has been shown that the analysed simple aliphatic and cyclic hydrocarbons, mainly ethers and sulfides, can not compete with the dismutation of the hydroperoxyl radical. In particular the experiments indicate no formation of molecular complexes between these donors and HO_2 . In accordance with the experiments hitherto published work and theoretical considerations let appear the contribution of such associations to the behaviour of HO_2 in aqueous solutions to be at most very small.

The results thus provide further support for the generally low reactivity of the hydroperoxyl radical toward organic substrates. In particular hardly any direct influence of HO_2 is to be expected in the presence of hydroxyl radicals, inevitable with all kinds of radiolysis experiments.