

CHEMIE CRIEGEEHO INTERMEDIÁTŮ

JOSEF PROUSEK

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
 jozef.prousek@stuba.sk

Došlo 11.1.08, prijato 5.5.08.

Kľúčová slova: Criegeeho biradikál, karbonyloxidy, dioxirany, volné radikály, epoxidace, hydroxylový radikál, peroxid vodíku

Obsah

1. Úvod
2. Struktura Criegeeho intermediátů
3. Chemie Criegeeho intermediátů
 - 3.1. Chemie dioxiranů
 - 3.2. Chemie Criegeeho intermediátů
4. Závěr

1. Úvod

V súčasnosti je jasné, že reakce ozonu (O_3) hrajú stále významnejšiu úlohu jak v chemii atmosféry, tak i v biologické chemii. Schopnosť ozonu atakovať olefinickou násobnou väzbou v uhľovodíčkoch má značný význam pre kompletný výskum a pochopenie hlavne následných reakcií. To súvisí predovšetkým s šírením, ve ktoré se dnes tyto reakce uplatňujú a z týchto dôvodů byla výskumu této reakce věnována značná pozornost. Původně Criegeem a Wernerem navržený mechanismus¹ byl dostatečně doložen početnými experimentálními údaji. Později Criegee studoval podrobně jednotlivé kroky této reakce a v roce 1957 publikoval nyní již klasickou práci zabývající se mechanismem ozonolýzy alkenů² (reakce 1).

V tomto mechanismu probíhá v prvním kroku cykloadice ozonu na dvojnou väzbu za vzniku ozonidu (1). Vzní-

kající adukt je značně nestálý a snadno se rozkládá na příslušný aldehyd (2) a zwitterionový Criegeeho intermediát (3). V roztoku potom oba tyto fragmenty vzájemně zreagujú za vzniku 1,2,4-trioxolanu (4).

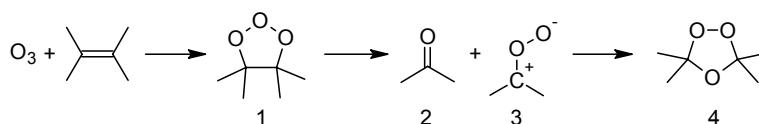
Ještě před rokem 1960 bylo jasné, že reakce ozonu s olefiny v plynné fázi patří k podstatným iniciačním krokům při vzniku fotochemického smogu v znečištěných městských aglomeracích³. V případě nejjednoduššího alkenu ethenu se předpokládá, že i v plynné fázi běží reakce analogickým mechanismem jakov ve fázi kapalně^{1,2}, tedy adicí O_3 na dvojnou väzbu za vzniku Criegeeho biradikálu ($H_2C^{\bullet}-O-O^{\bullet}$) ve finálním kroku reakce. Všeobecně platí, že v plynné fázi vede reakce ozonu s alkeny k excitovanému Criegeeho biradikálu ($R_2C^{\bullet}-O-O^{\bullet}$)* v prvém kroku rozkladu aduktu. Tento excitovaný Criegeeho biradikál se potom následně termálně stabilizuje na tzv. termalizovaný Criegeeho biradikál (~ 40 %) nebo se rozkládá za vzniku volných radikálů (H^{\bullet} , HO^{\bullet} , $HC^{\bullet}=O$) a stabilních molekul (H_2O , CO , CO_2 , H_2 a $HCOOH$)⁴. Hlavní cíl tohoto článku bude proto soustředěn na chemii Criegeeho intermediátů. Tento intermediát hraje totiž důležitou úlohu jak v chemii atmosféry tak i v biologické chemii. V chemii Criegeeho intermediátů bude důraz kladen hlavne na vznik dioxiranu jako dalšího možného Criegeeho intermediátu a na jeho chemické vlastnosti.

2. Struktura Criegeeho intermediátů

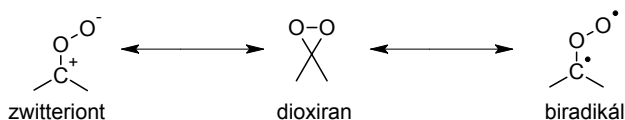
Vznik dioxiranů v reakciach ozonu s alkeny se předpokládá už dříve⁴⁻⁷. V kapalně nebo plynné fázi lze jejich tvorbu vyjádřit následujícími rovňavami^{4,5} (reakce 2).

