

VYUŽITÍ REDUKTIVNÍ DEHALOGENACE PRO JEDNODUCHÝ ROZKLAD AROMATICKÝCH CHLORDERIVÁTŮ S NÁSLEDNOU BIODEGRADACÍ VZNIKAJÍCÍCH PRODUKTŮ

APPLICATION OF REDUCTIVE DEHALOGENATION FOR SIMPLE DEGRADATION OF AROMATIC CHLORINATED COMPOUNDS TO THE CORRESPONDING DEHALOGENATION PRODUCTS WITH THEIR SUBSEQUENT BIODEGRADATION

Tomáš Weidlich¹, Petr Lacina²

¹*Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav Environmentálního a chemického inženýrství, Skupina chemických technologií, Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail: tomas.weidlich@upce.cz*

Chemical Technology Group, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic, e-mail: tomas.weidlich@upce.cz

²*GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Czech Republic, e-mail: lacina@geotest.cz*

Abstrakt:

V prezentaci budou shrnuty dosažené výsledky v oblasti rozkladu aromatických chlorderivátů při běžné teplotě a normálním tlaku s použitím reduktivní dehalogenace za vzniku příslušných aromatických sloučenin, které jsou obvykle výrazně méně toxické a biologicky odbouratelné. Pro studium procesů byly využívány techniky NMR a GC-MS. Biodegradabilita byla vyhodnocována na základě srovnání souhrnných parametrů CHSK_{Cr} a BSK_n.

Abstract:

The article describes experimental results obtained by the hydrodechlorination of halogenated aromatic compounds using reduction caused by Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution at room temperature and ambient pressure. The corresponding dechlorination products are less toxic and readily biodegradable. GC-MS and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy were used for this study. The biodegradability was determined using comparison of chemical oxygen demand and biological oxygen demand measurements.

Klíčová slova:

Dichlorbenzene; hexachlorbenzen; PCB; Al-Ni

Keywords:

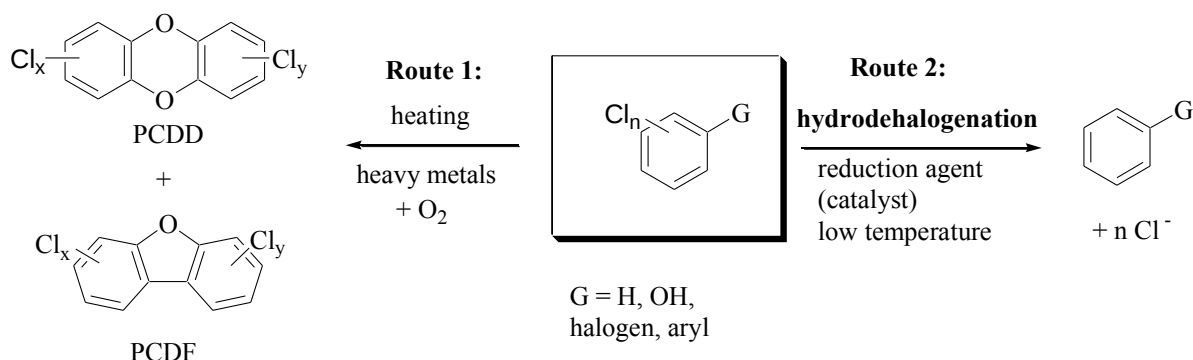
Dichlorobenzene; hexachlorobenzene; PCB; Al-Ni

Úvod

Halogenované aromatické sloučeniny (Ar-X) byly a jsou široce průmyslově využívány jako vysoce ceněná rozpouštědla v oblasti výroby organických chemických specialit (1,2-dichlorbenzen) a v téže odvětví organické technologie jako výchozí suroviny a intermediáty (halogenované aniliny, halogenované fenoly, halogenované aromatické sulfonové kyseliny) pro výrobu organických specialit jako jsou barviva a pigmenty, pesticidy (halogenované aniliny, halogenované fenylničoviny a halogenované fenoly) a halogenovaná léčiva (na aromatickém nebo heterocyklickém jádře halogenované karboxylové kyseliny).

