

Kinetyka i wydajność produktów reakcji składników mono i seskwiterpenowych wtórnego aerozolu organicznego (SOA) w ich reakcjach z ozonem i rodnikami OH w wodzie

Autor rozprawy: **Mohammed Al-sharafi**

Promotor: **prof. Tomasz Gierczak**

### **Autoreferat**

Pierwszym krokiem w pracy była budowa reaktora przepływowego, który służył do wytwarzania SOA poprzez ozonolizę w fazie gazowej limonenu ( $\text{lim}_{\text{SOA}}$  aerosol limonenowy). Generowanie  $\text{lim}_{\text{SOA}}$  przeprowadzono w ściśle kontrolowanych warunkach (wilgotność względna, temperatura, ciśnienie, a także stężenia ozonu i prekursora). Stężenie limonenu w reaktorze przepływowym monitorowano w trybie off-line za pomocą GC / FID. W reaktorze przepływowym można było wytworzyć 20 produktów utleniania limonenu, ponieważ oddzielna synteza i oczyszczanie każdego z tych związków byłoby bardzo skomplikowane i czasochłonne.

Następnie  $\text{lim}_{\text{SOA}}$  wytworzony w reaktorze przepływowym ekstrahowano do buforowanego roztworu wodnego i utleniano z użyciem OH oraz  $\text{O}_3$  w różnych pH. Ponieważ atmosfera zawiera dużą ilość wody w stanie ciekłym, praca ta pozwala na uzyskanie szczegółowych informacji na temat kinetyki starzenia  $\text{lim}_{\text{SOA}}$  w chmurach, mgłę i mokrych aerozolach. Utlenianie  $\text{lim}_{\text{SOA}}$  przez OH oraz  $\text{O}_3$  badano z pomocą chromatografii cieczowej sprzężonej ze tandemową spektrometrią mas (LC-ESI/MS/MS).

Drugim etapem pracy było zbadanie kinetyki, oraz mechanizmów i wydajności produktów reakcji powstałych w wyniku ozonolizy kwasu limonenowego (LA) oraz kwasu kariofilenowego (BCA) w fazie wodnej. LA i BCA zsyntetyzowano i oczyszczono metodą półpreparatywnej chromatografii cieczowej, ponieważ kwasy te nie są dostępne w handlu. Uzyskane wyniki wskazują, że stałe szybkości reakcji ozonu z BCA były wyższe niż stałe szybkości reakcji ozonu z LA zarówno w warunkach kwaśnych, jak i zasadowych. Wiąże się to najprawdopodobniej istnieniem pierścienia cyklobutyloвого w cząsteczce BCA.

Następnie określono ilościowo wydajności molowe produktów ozonolizy BCA i LA. Do analizy formaldehydu i wodoronadtlenków wykorzystano LC-ESI/MS/MS oraz spektrometrię UV-Vis. Dane uzyskane za pomocą LC sprzężonego z MS o wysokiej rozdzielczości masowej

wskazywały, że końcowe wiązanie C = C w LA i BCA zostało przekształcone w ugrupowanie C = O, tworząc keto-LA i keto-BCA jako produkty. Jak wynika z uzyskanych danych, produkty LA i BCA mają podobne wydajności molowe, co wskazuje, że kwasy te reagują w podobny sposób z ozonem. Zaproponowano, że H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i formaldehyd powstają w wyniku rozkładu stabilizowanego półproduktu Criegee (SCI) w skutek jego reakcji z wodą. Co więcej, wydajności molowe nadtlenców, formaldehydu i ketokwasów, wraz z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi, wyraźnie wskazują, że stosunki rozgałęzień pierwotnych ozonidów (POZ) lub obu kwasów (LA i BCA) były prawie identyczne.

Trzecim krokiem było zbadanie kinetyki i mechanizmu utleniania BCA w fazie wodnej przez rodniki hydroksylowe. Uzyskane wyniki wskazują, że k<sub>OH</sub> dla BCA przekracza granicę dyfuzji dla utleniania związków organicznych w fazie wodnej przez OH.

Ponieważ OH reaguje nieselektywnie ze związkami organicznymi, wiele produktów reakcji z OH z BCA musiało zostać zidentyfikowanych z pomocą MS o wysokiej rozdzielczości. Znalaziono produkty trzech generacji. Zidentyfikowane produkty pierwszej generacji to keto-BCA i hydroksylo-hydroperoksy BCA. Te dwie cząsteczki powstawały po przyłączeniu OH do końcowego wiązania C = C prekursora. Pozostałe produkty zidentyfikowano jako produkty drugiej i trzeciej generacji, które są utlenionymi pochodnymi BCA o stosunku O:C wyższym niż w prekursorze, chociaż zaobserwowano również fragmentację pierwotnego szkieletu węglowego. Produkty pierwszej generacji powstają głównie w wyniku rozkładu tetroksydów tworzących ścieżki, które z kolei wytwarzają produkty pierwszej generacji. Produkty drugiej generacji są wytwarzane poprzez otwarcie pierścienia cyklobutenu lub poprzez dalsze utlenianie produktów pierwszej generacji. Produkt trzeciej generacji zidentyfikowano jako produkty silnie utlenione z dwoma resztami karboksylowymi powstałymi w wyniku konwersji produktu drugiej generacji. Tak więc uzyskane dane dostarczyły szczegółowych informacji na temat mechanizmu reakcji BCA + OH.