Criegeeho intermediáty, u kterých se v kapalně fázi předpokládá zwitterionová štruktúra ($R_2C^+-O-O^-$) nebo vznik karbonyloxidů⁸ ($R_2C=O^+-O^-$), se v plynné fázi považujú za biradikály⁹ ($R_2C^{\bullet}-O-O^{\bullet}$). Štruktúra nejjednoduššího Criegeeho intermediátu byla studována jak teoreticky tak i experimentálně^{9,10}. ESR spektra poskytujú důležité informace o štruktúre termalizovaného Criegeeho biradikálu, pro který existují tři možné mezomerní štruktúry, z nichž štruktúra peroxymethylenu má nejvyšší a dioxiranu nejnižší obsah vnitřní energie (reakce 3).

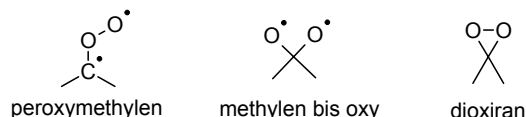
Ve skutečnosti pouze dioxiran byl spektrálně identifikován jako reakční produkt O_3 s ethenem⁵, zatímco exist-



Reakce 1



Reakce 2



Reakce 3

tence peroxyformy se předpokládá na základě pozorovaného vzniku H_2O_2 a různých organických peroxidů a α -hydroxyhydroperoxidů^{11,12}. Vznik těchto produktů je významně závislý na množství přidané vody k ozonolyzované směsi¹³. Výtěžek termalizovaného Criegeeého intermediátu pro normální atmosferické podmínky byl určen na přibližně 40 % a to na základě výtěžku oxidační reakce s SO_2 (cit.¹⁴). Přibližně podobný výtěžek se předpokládá pro vznik dioxiranu. Vzhledem k tomu, že nejstabilnější formou Criegeeého biradikálu nebo Criegeeého zwitterionu je právě dioxiran, je možné předpokládat, že chemie Criegeeého intermediátu bude především chemií této sloučeniny. Jak uvidíme později, většina získaných výsledků potvrdila tento předpoklad.

3. Chemie Criegeeého intermediátů

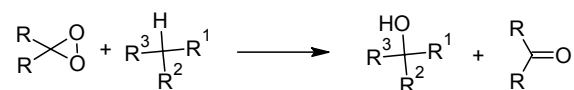
Vznik dioxiranů jako intermediátů ozonolýzy alkenů v plynné fázi vyžaduje, aby Criegeeého intermediát isomerizoval rychle na dioxiran v kompetici s bimolekulární reakcí s aldehydem, kdy vzniká 1,2,4-trioxolan a další produkty. Bylo zjištěno, že dioxirany jsou stabilnější přibližně o 120 kJ mol^{-1} oproti Criegeeého intermediátu, ale

vlastní isomerizační energie potřebná k isomerizaci je značně vysoká a představuje přibližně 80 kJ mol^{-1} . Nejvýznamnějším rozdílem mezi ozonolýzou probíhající v kapalně fázi oproti fázi plynné je dosažení stechiometrického poměru vyššího jako 1, a to v přítomnosti kyslíku a dále nízký výtěžek uhlíkatých zbytkových produktů nebo velmi nízký výtěžek 1,2,4-trioxolanu. V současnosti převažuje názor, že za tyto výsledky je zodpovědný v reakci vznikající HO^\bullet radikál, který vzniká hlavně z energeticky bohatého Criegeeého intermediátu na začátku reakce¹⁰. Je jasné, že chemie Criegeeého intermediátu může být v různé míře nahrazena chemií vysoce reaktivního dioxiranu⁴.