Za určitých okolností mohou halogenované aromatické sloučeniny vznikat jako nežádoucí vedlejší produkty při chemických výrobcích, typickým příkladem je výroba tetrachlorethylenu, kdy během halogenační reakce dochází k tvorbě C-C vazeb za vzniku hexachlorbenzenu nebo použití dichlorbenzenu jako rozpouštědla, kdy dochází ke vzniku malého množství polychlorovaných bifenyly (PCB). Tyto zmiňované procesy jsou pak největšími zdroji kontaminace vod, případně půd (Howe et al.). Zvláště aromatické sloučeniny, které mají ve své struktuře vázan jeden nebo více halogenů, tvoří skupinu v životním prostředí velmi těžko odbouratelných (perzistentních) látek, které se do životního prostředí dostávají mimo jiné ve formě pevných odpadů, ale i ve vypouštěných komunálních a průmyslových vodách, i když tyto vody prošly biologickým procesem čištění (Howe et al.).

Nejběžnějším postupem odstraňování chemicky velmi stabilních chlorovaných aromatických sloučenin je jejich spalování ve spalovnách nebezpečného odpadu. Je však známo, že při spalování chlorovaných aromatických sloučenin dochází vždy ke vzniku určitého množství velmi toxických produktů, jakými jsou polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD/F), viz. Obr. 1.



Obr. 1: Přeměny chlorovaných aromatických sloučenin během oxidačních (Route 1) nebo redukčních (Route 2) přeměn.

Na druhou stranu existuje řada efektivních postupů pro kvantitativní hydrodehalogenaci některých aromatických halogenderivátů, pro reduktivní dechloraci lze např. použít některé neušlechtilé kovy (Maloney et al.), nebo sloučeniny neušlechtilých kovů v nízkém mocenství za katalýzy platinovými kovy či neušlechtilými kovy pokovenými platinovými kovy (Fang et al.), dále s pomocí tzv. transfer hydrogenace s použitím isopropylalkoholu (Ukisu et al.), polymethylhydrosiloxanu (Rahaim et al.) nebo solí kyseliny mravenčí (Atienza et al.) za katalýzy palladiem (Ukisu et al.), niklem (Wu et al.) nebo rhodiem (Atienza et al.). Katalyzátory na bázi platinových kovů se také uplatňují při dehalogenacích působením NaBH₄ (Lassova et al.). Je známo, že katalytickou hydrodehalogenaci lze provádět i působením katalytické hydrogenace vodíkem za tlaku (Murena et al.) a působením některých organokovových sloučenin (Fletcher et al.). Nedávno jsme popsali výsledky experimentů založených na působení levných kovových slitin na bázi hliníku a niklu nebo mědi aplikovatelných pro hladkou hydrodehalogenaci bromovaných fenolů (Weidlich et al., 2013) i halogenovaných anilinů v alkalickém vodném roztoku (Weidlich et al., 2009; Weidlich et al., 2010; Weidlich et al., 2011).

Prokázali jsme také, že pro dehalogenaci ve vodě málo rozpustných halogenovaných anilinů lze použít kombinaci směsi alkalického vodného roztoku s některými organickými rozpouštědly (Weidlich et al., 2011).

Metodika

Všechny reakce byly prováděny s použitím elektromagnetického míchadla s nasazeným Starfish nástavcem, který umožňuje provádět paralelně až pět reakcí najednou. Reakce byly prováděny za intenzivního míchání (500 ot.⁻¹) v 250 ml kulatých baňkách opatřených zábrusovou trubičkou naplněnou granulovaným aktivním uhlím pro eliminaci úniku par těkavých látek. Podrobnosti k prováděným reakcím jsou uvedeny u tabulek 1 a 2.

