

Związki chloroorganiczne mają zastosowanie w wielu dziedzinach i są szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym. Chloropochodne alkanów wytwarzane są między innymi przez algi morskie [1, 2]. Związki, takie jak PCB i DDT – wykryto nawet w rybach pochodzących z jezior położonych w szwajcarskich Alpach na wysokości od 2062 do 2637 m n.p.m [3].

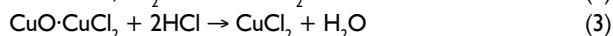
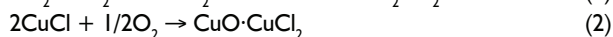
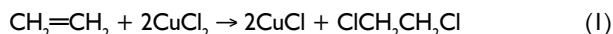
Oksychlorowanie polega na wykorzystaniu prekursorów reaktywnych form tlenu i anionu chlorkowego [4]. Stosując tę metodę można zagospodarować powstające w wielu technologiach chlorowodor [4]. O tym, jak jest to ważne, świadczyć może fakt, iż w USA otrzymywanie chlorowodoru z pierwiastków stanowi mniej niż 10% całkowitej produkcji tego surowca [5].

Oksychlorowanie związków organicznych jest procesem występującym również w środowisku naturalnym. Jako przykład można podać przemiany zachodzące na torfowiskach, w wyniku których powstają między innymi chloropochodne dioksyny i furanu [6]. Katalizatorami zachodzących w tym przypadku są enzymy nazywane haloperoksydazami [6]. Występują one między innymi w grzybach i w bakteriach [7]. Obecność haloperoksydaz w glebie powoduje wprowadzanie do substancji humusowych izotopu chloru o liczbie masowej 36 [7]. W zależności od reagentów i rodzaju haloperoksydazy, czynnikiem chlorującym mogą być jony Cl^+ , Cl^- , ClO^- oraz rodnik Cl^* [2, 8]. Enzym myeloperoksydaza odpowiedzialny jest za zwalczanie infekcji poprzez wytwarzanie kwasu chlorowego(I) [7]. Związek ten jest tysiąc razy bardziej aktywny w zwalczaniu niektórych szczepów bakterii niż H_2O_2 [7]. Organizmy morskie z kolei wykorzystują duże stężenie jonu Cl^- w wodach słonych dla otrzymywania związków chloroorganicznych potrzebnych do obrony przed drobnoustrojami [9]. Wiele spośród tych substancji ma zastosowanie jako leki antywirusowe i antybakteryjne [9].

W ostatnich latach trwały intensywne badania nad katalizatorami o podobnej do haloperoksydazy aktywności [10]. Prowadzone były w tym celu między innymi badania nad związkami telluroorganicznymi [10]. Interesującym przykładem katalizatorów oksychlorowania związków aromatycznych są również ftalocyjaniny miedzi, żelaza i kobaltu osadzone na zeolitach [11]. Jak dowiodły badania, ftalocyjaniny zawierające podstawniki, takie jak $-Cl$ i $-NO_2$, okazały się bardziej aktywne od niepodstawionych [11].

W oksychlorowaniu związków organicznych ma zastosowanie również kataliza przeniesienia międzyfazowego [12]. Przykładowo, benzen można bardzo efektywnie oksychlorować układem H_2O_2/HCl w obecności czwartorzędowej soli amoniowej [12].

Oksychlorowanie jest prawdopodobnie najczęściej kojarzone z produkcją chlorku winylu. W Polsce technologię tę wykorzystują zakłady ANWIL SA we Włocławku. Kolejne etapy procesu przedstawiają reakcje (1÷3) [13]:



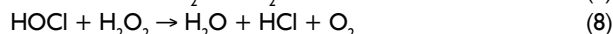
Katalizatorem w procesie oksychlorowania jest chlorek miedzi(II) osadzony na nośniku [13]. Oksychlorowanie etylenu prowadzone jest w przedziale temperatur od 170 do 400°C [13]. Do innych zastosowań

oksyschlorowania z użyciem chlorku miedzi(II) można zaliczyć metody otrzymywania fosgeny [14], chlorku allilu [15] i chlorobenzenu [16].

