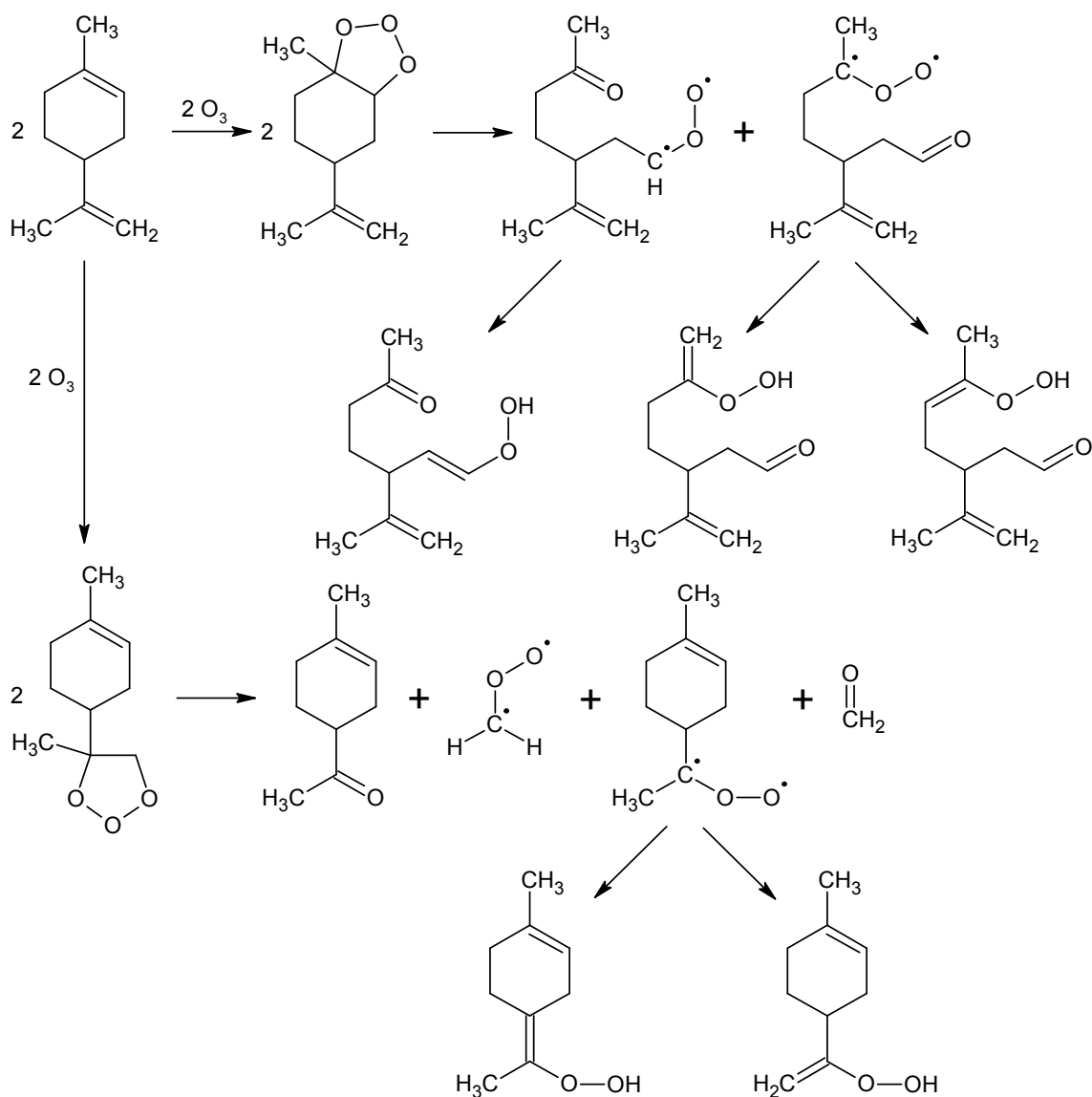


Ozonolýza monoterpénov (Ozonolysis of monoterpenes)



Emisie biogénneho pôvodu (BVOCs) sa podieľajú významne na znečistení atmosféry organickými látkami. Prevažnú časť tvoria emisie izoprénu C_5H_8 (vid' Atmosférické reakcie izoprénu) a monoterpénových uhľovodíkov sumárneho vzorca $C_{10}H_{16}$. Medzi tieto patrí široké spektrum cyklických alkénov ako napríklad α -pinén, β -pinén, limonén, myrcén, terpinolén, α -felandrén, β -felandrén, ocimén a iné. Ich atmosférická degradácia prebieha pomocou adície atomárneho kyslíka, ozónu alebo hydroxylového radikálu.

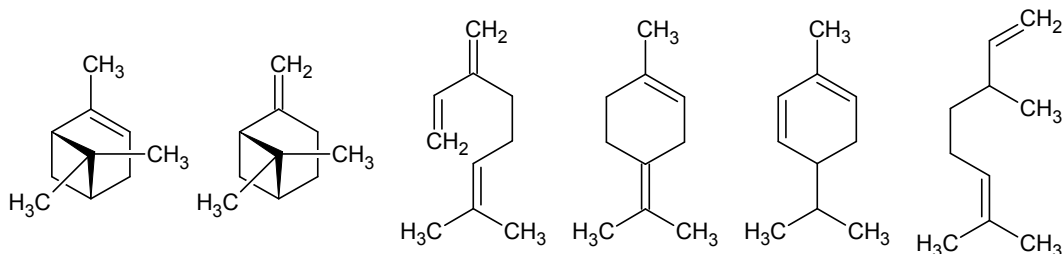
Reakcia s ozónom je jedna z možností ako sa začína oxidačná degradácia monoterpénov. Na príklade limonénu si môžeme ukázať mechanizmus tohto procesu. Nakoľko limonén (aj väčšina iných monoterpénov) obsahuje dve π -väzby, môže dochádzať k adícii ozónu na dvoch miestach. Po reakcii cyklohexénu s ozónom dochádza k vytvoreniu trioxalánu, ktorý sa rozpadá za vzniku aldehydu alebo ketónu

a Criegeeho biradikálu (viď Criegeeho biradikál). Tento sa najčastejšie stabilizuje odtrhnutím vodíka, ktorý by s peroxylovým radikálom mohol tvoriť päťčlánkový kruh. Vzniká tak hydroperoxid s π -väzbou v α -polohe. Druhou možnosťou je reakcia ozónu s alifatickým alkénom. V prvom kroku tu rovnako vzniká trioxalán, ktorý sa ďalej rozpadá za vzniku odpovedajúceho ketónu a Criegeeho biradikálu alebo aldehydu a Criegeeho biradikálu. Vznikajúce Criegeeho biradikály môžu reagovať ďalej podobne ako tomu bolo v predchádzajúcom prípade za vzniku hydroperoxidov, alebo inými početnými reakciami (viď Criegeeho biradikál). Všetky uvedené intermediáty reagujú v atmosfére však ďalej početnými reakciami za vzniku veľkého množstva produktov. Počiatočná reakcia s ozónom je však dôležitá z hľadiska zvýšenia reaktivity jednotlivých typov monoterpénov.

Poznámka:

Reakcie jednotlivých monoterpénov s hydroxylovým radikálom prebiehajú kineticky rýchlejšie ($k = 10^{-11}$ až 10^{-10} $\text{cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) v porovnaní s reakciami s ozónom ($k = 10^{-17}$ až 10^{-14} $\text{cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Podobné procesy prebiehajú aj pri reakciách ostatných monoterpénov s ozónom. Napríklad pri degradácii α -pinénu, β -pinénu, myrcénu, terpinolénu, α -felandrénu, či ociménu (zľava).



Monoterpény majú krátku strednú dobu života v atmosfére. Pri tých najmenej reaktívnych neprevyšuje ich stredná doba života niekoľko hodín. Pri reaktívnych monoterpénoch sú to minúty. Toto je dôvodom, prečo sa monoterpény neakumulujú v atmosfére a prečo ovplyvňujú najmä prízemnú časť troposféry.