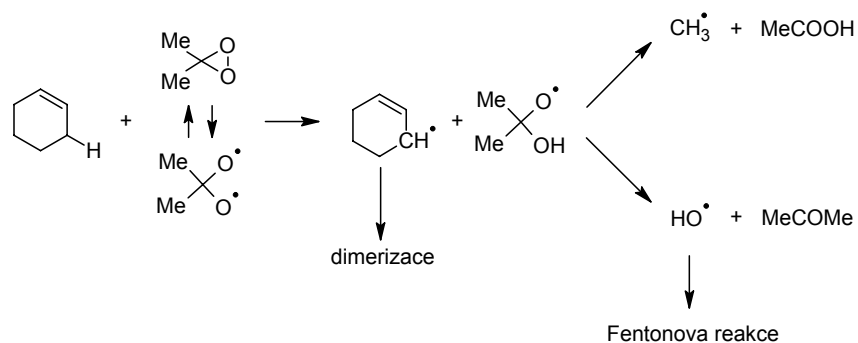
3.1. Chemie dioxiranů

Dioxirany jsou dobře zmapovanými oxidanty. Jsou schopny reagovat jako selektivní přenašeče kyslíku^{6,7} nebo jako jednoelektronové oxidanty⁷. Bylo zjištěno, že ionty přechodných kovů vyvolávají radikálový rozklad dioxiranů a přenos kyslíku na organický substrát, jakým je např. cyklohexen¹⁵, prakticky vůbec neprobíhá. Ale v případě metaloporfyrinů vznikají reakcí s dioxiranem oxenoidní formy Fe(IV,V) , Mn(IV) a Cr(IV) . Jednou z nejdůležitějších chemických a biologických reakcí dioxiranů je jejich schopnost selektivní inserce atomárního kyslíku do neaktivované C-H vazby alkanů (reakce 4).

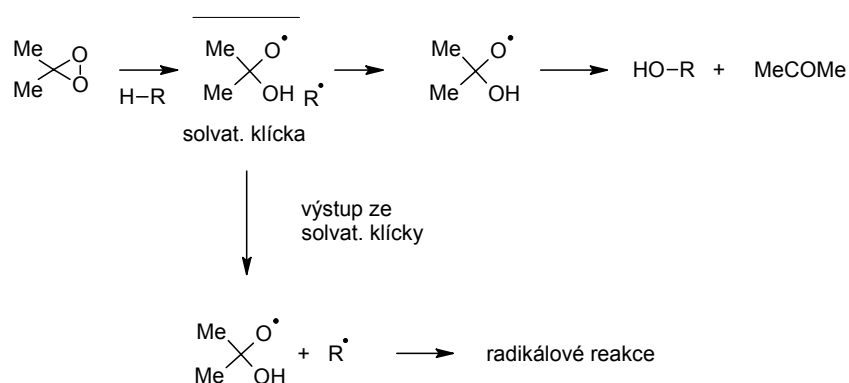
Původní hypotéza Curciho a Adama¹⁶, že jde o součinný proces, byla zpochybněna později Miniscim¹⁷, který předpokládá postupný radikálový mechanismus. Rovněž teoretické výpočty reakce dioxiranů s alkanem podporují spíše vznik radikálových párů v průběhu reakce (Minisciho mechanismus)¹⁸. V reakci cyklohexenu s dimethyldioxiranem byl vznik mnohých radikálových intermediátů a jejich finálních produktů skutečně pozorováno.



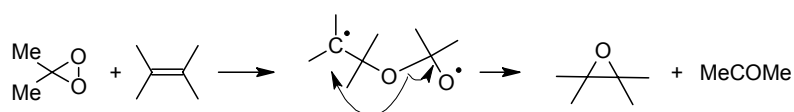
Reakce 4



Reakce 5



Reakce 6



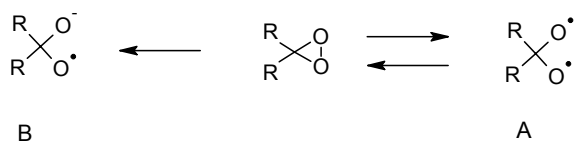
Reakce 7

ván¹⁵. Autoři navíc předpokládají ještě homolytické štěpení některých intermediátů na nové radikály, jako jsou např. HO[•] a [•]CH₃ radikály. Byla pozorována rovněž účast hydroxylových radikálů v reakcích podobných reakci Fentonově¹⁵ (reakce 5).

Pro reakce peroxidů a alkylchloranů s alkeny, alkiny a s elektronově bohatými substráty, jako jsou např. aminy, vyvinul Walling koncept tzv. molekulami indukované homolýzy^{19,20}. Molekulou indukovaná homolýza dimethyldioxiranu (DMD) alkanů, etherů, alkoholů a aldehydů mechanismem abstrakce vodíku z relativně slabých vazeb C-H se považuje za příčinu oxidace této skupiny sloučenin. Oxidace se uskuteční vzájemnou interakcí radikálových párů v solvatační kličce, přičemž se několik radikálů z této kličky uvolní a iniciuje radikálové řetězové reakce zahrnující dimethyldioxiran (reakce 6).

Předpokládá se, že indukovaná homolýza by se mohla uplatňovat i v případě epoxidace alkenů. Všechny získané výsledky nepochybně svědčí o účasti radikálů při oxidaci alkanů pomocí DMD¹⁷.

V případě peroxidické vazby v DMD (~ 42 kJ mol⁻¹) může probíhat indukovaná homolýza podstatně snadněji než v případě jiných peroxidů, t.j. s exotermickým rozdí-



Reakce 8

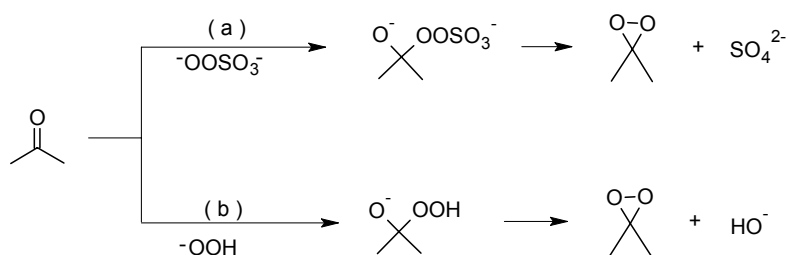
lem nejméně 84 kJ mol⁻¹. Proto se i v případě epoxidace alkenů s DMD předpokládá uplatnění indukované homolýzy vyjádřené následující reakcí (reakce 7).

V případě směsi alkanů, alkenů, etherů, alkoholů a aldehydů bude proces indukované homolýzy extrémně lehce probíhat s alkeny. Příčinou je přítomnost slabé vazby π a snadná elektronová dostupnost¹⁷.

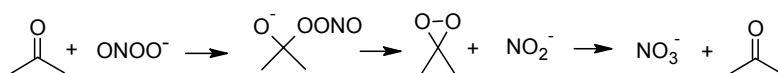
Dioxirany a jejich acyklické isomery karbonyloxidy hrají důležitou roli v mnohých oxidačních procesech. Dioxirany jsou stabilnější než karbonyloxidy. Proto je možné mnohé dioxirany a jejich substituované deriváty syntetizovat a studovat jejich reakce a reakční mechanismy⁶. Předpokládá se, že disubstituované dioxirany, jako je např. synteticky nejvíce využívaný dimethyldioxiran, reagují v jejich otevřené biradikálové formě (A) anebo v případě jednoelektronových oxidačních reakcí tvoří formu otevřeného radikálového anionu (B)⁷ (reakce 8).

Oba isomery, karbonyloxidy i dioxirany, vznikají jako produkty rozkladu primárně vznikajícího ozonidu po reakci alkenů s ozonem. Nicméně se mohou taktéž tvořit některými jinými reakcemi, jako je např. reakce singletového kyslíku (¹O₂) s diazosloučeninami, případně v reakcích alkylových radikálů s ozonem nebo v reakcích karbonylových sloučenin s atomárním kyslíkem. Dioxirany mohou být rovněž připraveny reakcí ketonu s peroxodisíranem draselným (cesta a)⁶ a předpokládají se rovněž jako intermediáty v Baeyerově-Villigerově reakci (cesta b)²¹ (reakce 9).

Zajímavým bylo rovněž zjištění, že peroxydisitan (ONOO⁻) reaguje s ketony podobným způsobem. Největší význam má tato reakce v biologii a v životním prostředí. Ve finálním stupni reakce vznikající dioxirany oxidují



Reakce 9



Reakce 10

NO_2^- na NO_3^- a tímto způsobem se potom regeneruje výchozí keton²² (reakce 10). Reakci můžeme chápat jako katalytický cyklus.

Vznik dioxiranů v reakcích ozonu s alkeny nebo cykloalkeny (např. terpeny) má značný význam pro chemii znečištěného vnějšího nebo vnitřního ovzduší polyaromatickými uhlovodíky (PAH)^{23,24}. Ve vzduchu vznášející se aerosolové částice složené převážně z PAH anebo PAH obsahující, podléhají různým oxidačním reakcím. Rovněž dioxirany, jako obecná součást znečištěného ovzduší, přispívají k těmto oxidačním reakcím^{23,24} a tím také k prokarcinogenní aktivaci PAH, která je vyvolána právě jejich oxidací^{25,26}.

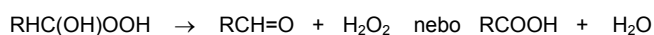
3.2. Chemie Criegeeho intermediátů

Vznik hydroxylových radikálů, H_2O_2 , organických kyselin a aldehydů reakcemi ozonu s alkeny v plynné fázi je v hlavní příčinou zvýšené pozornosti, která je v současnosti věnována této chemii. Hydroxylový radikál a H_2O_2 patří k nejdůležitějším oxidantům atmosféry. Současná pozornost je proto zaměřena především na vznik, přeměny a reakce Criegeeho intermediátu, kterými se v atmosféře uvedené oxidanty tvoří. Důležitou je hlavně

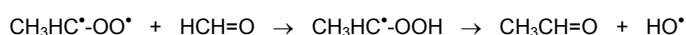
reakce Criegeeho intermediátu s vodou, kdy vznikající α -hydroxyhydroperoxy [R-CH(OH)OOH], poskytují v závislosti od charakteru substituentu R různé výsledné produkty²⁷ (reakce 11).

Criegeeho intermediát tak přispívá k oxidační kapacitě vnějšího i vnitřního ovzduší. Jeho oxidační schopnosti můžeme ilustrovat reakcemi oxidace SO_2 na SO_3 , NO na NO_2 , NO_2 na NO_3 a CO na CO_2 . Criegeho intermediát reaguje rovněž s aldehydy za vzniku hydroxylových radikálů⁴ (reakce 12).

Produkce hydroxylových radikálů v reakcích alkenů s O_3 silně závisí od struktury reagujícího alkeny a výtěžky těchto reakcí se pohybují v rozmezí 7 až 100 % (cit.^{28,29}). Například ve vnitřním ovzduší se reakcí ozonu (s výchozí koncentrací $c = 39,3 \mu\text{g m}^{-3}$) s některými alkeny nacházejícími se ve vnitřním ovzduší vyprodukují hydroxylové radikály s koncentrací $1,7 \cdot 10^5 \text{ HO}^\bullet$ radikálů v 1 cm^3 . To je sice trochu méně, než je typická koncentrace radikálů HO^\bullet ve vnějším ovzduší v pravé poledne ($5 \cdot 10^6 \text{ HO}^\bullet$ radikálů v 1 cm^3), ale tyto hydroxylové radikály ($1,7 \cdot 10^5 \text{ HO}^\bullet$ v 1 cm^3) budou oxidovat nasycené organické sloučeniny 2 až 5× rychleji než samotný ozon s koncentrací $c = 39,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (cit.^{30,31}).



Reakce 11



Reakce 12

Zajímavé bylo zjištění, že ozonolýza tetramethylethenu v přítomnosti tetrakynoethenu (TKE) nevedla k vzniku peroxidického produktu³². Místo něho se obdržel aceton a tetrakynoethylenoxid prakticky v kvantitativním výtěžku. Protože TKE nereaguje s ozonem za uvedených podmínek, výsledek reakce byl vysvětlen následujícím způsobem: jeden z peroxidických intermediátů vznikající ozonolýzou tetramethylethenu má schopnost efektivně epoxidovat tetrakynoethen.

V jiné práci³³ byl studován rozklad ozonidu vytvořeného z *trans-diterc*-butylethenu. Studie se uskutečnila bez přítomnosti ozonu v reakci. Tento neobyčejně stabilní 1,2,3-trioxolan se normálně štěpí při $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ na *terc*-butylkarbonyloxid (A). Ale v čistém cyklohexenu vznikaly pouze stopy oxiranu. Na rozdíl od cyklohexenu byl tetrakynoethen karbonyloxidem (A) účinně epoxidován s 60 % výtěžkem. Vysvětlení tohoto výsledku spočívá v tom, že Criegeeho intermediáty (v tomto případě karbonyloxidy) jsou vůči alkenům nukleofilní, kyslík přenášející činidla. Rovněž teoretická studie potvrdila, že přenos O může být popsán jako $\text{S}_{\text{N}}2$ atak alkenů na konečný kyslík karbonyloxidu³⁴. V případě elektronově chudých alkenů je významnější interakce HOMO karbonyloxidu s LUMO alkenů, zatímco v případě elektronově bohatých alkenů π HOMO alkenů může zase silně interagovat s nízkoležícím antivazbovým O-O σ^* orbitalem karbonyloxidu³⁴. Takovým způsobem oba druhy interakcí mohou usnadňovat epoxidaci a současně tímto způsobem můžeme vysvětlit, proč se elektronově bohaté i chudobné alkeny snadno epoxidují.