Výsledky

Proces dehalogenace v multifázovém systému organické rozpouštědlo/vodný NaOH/Al-Ni slitina byl testován s použitím ve vodě málo rozpustného 4-brom-2-chloranilinu s použitím různých s vodou neomezeně mísitelných (tetrahydrofuran (THF), ethanol (EtOH), methoxyethanol (MeOCH₂CH₂OH)) a s vodou omezeně mísitelných (*n*-butylalkohol (*n*-BuOH), butyl-acetát (BuOAc), diethyl ether (Et₂O), dimethoxymethan (methylal), diethoxymethan (ethylal)), dosažené konverze na anilin jsou uvedeny v Tabulce 1.

Pro testování dehalogenace dalších ve vodě málo rozpustných halogenovaných aromatických sloučenin byl používán methylal, který je průmyslově používán jako málo toxická, biologicky dobře odbouratelná náhrada dichlormethanu. Výsledky dehalogenace s jeho použitím uvádí Tabulka 2.

Tab. 1: Průběh dehalogenace 4-brom-2-chloranilinu (1mmol) rozpuštěného v organickém rozpouštědle s Al-Ni (0,54 g) ve vodném NaOH (30 ml 1M NaOH + 20 ml H₂O), doba reakce 17h za intenzivního míchání, lab.teploty)

Exp.:	Použité rozpouštědlo (mL)	Konverze na anilin
1	THF (50)	77,2 %
2	EtOH (50)	100 %
3	MeOCH ₂ CH ₂ OH (50)	83,3 %
4	<i>n</i> -BuOH (20)	směs produktů
5	BuOAc (20)	0 %
6	Et ₂ O (20)	31,6 %
7	Methanol (50)	100 %
8	methylal (20)	100 %
9	ethylal (20)	100 %

Tab. 2. Redukce polyhalogenovaných anilinů a jejich derivátů (**G-NH-Ar-X_n**) v systému dimethoxymethan-vodný NaOH, po 17 hodinách za lab. teploty a intenzivního míchání¹⁰⁶

Exp.:	G-NH-Ar-X _n (mmol)	Násada ^d NaOH (g)	Násada Al-Ni (mmol Al)	Konverze na anilin (či jiný produkt)
1	2,6-dichloranilin (1)	1,2	0,54 g (10)	100 %
6 ^a	2,4,5-trichloranilin (1)	2,0	0,81 g (15)	100 %
7 ^a	3,5-dichloranilin (1)	1,2	0,54 g (10)	100 %
8 ^a	2,3-dichloranilin (1)	1,2	0,54 g (10)	100 %
9 ^a	3-bromdifenylamin (1)	0,8	0,27 g (5)	100 % (difenylamin)
10 ^a	Monuron (4)	3,2	1,08 g (20)	100 ^b (81 % ^e)
11 ^a	Bromuron (4)	3,2	1,08 g (20)	100 ^b (83 % ^e)
12 ^a	Chlorotoluron (4)	3,2	1,08 g (20)	100 ^c (72 % ^e)
13 ^a	4-chlor-2-trifluormethylanilin (1)	0,8	0,27 g (5)	100 % (2-CF ₃ -anilin)
14 ^a	3,4-dichloranilin (1)	1,2	0,54 g (10)	100
15 ^a	2-amino-5-chlor-2'-fluorbenzofenon, (1mmol)	3,2	1,08 g (20)	100 % (2-benzylanilin)
16 ^a	Standard směsi PCB	3,2	1,08 g (20)	100 % bifenyl
17 ^a	1,2-dichlorbenzen (2 mmol)	1,6	1,08 g (20)	100 % benzen
18 ^a	hexachlorbenzen (1 mmol)	1,6	1,08 g (20)	Směs chlorovaných benzenů
17 ^a	2-amino-5-chlorbenzofenon (1 mmol)	3,2	1,08 g (20)	100 % (2-benzylanilin)

^a halogenderivát rozpuštěn ve 20 ml dimethoxymethanu (DMM)

^b vzniká *N,N*-dimethyl-*N'*-fenylmočovina

^c *N,N*-dimethyl-*N'*-(4-methylfenyl)-močovina

^d 1M roztok NaOH dávkován během 1h do míchané suspenze roztoku halogenderivátu v DMM a Al-Ni slitiny

^e výtěžek po izolaci z r.s.