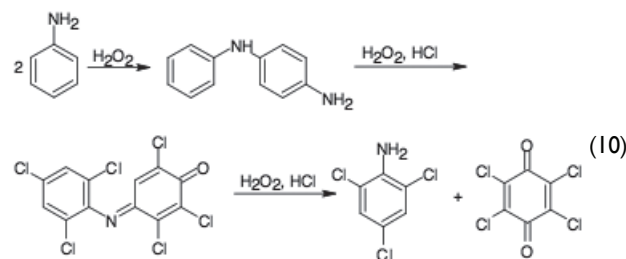
Jak już wspomniano, źródłem reaktywnych form tlenu w procesie oksychlorowania może być nadtlenek wodoru. Istnieje kilka hipotetycznych mechanizmów i modeli kinetycznych, które zaproponowano w celu opisanie przemian zachodzących w układzie HCl/H_2O_2 [4]. Skudaev i współpracownicy badali reakcję utleniania kwasu solnego za pomocą nadtlenu wodoru [17]. W badaniach tych wykorzystano 30% roztwór nadtlenu wodoru [17]. Reakcja była prowadzona w przedziale od 25 do 75°C [17]. Na podstawie ilości wydzielonego chloru i tlenu podczas reakcji wyznaczono następujące równanie kinetyczne (4) [17]:

$$v = 4,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c_e^{1,1} c_2^{2,3} \quad (4)$$

W równaniu (4) v oznacza szybkość wydzielania się tlenu z mieszaniny reakcyjnej, E oznacza energię aktywacji (100 kJ/mol¹), c_2 , stężenie nadtlenu wodoru [17]. Parametr c_e jest różnicą pomiędzy stężeniem kwasu solnego, a pewną wartością progową stężenia HCl , powyżej której następuje wydzielanie chloru z mieszaniny reakcyjnej [17]. Jak stwierdzono na podstawie badań, wartość c_e wynosi 5,2 mol/dm³ [17]. Zdaniem autorów postać równania kinetycznego oraz istnienie progowej wartości stężenia HCl potwierdza słuszność mechanizmu (5÷9) [17].



Interesującą kwestią są przemiany amin aromatycznych w środowisku jonów chlorkowych i nadtlenu wodoru. Anilina prawdopodobnie ulega oksychlorowaniu, zgodnie ze schematem (10) [4]:



Jeśli stosunek stężeń mieszaniny oksychlorującej $[H^+]:[Cl^-]:[H_2O_2]$ zawarty jest w granicach od (1:1:1) do (1:1:2), to w produkcie finalnym uzyskuje się niemal identyczne ilości 2,4,6-trichloroaniliny i 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzochinonu oraz niewielkie ilości: 2-chloroaniliny, 4-chloroaniliny i różnych produktów utleniania [4]. Z kolei, w przypadku, gdy nadmiar kwasu chlorowodorowego w stosunku do nadtlenu wodoru jest co najmniej siedmiokrotny, wówczas w wyniku reakcji otrzymuje się głównie 2,4,6-trichloroanilinę [4].

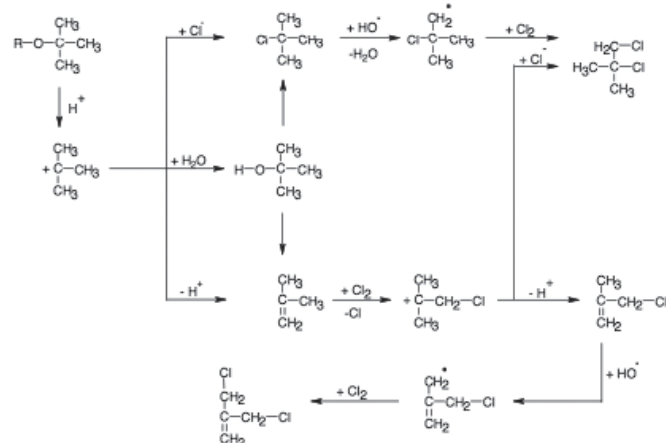
Związki aromatyczne zawierające podstawniki elektronodonorowe, takie jak grupy OH i NH_2 , reagują gwałtownie z mieszaninami oksychlorującymi [18]. W przypadku alkilowych pochodnych aniliny, produktami reakcji są chinony [18]. Można tego uniknąć *N*-acylując aminy aromatycz-