Je rovněž známo, že karbonyloxid ve všeobecnosti reaguje rychleji se sulfoxidy než se sulfidy. Tento fakt znovu vede k závěru, že je opět musíme i v tomto případě charakterizovat jako nukleofilní činidla³⁵.

4. Závěr

V uvedeném článku je diskutován nedávný pokrok, který byl dosažen při pochopení chemie a reakčních mechanismů ozonolýzy alkenů v plynné a kapalné fázi. Výsledky těchto reakcí byly navzájem porovnány z hlediska možnosti vzniku různých forem Criegeeho intermediátů a jak bylo ukázáno, důležitou úlohu jako Criegeeho intermediát může hrát vysoko reaktivní dioxiran. To je v souladu s faktem, že nejjednodušší dioxiran byl identifikován jako přechodný produkt právě v reakci ozonu s alkenem uskutečněné v plynné fázi za nízké teploty⁵. Současně poznání ukázalo, že v rámci konečné reakční stechiometrie musíme rovněž počítat se vznikem hydroxylového radikálu a jeho reakcemi³⁰. Cílem tohoto článku byla rovněž snaha přispět k objasnění některých problémů spojených s chemií Criegeeho intermediátů. Dá se téměř s jistotou očekávat, že výzkum této oblasti přinese v blízké budoucnosti další odpovědi i na drobné otázky dotýkající se některých mechanistických detailů a že se rovněž dále prohloubí poznatky o toxických účincích ozonu v biologických systémech^{36–38}. Výzkum účinků ozonu

v biosystémech je zvláště důležitý právě dnes, kdy dochází k zvýšené expozici ze znečištěného vnějšího i vnitřního ovzduší touto látkou a taktéž proto, že se zjistilo, že samotný ozon je produkován přímo v živých organismech^{39,40} jako další reaktivní kyslíkový intermediát (ROS). V rámci chemie ozonu se v souvislosti s tímto faktem začíná rovněž rozvíjet chemie a biochemie nedávno objevených nových produktů a intermediátů, jako jsou HOOOH a ROOH, HOOO⁻ a HOOO[•] radikál, a to jak v biologii⁴¹, tak i v ovzduší⁴². K získání informací o těchto experimentálně často nedostupných intermediátech slouží i kvantově-chemické výpočty⁴³. Otevřenou zatím zůstává otázka, v jaké míře přispívá chemie Criegeeho intermediátů k produkci ROS v biologických systémech^{36,44}.

LITERATURA

1. Criegee R., Werner G.: Justus Liebigs Ann. Chem. 564, 9 (1949).
2. Criegee R.: Rec. Chem. Prog. 18, 111 (1957).
3. Atkinson R., Carter W. P. L.: Chem. Rev. 84, 437 (1984).
4. Horie O., Moortgat G. K.: Acc. Chem. Res. 31, 387 (1998).
5. Suenram R. D., Lovas F. J.: J. Am. Chem. Soc. 100, 5117 (1978).
6. Murray R. W.: Chem. Rev. 89, 1187 (1989).
7. Adam W., Curci R., Edwards J. O.: Acc. Chem. Res. 22, 205 (1989).
8. Bunnelle W. H.: Chem. Rev. 91, 335 (1991).
9. Hatakeyama S., Akimoto H.: Res. Chem. Interm. 20, 503 (1994).
10. Mihelcic D., Heitlinger M., Kley D., Müsgen P., Volz-Thomas A.: Chem. Phys. Lett. 301, 559 (1999).
11. Neeb P., Sauer F., Horie O., Moortgat G. K.: Atmos. Environ. 31, 1417 (1997).
12. Monod A., Chevallier E., Durand-Jolibois R., Doussin J. F., Picquet-Varrault B., Carlier P.: Atmos. Environ. 41, 2412 (2007).
13. Wolff S., Boddenberg A., Thamm J., Turner W. V., Gäb S.: Atmos. Environ. 31, 2965 (1997).
14. Hatakeyama S., Kobayashi H., Lin Y., Takagi H., Akimoto H.: J. Phys. Chem. 90, 4131 (1986).
15. Zareba M., Legięć M., Sanecka B., Sobczak J., Hojniak M., Wołowicz S.: J. Molec. Catal. A: Chem. 248, 144 (2006).
16. Adam W., Curci R., D'Accolti L., Dinoi A., Fusco C., Gasparini F., Kluge R., Paredes R., Schultz M., Smerz A. K., Veloza L. A., Weinkotz S., Winde R.: Chem. Eur. J. 3, 105 (1997).
17. Bravo A., Fontana F., Fronza G., Minisci F., Zhao L.: J. Org. Chem. 63, 254 (1998).
18. Freccero M., Gandolfi R., Sarzi-Amadè M., Rastelli A.: Tetrahedron Lett. 42, 2739 (2001).
19. Walling C., Chang Y. W.: J. Am. Chem. Soc. 76, 4878 (1954).
20. Walling C., Heaton L., Tanner D. D.: J. Am. Chem. Soc. 87, 1715 (1965).

21. Baeyer A., Villiger V.: *Chem. Ber.* **32**, 3625 (1899).
22. Yang D., Tang Y.-C., Chen J., Wang X.-C., Bartberger M. D., Houk K. N., Olson L.: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11976 (1999).
23. Wolkoff P., Nielsen G. D.: *Atmos. Environ.* **35**, 4407 (2001).
24. Weschler C. J.: *Indoor Air* **10**, 269 (2000).
25. Weschler C. J., Wells J. R., Poppendick D., Hubbard H., Pearce T. A.: *Environ. Health Perspect.* **114**, 442 (2006).
26. Carslaw N.: *Atmos. Environ.* **41**, 1164 (2007).
27. Sauer F., Schäfer C., Neeb P., Horie O., Moortgat G. K.: *Atmos. Environ.* **33**, 229 (1999).
28. Paulson S. E., Chung M. Y., Hasson A. S.: *J. Phys. Chem. A* **103**, 8125 (1999).
29. Kroll J. H., Sahay S. R., Anderson J. G., Demerjian K. L., Donahue N. M.: *J. Phys. Chem. A* **105**, 4446 (2001).
30. Harrison J. C., Ham J. E., Wells J. R.: *Atmos. Environ.* **41**, 4482 (2007).
31. Weschler C. J., Shields H. C.: *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3250 (1996).
32. Criegee R., Günther P.: *Chem. Ber.* **96**, 1564 (1963).
33. Pryor W. A., Govindan C. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7681 (1981).
34. Cremer D., Bock C. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3375 (1986).
35. Adam W., Haas W., Sieker G.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5020 (1984).
36. Pryor W. A., Squadrito G. L., Friedman M.: *Free Radic. Biol. Med.* **19**, 935 (1995).
37. Pryor W. A., Houk K. N., Foote C. S., Fukuto J. M., Ignarro L. J., Squadrito G. L., Davies K. J. A.: *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* **291**, R491 (2006).
38. Bocci V. A.: *Arch. Med. Res.* **38**, 265 (2007).
39. Nieva J., Kerwin L., Wentworth A. D., Lerner R. A., Wentworth P., Jr.: *Immunol. Lett.* **103**, 33 (2006).
40. Nieva J., Wentworth P., Jr.: *Trends Biochem. Sci.* **29**, 274 (2004).
41. Plesničar B., Cerkovnik J., Tuttle T., Kraka T., Cremer D.: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11260 (2002).
42. Cacace F., Cipollini R., de Petris G., Troiani A.: *Int. J. Mass Spectrom.* **228**, 717 (2003).
43. Nguyen M. T., Nguyen T. L., Ngan V. T., Nguyen H. M. T.: *Chem. Phys. Lett.* **448**, 183 (2007).
44. Fialkow L., Wang Y., Downey G. P.: *Free Radical Biol. Med.* **42**, 153 (2007).

J. Prousek (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Slovak Republic*): **Chemistry of Criegee Intermediates**

Recent progress in our understanding of the chemistry and mechanisms of both gas- and liquid-phase ozonolysis from the viewpoint of the Criegee intermediates is discussed. It has been emphasized that the highly reactive dioxirane can play the important role of a Criegee intermediate. It is summarized to what extent the gas-phase ozonolysis competes with the liquid-phase phenomena. The formation of hydroxyl radicals during the ozonolysis and their influence on the stoichiometry of reactions is also discussed. Biological consequences of their chemistry are briefly mentioned.