

POVZETEK

V doktorskem delu sem preučeval pomen singletnega kisika in hidrotrioksi radikala pri pretvorbah organskih aerosolov. Kemijske pretvorbe s singletnim kisikom sem preučeval eksperimentalno, pretvorbe s hidrotrioksi radikalom pa teoretično s semiempiričnimi kvantnomehanskimi metodami in metodami, ki so osnovane na teoriji gostotnega funkcionala. Kot modelno spojino sem izbral α -pinen, ki je količinsko najbolj pomemben monoterpen in eden glavnih prekurzorjev sekundarnih organskih aerosolov.

Razvil sem enostaven postopek za oksidacijo terpenov v tekoči fazi s singletnim kisikom, ki sem ga sintetiziral fotokemično z žarnice z volframovo nitko in acetonitrilno raztopino metilenske modrega. Za oksidacijske produkte, štiri hidroperoksidge α -pinena, sem razvil ločbi s tekočinsko kromatografjo (LC) in plinsko kromatografjo (GC), ter za zaznavo uporabil ultravijolični (UV), plamensko ionizacijski (FID) in masnospektrometrični (MS) detektor. Za analizo nestabilnih sistemov je primerna tudi kvantitativna nuklearna magnetna resonanca (NMR), ki kot absolutna tehnika omogoča določitev absorpcijskih koeficientov, in sem jo v doktorskem delu uporabil za identifikacijo hidroperoksidnih izomerov α -pinena. Za njihovo kvantifikacijo sem razvil GC-FID metodo s predkolonskim sililiranjem in kvantifikacijo z odzivnimi faktorji na osnovi učinkovitega števila ogljikovih atomov. Z razvitim analiznim pristopom sem zaobšel težave z reaktivnostjo analitov, njihovo temperaturno neobstojnost, neznanne in nizke absorpcijske koeficiente in šibko MS ionizacijo. Linearnost metode sem preveril med 1 in 90 mg/L, kjer so bili korelacijski koeficienti nad 0,99. Metoda je ponovljiva z relativnimi standardnimi odklomi pod 5 %. Celoten postopek, od sinteze hidroperoksidov do njihove kvantifikacije, je prenosljiv tudi na druge terpenske hidroperoksidge.

Metodo sem uporabil za spremljanje staranja terpentina, pri katerem je masni delež raziskovanih hidroperoksidov α -pinena narasel na 5 %. Pri radikalski oksidaciji in oksidaciji s singletnim kisikom sem opazil razliko v deležu posameznih hidroperoksidov in jo uspel mehanistično razložiti. Poleg tega mi je uspelo dokazati, da omenjeni hidroperoksidge nastajajo tudi pri fotokemičnih reakcijah s PM_{10} delci. V raztopini hidroperoksidov sem z LC-MS in GC-MS opazil dimerizacijo hidroperoksidnih derivatov α -pinena in jo uspel opisati s semiempirično kvantnomehansko metodo PM6.

Do sedaj so bile določitve 1O_2 v zraku zelo redke, v znanstvenem članku je bila objavljena le določitev z α -terpinenom. Visoke koncentracije so lahko posledica reakcij z drugimi oksidanti, ki reagirajo na podoben način kot 1O_2 , zato je za potrditev pravilnosti določenih koncentracij potreben razvoj novih metod. Pri razvoju nove metode sem preizkusil tri različne kemijske pasti: *N,N*-dimetil-4-nitrozoanilin, sečno kislino in furfuralni alkohol. Kot najprimernejši reagent se je izkazal furfuralni alkohol, s katerim sem določil koncentracije singletnega kisika v raztopini med 2×10^{-12} in $4,5 \times 10^{-12}$ mol/L. Pri meritvah v zraku so potrebne še nadaljnje izboljšave metode.

Pomembnost hidrotrioksi radikala ($\bullet OOOH$) sem ovrednotil *in silico*. Dokazal sem, da $\bullet OOOH$ ne nastaja pri reakciji α -pinena z radikalsko obliko ozona. Na dvojni vezi poteka adicija $\bullet OOOH$, saj je abstrakcija alilnega vodika termodinamsko in kinetično neugodna. Hidrotrioksi radikal je manj reaktiven od hidroksilnega in hidroperoksi radikala, najbolj kritična pa je njegova majhna stabilnost, zato verjetno ne igra pomembne vloge v atmosferski kemiji.

Ključne besede: sekundarni organski aerosoli, singletni kisik, organski peroksidge, masna spektrometrija.