Diskuse

Jak je patrné z tabulky 1, pro dehalogenaci ve vícefázovém systému organické rozpouštědlo/vodný NaOH/Al-Ni se osvědčily pouze některá rozpouštědla, konkrétně ethanol, methanol a oba testované acety. Pro další testování byl použit methylal, který velmi dobře rozpouští málo polární halogenované aromatické

sloučeniny (viz. Tab. 2). Halogenované aniliny a halogenované difenylaminy se za intenzivního míchání působením Al-Ni redukuje až na odpovídající aminy, halogenované benzofenony na odpovídající difenylmethany a směs PCB selektivně na bifenyl.

Závěr

Dehalogenace působením práškové Raneyovy slitiny Al-Ni byla úspěšně ověřena i na ve vodě prakticky nerozpustných halogenovaných sloučeninách s použitím methyllalu jako ekologicky šetrného rozpouštědla.

Použitá literatura

- Atienza M.A., Esteruelas M.A., Fernandez. M., Herrero J.; Olivan M.: Dehalogenation of polychloroarenes with sodium formate in propan-2-ol catalyzed by RhCl(PPh₃)₃. *New Journal of Chemistry* (2001), 25(6), 775-776.
- Fang Y., Al-Abed S.R.: Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvent, temperature, and PCB concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 371–380.
- Fletcher A.E.D., Hyatt J.D., Ok K.M., O'Hare D.: Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) using amine functionalised titanocenes. *Green Chem.*, 2009, 11, 1343–1348.
- Howe P., S. Dobson, H. Malcolm, United Nations Environment Programme, World Health Organization, International Labour Organisation, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Program on Chemical Safety, ISBN:92 4 153066 9, ISSN:1020-6167; World Health Organization, Geneva 2005.
- Lassova L., Lee H.K., Andy Hor T.S.: Catalytic Dehalogenation of Highly Chlorinated Benzenes and Aroclors Using PdCl₂(dppf) and NaBH₄: Efficiency, Selectivity, and Base Support. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 3538-3543.
- Maloney P., DeVor R., Novaes-Card S., Saitta E., Quinn J., Clausen A.C., Geiger C.L.: Dechlorination of polychlorinated biphenyls using magnesium and acidified Alcohols. *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 235–240.
- Murena F., Gioia F.: Solvent extraction of chlorinated compounds from soils and hydrodechlorination of the extract phase. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 661–667.
- Rahaim R.J., Jr., Maleczka R.E., Jr.: Room temperature dehalogenation of chloroarenes by polymethylhydrosiloxane (PMHS) under palladium catalysis. *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 8823–8826.
- Ukisu Y., Miyadera T.: Hydrogen-transfer hydrodehalogenation of aromatic halides with alcohols in the presence of noble metal catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 125 (1997) 135-142.
- Weidlich T., Krejčová A., Maturová M.: *Waste Forum*, 2 (2009) 117-124.
- Weidlich T., Prokeš L.: Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution, *Cent. Eur. J. Chem.*, 9(4), 590-597 (2011)
- Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature, *Monatshefte fuer Chemie*, 141, (2010)1015-1020.
- Weidlich T., Prokeš L.: Hydrodebromination of 2,4,6-tribromophenol in aqueous solution using Devarda's alloy. *Monatshefte fuer Chemie*, 144(2), (2013) 155-162.
- Weidlich T., Prokeš L., Pospíšilová D.: Debromination of 2,4,6-tribromophenol coupled with biodegradation. *Cent. Eur. J. Chem.*, Vol. 11(6), (2013) 979-987.
- Weidlich T., Martinková J.: Způsob srážení barviv z vodných roztoků. CZ 303942 (22.5.2013).
- Wu W., Xu J., Ohnishi R.: Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 129–137.
- Yalkowsky S.H., Y. He: Handbook of Aqueous Solubility Data. CRC Press, London, 2003, p.350.