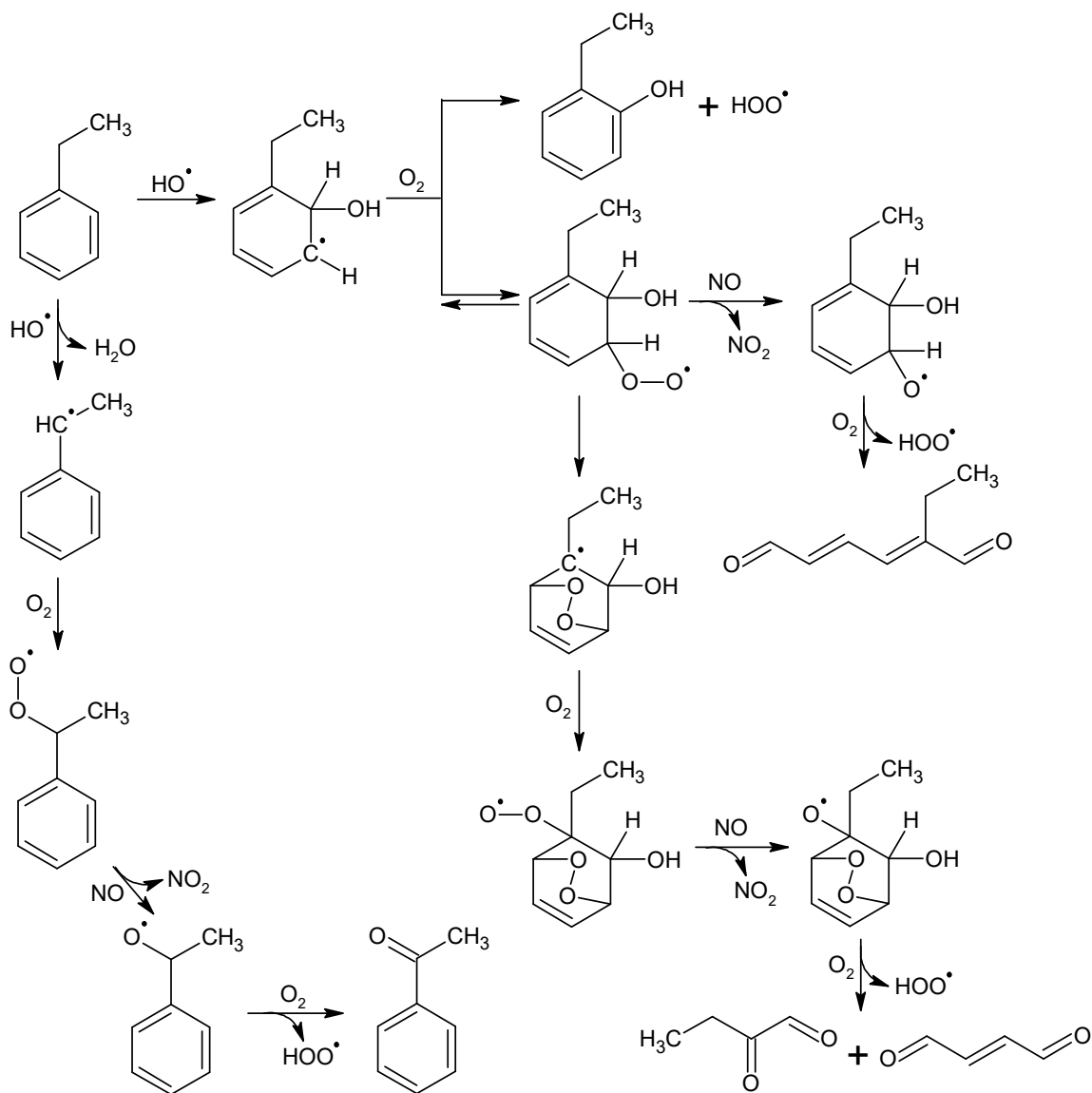


## Atmosférické reakcie etylbenzénu (Atmospheric reactions of ethylbenzene)



Etylbenzén spolu s benzénom, toluénom, o-, m- a p-xylénmi a styrénom predstavuje z pomedzi aromatických uhlíkov, najpočetnejšiu skupinu prchavých organických látok (VOCs). Tieto látky sú uvoľňované pri rôznych procesoch. Do ovzdušia sa dostávajú napríklad aj pri spracovaní ropných produktov, najmä tzv. BTEX frakcie (od Benzén, Toluén, Etylbenzén, Xylén). Ich koncentrácie v ovzduší sa podľa ročného obdobia pohybujú od desiatín až po jednotky  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

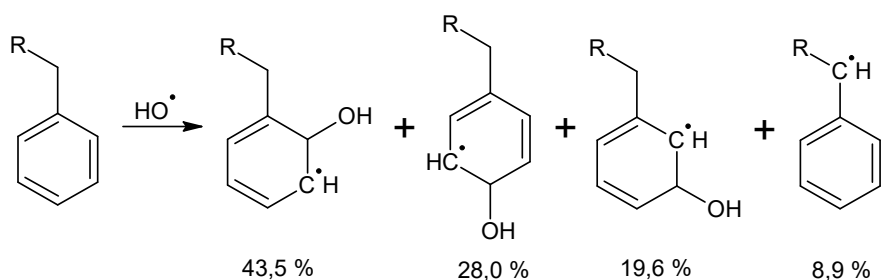
Na príklade oxidačnej degradácie etylbenzénu sa dajú deklarovať procesy prebiehajúce pri degradácii benzénu, toluénu a xylénov. Pri benzéne je možná len adícia hydroxylového radikálu ( $\text{HO}\cdot$ ) na aromatický kruh. Tá prebieha prednostne aj pri alkylsubstituovaných benzénoch. Po adícii  $\text{HO}\cdot$  radikálu na aromatický kruh dochádza k reakcii s kyslíkom. Ten buď štiepi väzbu C–H za vzniku hydroperoxylového radikálu a 2-alkylfenolu, alebo dochádza k jeho adícii. Ďalším krokom je buď reakcia

s oxidom dusnatým za vzniku odpovedajúceho radikálu, ktorý sa rozpadá po reakcii s kyslíkom na dialdehyd a hydroperoxylový radikál, alebo dochádza k zacykleniu podľa Atkinsonovho mechanizmu. Toto zacyklenie vedie k vytvoreniu bicyklozlučieniny, kedy vytvorí kyslík nový šesťčlánkový kruh z polohy 3 na polohu 6. Toto spôsobí rozštiepenie  $\pi$ -väzby a vytvorí sa nové radikálové centrum na uhlíku v pozícii 1. Na tento sa podobne ako v predchádzajúcom prípade môže naviazať kyslík. Vzniknutý peroxylový radikál reaguje s oxidom dusnatým za vzniku alkoxylového radikálu. Ten sa v prípade etylbenzenu stabilizuje rozpadom celého cyklu, kedy v asistencii s molekulou kyslíka vzniká etylglyoxál, (2E)-but-2-éndiál a hydroperoxylový radikál.

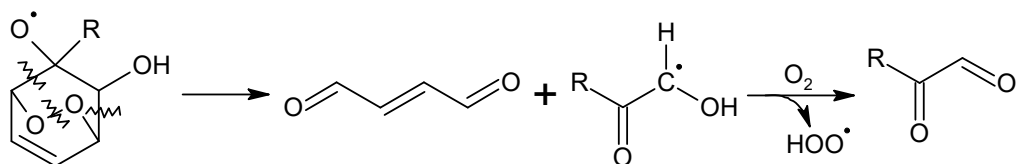
Okrem reakcie  $\text{HO}^\bullet$  radikálu s aromatickým kruhom môže prebiehať aj reakcia s postranným reťazcom. Tu dochádza k abstrakcii vodíka v blízkosti aromatického jadra, nakoľko vzniká najstabilnejší radikál. Ten po reakcii s kyslíkom a oxidom dusnatým poskytuje fenyletoxylový radikál. Konečne po reakcii s ďalšou molekulou kyslíka vzniká fenylmetylketón.

*Poznámka:*

*Pomer vzniknutých reakčných produktov alkylsubstituovaných benzénov s  $\text{HO}^\bullet$  radikálom.*



*Atkinsonov mechanizmus prebieha nasledovne:*



*Dôležitou poznámkou je, že všetky vzniknuté karbonylové zlúčeniny sú fotochemicky aktívne. V ďalšom kroku sa teda môžu uskutočniť aj fotochemické reakcie, ktoré vzniknuté karbonylové zlúčeniny postupne transformujú na oxid uhličitý a vodu.*

---

Atkinson R., Arey J.: *Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. Chem Rev, 103, 2003, s. 4605-4638.*

Gligorovski S., Strekowski R., Barbati S., Vione D.: *Environmental implications of hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\bullet$ ). Chem Rev, 115, 2015, s. 13051-13092.*