ne [18]. Prowadzone były badania nad oksychlorowaniem acetanilidów z wykorzystaniem różnych kwasów i chlorków metali [4]. Najwyższe wydajności oraz stopień konwersji otrzymano stosując chlorki litu, sodu, potasu i glinu [4]. W przypadku stosowania chlorków kobaltu(II), manganu(II), niklu(II), miedzi(II) oraz żelaza(III) wykryto obecność smolistych produktów utleniania, których ilość wzrasta ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu [4]. Najlepsze wydajności i stopnie konwersji uzyskiwano wykorzystując HClO_4 i H_2SO_4 [4]. Przebadano również wpływ podstawników na reakcje chlorowania acetanilidów za pomocą NaCl , H_2O_2 i HNO_3 (29) [4]. Wydajność chloroproduktów oraz stopień konwersji zależą od rodzaju i położenia podstawników [4]. Acetanilidy zawierające podstawniki elektroakceptorowe, takie jak $-\text{NO}_2$, ulegają chlorowaniu z wyższą wydajnością niż acetanilidy zawierające podstawniki elektronodonorowe $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ [4].

W reakcjach *p*-nitroaniliny z mieszaninami oksychlorującymi uzyskiwano różne wydajności, w zależności od tego, jakiego chlorku i kwasu użyto w eksperymencie [4]. Oksychlorując układem $\text{MCl}_x/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (gdzie $\text{M}^{x+} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) uzyskano wydajności, które zmieniały się w szeregu [4]: $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{AlCl}_3 > \text{KCl} > \text{CaCl}_2 \approx \text{MnCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{CuCl}_2 \approx \text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_2$. W przypadku, gdy mieszanina oksychlorująca składała się z chlorku metalu, kwasu siarkowego i nadtlenu wodoru, mamy do czynienia z innym szeregiem [4]: $\text{LiCl} > \text{CoCl}_2 > \text{AlCl}_3 \approx \text{NaCl} > \text{MnCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{CuCl}_2 \approx \text{KCl} > \text{NiCl}_2 \approx \text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_2$. Oksychlorując *p*-nitroanilinę układem $\text{HCl}/\text{NaCl}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ stwierdzono, iż wzrost stężenia jonów hydroniowych powoduje zwiększenie wydajności procesu [19]. Jak wiadomo, amoniowy atom azotu kieruje atak elektrofilowy w pozycję *meta* [19]. Nie stwierdzono jednak powstawania produktu zgodnego z mechanizmem podstawienia elektrofilowego [19].

Badania nad oksychlorowaniem kwasu sulfanilowego wykazały, że oprócz chloropochodnych kwasu sulfanilowego otrzymywano również 2,4,6-trichloroanilinę i 2,4-dichloroanilinę oraz 4-chloroanilinę [4]. Proces ten najlepiej prowadzić w przedziale temperatur od 15 do 50°C, przy wielokrotnym nadmiarze mieszaniny oksychlorującej [4].

Podjęmowano próby ustalenia mechanizmów oksychlorowania metodami obliczeniowymi [20]. Interesującym przykładem są badania nad przemianami zachodzącymi w układach zawierających mieszaniny oksychlorujące i etery *tert*-butylowe [20]. Zaproponowano następującą ścieżkę reakcji (rys. 1) [20]:



Rys. 1. Ścieżki reakcji eterów *tert*-butylowych

Jak wykazały obliczenia, obie rodnikowe i jonowe ścieżki reakcji są termodynamicznie możliwe. Rodnikowy mechanizm jest jednak bardziej prawdopodobny [20].

Badania nad procesem oksychlorowania dotyczyły różnych grup związków. Na pewno największą korzyścią płynącą ze stosowania wymienionych w artykule metod, jest zagospodarowanie odpadowego chlorowodoru i wyeliminowanie szkodliwego chloru. Nie do końca jasny mechanizm niektórych omawianych procesów stanowi ciekawe wyzwanie do podjęcia nowych badań.

Literatura

- Gribble G.W.: *The diversity of naturally produced organohalogenes*. Chemosphere 2003, **52**, 2, 289.
- Huber S.G., Kotte K., Schöler H.F., Williams J.: *Natural abiotic formation of trihalomethanes in soil: results from laboratory studies and field samples*. Environ. Sci. Technol. 2009, **43**, 13, 4934.
- Schmid P., Kohler M., Gujer E., Zennegg M., Lanfranchi M.: *Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland*. Chemosphere 2007, **67**, 9, S16.
- Gaca J., Żak S.: *Nadtlenek wodoru i chlorki Przykłady i aspekty teoretyczne*. Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy 2004, **5**.
- Kirk R., Othmer D.: *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons 1991, **13**, 437.
- Silk P., Lonergan G.C., Arsenault T.L., Boyle C.D.: *Evidence of natural organochlorine formation in peat bogs*. Chemosphere 1997, **35**, 12, 2865.
- Gribble G.W.: *Naturally occurring organohalogen compounds - A comprehensive update*. Springer 2010, **349**.
- Blasiak L.C., Drennan C.L.: *Structural perspective on enzymatic halogenations*. Acc. Chem. Res 2009, **42**, 1, 147.
- Butler A., Walker J.V.: *Marine haloperoxidases*. Chem. Rev. 1998, **93**, 5, 1937.
- Higgs D.E., Nelen M.I., Detty M.R.: *Iodination of organic substrates with halide salts and H₂O₂ Using an organotelluride catalyst*. Org. Lett. 2001, **3**, 3, 349.
- Raja R., Ratnasamy P.: *Oxyhalogenation of aromatics over copper phthalocyanines encapsulated in zeolites*. J. Catal. 1997, **170**, 2, 244.
- Starks C.M., Liotta C.L., Halpern M.: *Phase-transfer catalysis: fundamentals, applications, and industrial Perspectives*. Chapman & Hall 1994, **532**.
- Prasad P.S.S., Prasad K.B.S., Ananth M.S.: *Parameter estimation in a fixed-bed reactor operating under unsteady state: oxychlorination of ethylene*. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, **40**, 23, 5487.
- Zhang T., Troll C., Rieger B., Kintrup J., Schlüter O.F.K., Weber R.: *Oxychlorination of CO to phosgene in a three-step reaction cycle and corresponding catalytic mechanism*. J. Catal. 2010, **270**, 1, 76.
- Miyake T., Hanaya M.: *Screening of metal chloride catalysts for oxychlorination of propene*. Appl. Catal. A: Gen. 1995, **121**, 1, L13.
- Morozovskii A.I., Solomonov A.B., Skudaev V.I.: *Process parameters of oxidative chlorination of benzene with the participation of nitrogen(IV) oxide*. Russ. J. Appl. Chem. 2004, **77**, 3, 435.
- Skudaev V.I., Solomonov A.B., Morozovskii A.I., Isakov N.A.: *Oxidation of hydrogen chloride with hydrogen peroxide in aqueous solution*. Russ. J. Appl. Chem. 2008, **81**, 1, 14.
- Jones C. W.: *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. Royal Society of Chemistry 1999, 156.
- Kowalska M., Gaca J.: *Chlorides as the potential agents contributing to formation of chloroorganic compounds in oxidation of amines*. Polish J. of Environ. Stud. 11, Supplement 1, 41.
- Cysewski P., Gackowska A., Gaca J.: *Experimental and theoretical studies on formation and degradation of chloroorganic compounds*. Chemosphere 2006, **63**, 1, 165.

Mgr inż. Maciej PRZYBYŁEK jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego (2010) i doktorantem w Katedrze Chemii i Ochrony Środowiska (UTP).

Prof. dr hab. Jerzy GACA jest absolwentem Wydziału Chemii UAM (1963). Doktorat w na Wydziale Chemii UMK (1976); habilitacja na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Lipsku (1990). Tytuł profesora uzyskał w 2007 r. W 2002 r. uhonorowany tytułem dr. h.c. Uniwersytetu Technologicznego w Jarosławlu (Rosja). W swoim dorobku ma wiele wyróżnień i nagród, w tym Nagród Ministra Szkolnictwa Wyższego oraz Marszałka Województwa. Jest autorem lub współautorem 22. rozdziałów w książkach i monografiach, 191. artykułów w prasie naukowo technicznej, 32. patentów, 83. opracowań dla przemysłu, 27. wdrożeń oraz 210. wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych. Obecnie zatrudniony jest na stanowisku profesora na Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy.