UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Použití reaktantů na bázi organických halogenderivátů pro získávání chemických specialit vyráběných v ČR a nové možnosti omezování jejich emisí

Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

Habilitační práce

2014

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Práce byla vypracována na Ústavu Environmentálního a chemického inženýrství, Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice.

Některé výstupy této práce byly řešeny za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (MSM 00216275002), Ministerstva průmyslu a obchodu (projekt č. 2A-1TP1/130), Grantové agentury České republiky (grant č. GA37P248) a Technologické agentury České republiky (grant TA01010606).

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o jejím použití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do její skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 13.8.2014 Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

Rád bych poděkoval svým kolegům Aničce Krejčové, Nadě Špácové, Aleši Růžičkovi, Zdeňce Růžičkové, Petru Švecovi, Luboši Prokešovi, Dáše Pospíšilové a svým bývalým studentům, zvláště pak Michalu Pokornému, Petrovi Varečkovi, Dáše Kovářové, Renátě Havlové, Janě Martinkové-Václavíkové, Lence Krchové, Tereze Fulínové, kteří se na výzkumu popisovaném v této práci podíleli. Rád bych poděkoval Božence Novákové za pomoc a za pochopení, s jakým přijímá a kontroluje podávané návrhy grantových projektů.

Velké poděkování především za trpělivost patří manželce Regíně, dcerám Emě a Nele a mým rodičům.

Obsah

Obsah ... 3
Seznam příloh ... 4
Seznam zkratek ... 6
1. Souhrn ... 8
2. Úvod do problematiky, použití halogenderivátů při výrobě chemických specialit v ČR ... 9
2. Možná náhrada organických halogenderivátů za dialkyl-karbonáty při acylačních, alkylačních a dehydratačních reakcích ... 14
2.1 Dostupnost dialkyl-karbonátů ... 17
2.2 Acylace a alkylace aminů s použitím dialkyl-karbonátů ... 18
2.3 Acylace a alkylace alkoholů s použitím dialkyl-karbonátů ... 20
2.4 Aplikace dialkyl-karbonátů v roli dehydratačních činidel ... 23
3. Problematika izolace aromatických halogenderivátů substituovaných kyselými funkčními skupinami ze zředěných vodných roztoků reaktivní extrakcí ... 27
4. Průmyslově použitelné postupy pro štěpení vazby C-X u aromatických halogenderivátů ... 35
4.1 Použití nukleofilní aromatické substituce halogenu pro odstraňování AOX na bázi halogenovaných *s*-triazinů ... 37
4.2 Publikované postupy odbourávání AOX chemickou redukcí ... 41
4.3 Průmyslový význam halogenovaných anilinů a problematika jejich odstraňování z vod chemickou degradací ... 44
4.4 Reduktivní dehalogenace halogenovaných anilinů ... 47
4.4.1 Redukce halogenovaných anilinů působením Al-Ni v roztocích pufrů ... 47
4.4.2 Redukce halogenovaných anilinů s Al-Ni ve vodném NaOH ... 50
4.4.2 Možnosti snižování spotřeby Al-Ni při dehalogenacích ... 58
4.5 Význam halogenovaných fenolů jako chemických specialit ... 63
4.5.1 Hydrodehalogenace 2,4,6-tribromfenolu v alkalickém vodném roztoku ... 65
4.5.2 Dehalogenace dalších průmyslově používaných halogenovaných fenolů Devardovou a Raneyovou Al-Ni slitinou, srovnání redukčního účinku obou slitin ... 72
5. Závěr ... 75
6. Použitá literatura ... 78
7. Přílohy ... 85

Seznam příloh

(Originální práce uveřejněné v odborných časopisech nebo patentované Univerzitou Pardubice, průmyslové ověřená patentovaná technologie)

[P1] PADĚLKOVÁ, Z., WEIDLICH, T., EISNER, A., KOLÁŘOVÁ, L., ZEVACO, TA., CÍSAŘOVÁ, I., RŮŽIČKA, A., HOLEČEK, J. Products of Hydrolysis of C,N chelated Triorganotin(IV) Chlorides and Use of Products as Catalysts in Transesterification Reaction. *Journal of Oranometallic Chemistry,* 2007, roč. 692, č. 692, s. 5633-5645.

[P2] WEIDLICH, T., POKORNÝ, M., PADĚLKOVÁ, Z., RŮŽIČKA, A. Aryl ethyl ethers prepared by ethylation using diethyl carbonate. *Green Chemistry Letters and Reviews,* 2007, roč. 1, č. 1, s. 53-59.

[P3] WEIDLICH, T., KREJČOVÁ, A. Reduktivní degradace halogenovaných aromatických sloučenin redukcí Raneyovou slitinou hliníku s niklem. *Waste Forum,* 2009, roč. 2, č. 2, s. 117-124.

[P4] PADĚLKOVÁ, Z., WEIDLICH, T., CÍSAŘOVÁ, I., RŮŽIČKA, A. Hydrolysis of C,N-chelated diorganotin(IV) chlorides and catalysis of transesterification reactions. *Applied Organometallic Chemistry,* 2009, roč. 23, č. 7, s. 253-257.

[P5] WEIDLICH, T., KREJČOVÁ, A., PROKEŠ, L. Study of Reactivity of 4-Halogenoanilines with Metals and Metallic Alloys in Alkaline Aqueous Solution at Room Temperature. *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A, Faculty of Chemical Technology,* 2009, roč. 2009, č. 1, s. 129-136.

[P6] WEIDLICH, T., PROKEŠ, L., RŮŽIČKA, A., PADĚLKOVÁ, Z. Condensation of aromatic aldehydes with N,N-dimethylacetamide in presence of dialkyl carbonates as dehydrating agents. *Monatshefte fur Chemie,* 2010, roč. 141, č. 2, s. 205-211.

[P7] WEIDLICH, T., KREJČOVÁ, A., PROKEŠ, L. Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature. *Monatshefte fur Chemie,* 2010, roč. 141, č. 9, s. 1015-1020.

[P8] WEIDLICH, T., KREJČOVÁ, A. Problematika zpracování Raneyova niklu použitého v procesu chemické redukce vod kontaminovaných AOX. *Odpady,* 2010, roč. 10, č. 9, s. 24-28.

[P9] UNIVERZITA PARDUBICE, PARDUBICE, CZ. *Způsob přípravy alkoxybenzonitrilů.* A. Růžička, T. Weidlich. *Úřad průmyslového vlastnictví,* 301934. 25.06.2010.

[P10] WEIDLICH, T., STOČES, M., ŠVANCARA, I. Possibilities and Limitations of Ionic Liquids in Electrochemical and Electroanalytical Measurements. In *Sensing in Electroanalysis Vol. 5.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2010, s. 33-56. ISBN 978-80-7395-348-5.

[P11] WEIDLICH, T., PROKEŠ, L. Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Central European Journal of Chemistry,* 2011, roč. 9, č. 4, s. 590-597.

[P12] ŠVEC, P., PADĚLKOVÁ, Z., RŮŽIČKA, A., WEIDLICH, T., DUŠEK, L., PLASSERAUD, L. C,N-chelated Organotin(IV) Trifluoroacetates. Instability of the Mono- and Diorganotin(IV) Derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry,* 2011, roč. 696, č. 3, s. 676-686.

[P13] WEIDLICH, T., DUŠEK, L., VYSTRČILOVÁ, B., EISNER, A., ŠVEC, P., RŮŽIČKA, A. C,N-chelated organotin(IV) compounds as catalysts for transesterification and derivatization of dialkyl carbonates. *Applied Organometallic Chemistry,* 2012, roč. 26, č. 6, s. 293-300.

[P14] WEIDLICH, T., MARTÍNKOVÁ, J. Application of tetraphenyl- and ethyltriphenylphosphonium salts for separation of reactive dyes from aqueous solution. *Separation Science and Technology,* 2012, roč. 47, č. 9, s. 1310-1315.

[P15] WEIDLICH, T., KREJČOVÁ, A., PROKEŠ, L. Hydrodebromination of 2,4,6-tribromophenol in aqueous solution using Devarda's alloy. *Monatshefte fur Chemie,* 2013, roč. 144, č. 2, s. 155-162.

[P16] UNIVERZITA PARDUBICE. *Způsob srážení barviv z vodných roztoků.* T. Weidlich, J. Martinková. *Úřad průmyslového vlastnictví,* 303942. 22.05.2013.

[P17] WEIDLICH, T., PROKEŠ, L., POSPÍŠILOVÁ, D. Debromination of 2,4,6-tribromophenol coupled with biodegradation. *Central European Journal of Chemistry,* 2013, roč. 11, č. 6, s. 979-987.

[P18] UNIVERZITA PARDUBICE, SYNPO, A.S. PARDUBICE. *Flokulant, způsob jeho přípravy a jeho použití.* T. Weidlich, F. Socha. *Úřad průmyslového vlastnictví,* 304142. 02.10.2013.

[P19] *Protokol o ověření technologie*. Synthesia, a.s. (2014).

Seznam zkratek

acac	acetylacetonát
AOX	adsorbovatelné halogenované organické sloučeniny stanovované dle ČSN EN ISO 9562 (75 7531) a ČSN EN 16166 (83 8150)
a.s.	akciová společnost
BAN	bromanilin
BAT	tzv. nejlepší dostupné techniky (Best Available Techniques), definice v zákoně č. 76/2002 Sb.o integrované prevenci, popsané v dokumentech BREF
BREF	BAT Reference Documents, tj. referenční dokumenty nejlepších dostupných technik
BČOV	biologická čistírna odpadních vod
BSK_5	biochemická spotřeba kyslíku stanovovaná dle ČSN EN 1899
BzMIMCl	1-benzyl-3-methylimidazolium-chlorid
Cp_2TiCl_2	titanocen dichlorid
CAN	chloranilin
ČOV	čistírna odpadních vod
3,4-DCAN	3,4-dichloranilin
DAlkC	dialkyl-karbonáty
DBDPE	dekabromdifenylether
DEC	diethyl-karbonát
DLS	dynamic light scattering, metoda stanovení velikosti částic využívající dynamického (kvazielastického) rozptylu světla
DMA	*N*,*N*-dimethylacetamid
DMC	dimethyl-karbonát
DMF	*N*,*N*-dimethylformamid
DMI	1,3-dimethylimidazolidin-2-on
DMM	dimethoxymethan (methylal)
DMS	dimethyl-sulfát
Et	ethyl
FAN	fluoranilin
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostní detekcí

HA	huminová kyselina (humic acid)
$CHSK_{Cr}$	chemická spotřeba kyslíku stanovovaná chromanovou metodou dle ČSN 75 7221
ICP-OES	optická emisní spektroskopie s iontově vázaným plazmatem
LD_{50}	smrtelná dávka pro 50% vzorku testovaných jedinců určeného druhu
Me	methyl
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
NMR	nukleární magnetická rezonance
OAc	acetát
PCB	polychlorované bifenyly
PCDD/F	polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a polychlorované dibenzofurany
PCP	pentachlorfenol
Ph	fenyl
Ph_4PBr	tetrafenylfosfonium-bromid
r.	rok
RAS	rozpustné anorganické soli
SBU	strategic business unit (strategická obchodní jednotka), formální organizační struktura používaná např. v podniku Synthesia, a.s.
TBBPA	tetrabrombisfenol A (2,2',6,6'-Tetrabromo-4,4'-isopropylidendifenol)
TBP	2,4,6-tribromfenol
THF	tetrahydrofuran
TMU	tetramethylmočovina
TOC	celkový organický uhlík (total organic carbon), parametr uvádený u vod, který ukazuje množství organických látek prítomných v daném vzorku, uvádí se v mg uhlíku na jeden litr vody
ÚCHP	Ústav chemických procesů Akademie věd České republiky
XAN	halogenovaný anilin
VOC	těkavé organické sloučeniny (volatile organic compounds)

1. Souhrn

Autor v předložené habilitační práci shrnuje výsledky výzkumu zaměřeného na problematiku použití organických halogenderivátů v roli reaktantů při výrobě organických chemických specialit. Práce je rozdělena do tří hlavních části.

První část je zaměřena na výsledky výzkumu v oblasti možné náhrady halogenderivátů používaných jako alkylační, acylační a dehydratační činidla za prakticky netoxické a biologicky dobře odbouratelné estery uhličité kyseliny. V této práci prezentované výsledky dokazují, že halogenalkany je možné nahradit za dialkyl-karbonáty při alkylacích aromatických a heterocyklických hydroxyderivátů a aminů, a dále, že toxický fosgen a chloroformiáty lze za dialkyl-karbonáty nahradit při výrobě některých *N*-alkyl-aryl-karbamátů a alkyl-aryl-karbonátů. Autor prokazuje, že dialkyl-karbonáty lze využít i jako dehydratační činidla při získávání derivátů skořicové kyseliny, aromatických nitrilů a některých aromatických vinylketonů a vinylsulfonů.

Sektor výroby organických chemických specialit vyrábí i široké spektrum produktů, které mají ve své struktuře vázán jeden nebo více halogenů proto, aby bylo dosaženo požadovaných užitných vlastností vyráběné sloučeniny. Komplikací výrob založených na využívání halogenderivátů je vznik odpadních proudů, které obsahují používané organické halogenderiváty. Účinné odstraňování především aromatických, případně i heterocyklických halogenderivátů, je nákladným procesem, který často spolu s neustále se zpřísňujícími národními a evropskými ekologickými limity vede k zastavení těchto výrob a jejich přesunu do zemí mimo EU, kde neplatí tak přísné emisní limity. Přitom existují ekonomicky méně náročné, a přitom velmi účinné, metody odstraňování těchto látek z odpadních proudů.

Druhá část této práce se proto zabývá problematikou odstraňování kyselých aromatických, případně heterocyklických halogenderivátů z vodných roztoků chemisorpcí.

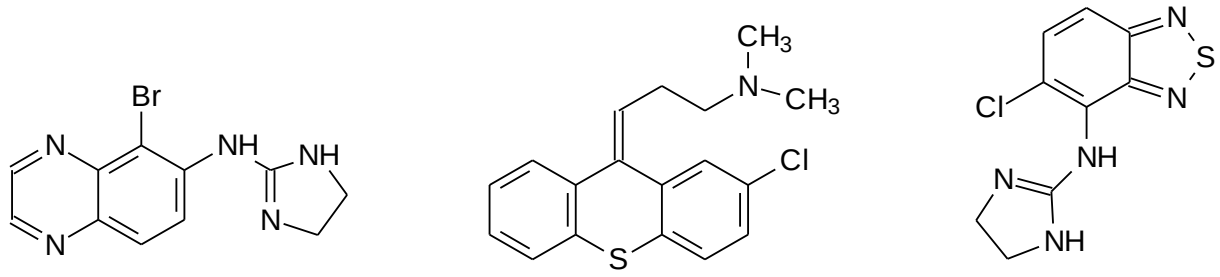
Třetí část práce je zaměřena na problematiku reduktivní dehalogenace v alkalických vodných roztocích, která představuje účinnou metodu destrukce halogenovaných aromatických sloučenin používaných při výrobě chemických specialit. Reduktivní dehalogenace je přitom natolik účinnou technikou redukce vazby uhlík-halogen, že umožňuje použití halogenu jako chránící skupinu především *para*-polohu aromatického jádra pro regioselektivní syntézy 2-alkylanilinů a 2-alkylfenolů.

Klíčová slova: dialkyl-karbonát; iontová kapalina; hydrodehalogenace; slitina; nikl; měď

2. Úvod do problematiky, použití halogenderivátů při výrobě chemických specialit v ČR

Sektor organické technologie označovaný jako výroba organických chemických specialit zahrnuje výrobu širokého spektra organických látek, pro něž je typický nejen vysoký nárůst přidané hodnoty, ale i produkce velkého množství odpadů na jednotku vyrobeného množství chemické speciality[1]. Organické látky zahrnované do pojmu chemické speciality jsou často vyráběny v malých množstvích, velmi často vsádkovými procesy ve víceúčelových výrobnách[1]. Vyrobené chemické speciality jsou jako syntetické intermediáty prodávány výrobci dalším firmám, které je využívají k výrobě značného množství dalších produktů s vlastnostmi určenými pro nejrůznější využití u spotřebitelů[1]. Typickou charakteristikou výrobků označovaných jako chemické speciality bývají vysoká čistota a/nebo specifický účinek[1].

Alifatické halogenderiváty se ve výrobě chemických specialit uplatňují jako rozpouštědla (např. dichlormethan), dále pak jako alkylační (halogenalkany), acylační činidla (chloridy kyselin). Aromatické halogenderiváty se uplatňují jako rozpouštědla (např. *o*-dichlorbenzen) a jako meziprodukty či cíleně vyráběné chemické speciality[1]. Chemické speciality na bázi aromatických halogenderivátů jsou vysoce ceněné produkty, protože jeden nebo více organicky vázaných halogenů ve struktuře organické sloučeniny jedinečným způsobem ovlivňuje její fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti (typicky barevnost, rozpustnost, reaktivitu, biologickou aktivitu) tak, aby byla použitelná pro cílené aplikace. Chemické speciality s vázanými halogeny se uplatňují například jako barviva, pigmenty, retardéry hoření, plastifikátory, speciální povrchově aktivní látky, biocidy a léčiva[1]. Z výše uvedených důvodů jsou aromatické halogenderiváty nenahraditelnou součástí účinných látek. Příkladem aromatických halogenderivátů vyráběných chemickým průmyslem v ČR jsou léčivé substance Brimonidin (prostředek pro snižování nitroočního tlaku), Chlorprothixen (antipsychotikum), Tizanidin (svalový relaxant)[2] (**Obr. 1**), vyráběné ve firmě Farmak, a.s., Olomouc, nebo řada barviv a pigmentů produkovaných podnikem Synthesia a.s., Pardubice. Mezi barviva a pigmenty na bázi organických halogenderivátů patří tzv. triazinová reaktivní barviva (zejména ze skupiny Ostazinových žlutí, červení, oranží, modří), a dále 35,4% vyráběných pigmentů Versálové žluti, 55,6% vyráběných pigmentů Versálové oranže, červeně a violeti a 33,3% Versálové zeleně[3] (**Obr. 2**), či donedávna Synthesií vyráběný herbicid Chlorotoluron (viz. **Schéma 22**)[4].



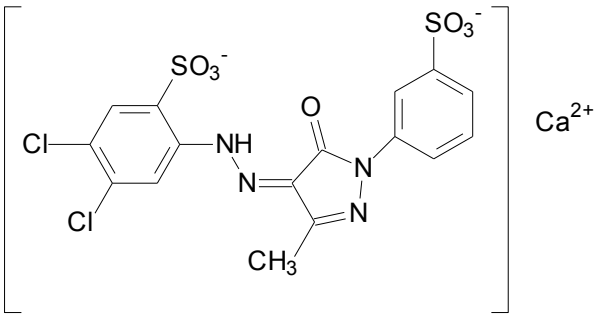
Brimonidin Chlorprothixen Tizanidin

Obr. 1: Aromatické halogenderiváty zabudované do struktur aktivních substancí vyráběných firmou Farmak, a.s.[2]

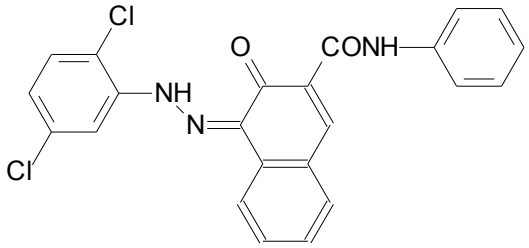
Výroba chemických specialit zahrnuje řadu procesů a typů operací[1], konkrétně plnění zařízení reaktanty a rozpouštědly a vypouštění obsahu zařízení, inertizaci, chemickou reakci nebo sled reakcí, dále izolaci produktu krystalizací, oddělováním fází, filtrací či destilací a promývání produktu[1]. Při těchto výrobách vznikají také vedlejší produkty, které jsou během izolace a rafinace produktů zakoncentrovávány v odpadních proudech (filtrátech, destilačních zbytcích, odplynech). Odpadní proudy jsou pak zpracovávány v zařízeních na zachycování a regeneraci nebo v zařízeních na odstraňování odpadních proudů (biologickou či chemickou degradací nebo skládkováním)[1].

Hlavními zdroji vlivu výroben organických chemických specialit na životní prostředí jsou emise těkavých organických látek (VOC), odpadní vody (často s vysokým obsahem znečišťujících látek, které nejsou biologicky rozložitelné) a relativně velká množství odpadních rozpouštědel a jiných nerecyklovatelných odpadů[1]. Při aplikaci organických halogenderivátů ve výrobě chemických specialit tyto látky mohou být emitovány do životního prostředí ve výše uvedených vznikajících odpadních proudech[1].

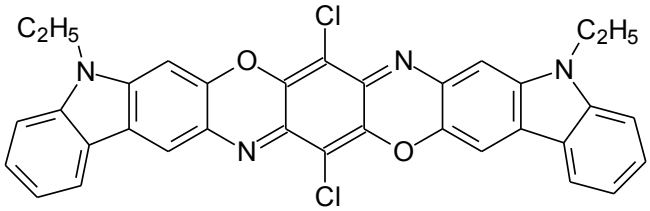
Tato práce se zabývá alternativními technikami využitelnými v procesu výroby organických chemických specialit, které umožňují eliminovat emise organických halogenderivátů do životního prostředí. V této práci popisované techniky zahrnují náhradu halogenderivátů užívaných jako acylační, alkylační a dehydratační činidla za dialkyl-karbonáty, a dále též využití jednotkových procesů umožňujících jednoduché zakoncentrování a destrukci aromatických a/nebo heterocyklických halogenderivátů vystupujících z výroby halogenovaných chemických specialit v proudu odpadních vod, případně ve formě kapalných nebo pevných odpadů.



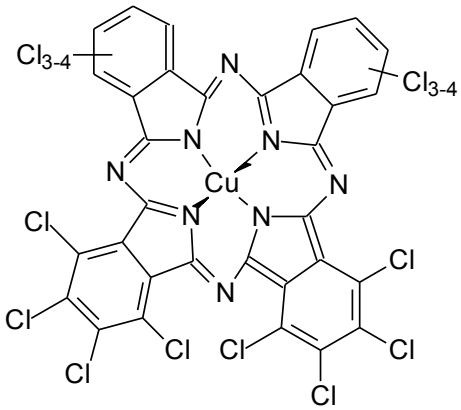
Versálová žluť 2RLP



Versálová červeň F2RA



Versálová violeť RL



Versálová zeleň BG

Obr. 2: Příklady struktur vyráběných organických pigmentů s vázanými halogeny[3]

Vody znečištěné halogenovanými organickými sloučeninami budou dále označovány jako vody s obsahem AOX (v anglicky psané literatuře uváděno jako „Adsorbable Organically bound Halogens“ nebo zkráceně „adsorbable organic halogens“, do češtiny překládáno jako adsorbovatelné organické halogeny[5] nebo adsorbovatelné halogenované organické sloučeniny[6]). Mezi látky zvyšující parametr AOX však nebývají zahrnuty fluorované organické sloučeniny, protože fluoridy vzniklé při mineralizaci během stanovování AOX podle platné normy ČSN EN ISO 9562 (75 7531) „Jakost vod – Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů“ není možné touto metodikou stanovit.

Pokud se organické látky obsahující chlor, brom nebo jod dostanou do životního prostředí, mohou ohrozit zdraví a život některých živých druhů, a tím potažmo ohrozit celé ekosystémy[5]. Dle nařízení vlády č. 61/2003 Sb., (Příloha 3)[7] je mezní hodnota AOX pro povrchové vody 0,025 $mg.l^{-1}$. Ohlašovací práh pro emise a přenosy AOX do vody a půdy je 1000 kg AOX za rok[5]. Pro dodržování výše uvedených požadavků a pro splnění podmínek

aplikace nejlepších dostupných technik (BAT) při výrobě organických chemických specialit[1] je roční průměr emisí AOX ve vodách na vstupu do biologického stupně čistírny odpadních vod v rozmezí 0,5-8,5 $mg.l^{-1}$, přičemž horní hranice intervalu odpovídá případu, kdy deriváty halogenů vznikají v mnoha procesech a odpadní vody procházejí předúpravou a/nebo jsou AOX snadno biologicky odbouratelné[1]. Na výstupu z BČOV je roční průměr emisí AOX dle BAT[1] 0,1-1,7 mg/l.

V technologické praxi lze těchto hodnot dosáhnout s využitím technik aplikovaných do procesu, například využití činidel jiných než na bázi organických halogenderivátů, nebo s využitím tzv. koncových technologií, tj. aplikace takových technologií, jejichž jediným cílem je eliminovat přítomnost nebezpečné látky v odpadním proudu vystupujícím z výrobního procesu.

Z dostupných údajů uvedených v Integrovaném registru znečištění[8] byli největšími emitenty AOX (přenosy do vod) v letech 2011 a 2012 tyto chemické firmy zabývající se výrobou chemických specialit: Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. (16990 kg AOX/rok 2011, 8400 kg AOX/rok 2012), Synthesia, a.s. (4710 kg AOX/rok 2011, 3420 kg AOX/rok 2011), Farmak, a.s. (1576 kg AOX/rok 2011, v r.2012 splnil povolené emisní limity). S přenosy AOX do odpadních vod od producentů tohoto znečištění pak souvisí ohlašované úniky AOX z městských biologických čistíren odpadních vod, do kterých natékají jak průmyslové odpadní vody z výše uvedených firem, tak i komunální odpadní vody (také obsahují AOX[9]).

Data z IRZ jasně indikují, že k firmám s vůbec největšími úniky AOX do vod nepatří výrobci organických chemických specialit, ale celulózky a papírny a dále také centrální čistírny odpadních vod velkých měst. Pro srovnání je uveden výčet několika velkých emitentů AOX: Mondi Štětí a.s. (14410 kg AOX/r.2011, 15085 kg AOX/r.2012), Biocel Paskov a.s. (9509 kg AOX/r.2011, 12551 kg AOX/r.2012), Pražské vodovody a kanalizace, a.s. (Ústřední čistírna odpadních vod, 9517,7 kg AOX/rok, 6764 kg AOX/rok), VEOLIA VODA ČESKÁ REPUBLIKA, a.s. (Provozovna BČOV Pardubice, 4493,6 kg AOX/r.2011, 3887,2 kg AOX/r.2012), Ústí n.L.- Neštěmice ČOV (2985,47 kg AOX/r.2011, 2831,44 kg AOX/r.2012), SPOLANA a.s. (2800 kg AOX/r.2011, 2284,6 kg AOX/r.2012), UNIPETROL RPA, s.r.o. (1598,09 kg AOX/r.2011, 1628,44 kg AOX/r.2012) [8].

Rozdíl hodnot v ohlašovaných emisích AOX z BČOV a z průmyslových podniků, ze kterých vody do dané BČOV natékají, často ukazují na skutečnost, že biologický stupeň čištění není schopen při natékajícím zatížení AOX tyto látky účinně odbourat[10], viz. rozdíl mezi ročními

emisemi AOX u VEOLIA VODA ČESKÁ REPUBLIKA, a.s. (Provozovna BČOV Pardubice) a emisemi firmy Synthesia, a.s.

Na emitenty AOX je vytvářen velký tlak ze strany státu na snižování těchto emisí[11]. Hrozící pokuty za překračování povolených limitů nutí provozovatele výrob zavádět taková opatření, aby v odpadních proudech na výstupu z výrobního podniku byl obsah AOX výrazně snížen a přitom aby náklady na provozování technologií umožňujících snižování emisí AOX byly ekonomicky přijatelné.

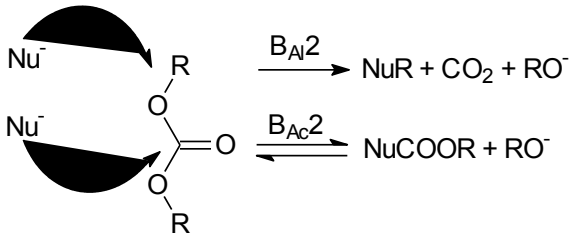
Pokud jsou zdrojem emisí AOX reaktanty používané pro přeměnu výchozí suroviny na nehalogenované produkty, je někdy možné halogenované sloučeniny nahradit nehalogenovanými. Pokud se ale halogenované sloučeniny cíleně vyrábějí, je nutné pro výrazné snížení AOX použít účinné koncové technologie, které AOX z odpadních proudů separují nebo dokonce umožňují destrukci AOX neškodné nebo na biologicky rozložitelné produkty. Tato práce je zaměřena na problematiku nových technologií, které by mohly být použitelné výrobci organických chemických specialit pro eliminaci emisí AOX do vod .

2. Možná náhrada organických halogenderivátů za dialkyl-karbonáty při acylačních, alkylačních a dehydratačních reakcích

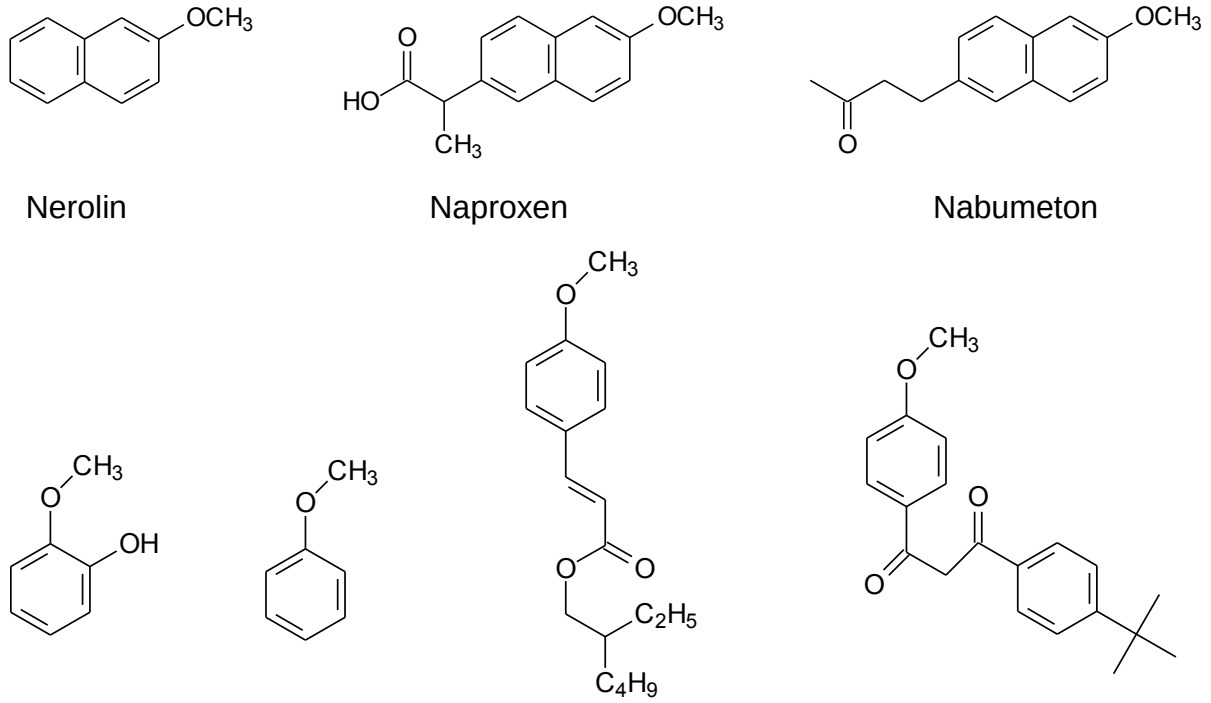
V technologii syntézy chemických specialit se významnou měrou využívají acylační a alkylační reakce i různé dehydratace. Běžnými činidly pro provádění alkylací jsou halogenalkany, případně dialkyl-sulfáty[12]. Chloridy kyselin jsou nejčastěji aplikovanými acylačními činidly[1]. Při provádění dehydratačních reakcí bývají pro vázání reakční vody používány anorganické (např. $COCl_2$, $POCl_3$, $SOCl_2$) i organické halogenderiváty[1]. Mezi klasická organická dehydratační činidla patří alifatické (např. chloroform, chlormravenčany, acetylchlorid), aromatické (chloridy karboxylových a sulfonových kyselin) a heterocyklické (např. kyanurchlorid, 2-chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin) halogenderiváty.

Nevýhodou použití halogenderivátů je jejich toxicita, špatná biologická odbouratelnost a vznik stechiometrického množství anorganických solí (příslušných halogenidů)[12,13] při provádění výše zmiňovaných reakcí.

Je známo, že dialkylestery uhličité kyseliny (dialkyl-karbonáty, DAlkC) mohou s nukleofily reagovat buď jako acylační, nebo jako alkylační činidla, při reakcích se tedy chovají jako ambidentní elektrofily[13,14], buď reagují cestou bazicky katalyzované bimolekulární solvolýzy DAlkC se štěpením vazby O-alkyl ($B_{Al}2$), nebo cestou bazicky katalyzované bimolekulární solvolýzy DAlkC se štěpením vazby O-acyl ($B_{Ac}2$). Důležité z hlediska množství a druhu produkovaných odpadů je to, že při reakcích s použitím DAlkC nedochází k produkci anorganických solí, vedlejšími produkty reakce jsou pouze alkohol (u acylačních reakcí, $B_{Ac}2$), případně i oxid uhličitý (u reakcí probíhajících mechanismem $B_{Al}2$).



Z alkylačních reakcí má pravděpodobně největší význam methylace. Mezi průmyslově vyráběné methylethery patří 2-methoxynaftalen (Nerolin, stabilizátor nitrocelulózy), protizánětlivé léky Nabumeton a Naproxen, dále guajakol (antiseptikum a lokální anestetikum), anisol (rozpouštědlo) a z něj syntetizované absorbéry UV záření, jakými jsou ester methoxyskořicové kyseliny (např. Octinoxate) či derivát 1,3-diketonu Avobenzone (viz. **Obr. 3**).

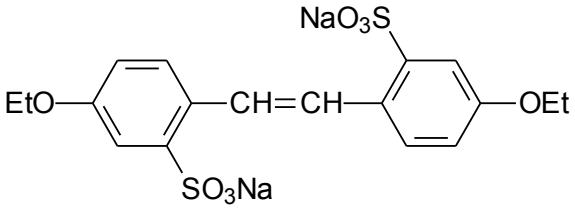


Obr. 3: Příklady některých průmyslově vyráběných methoxyaromátů[15]

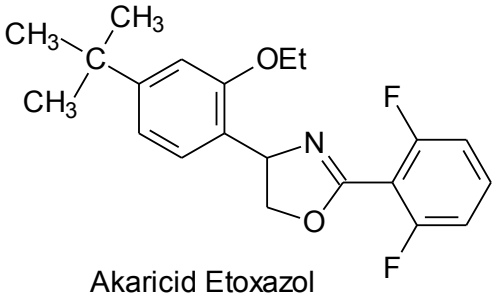
Acylace s použitím DAlkC umožňují připravovat alkyl-karbamáty či symetrické močoviny bez použití toxického fosgenu nebo jeho chlorovaných derivátů (chloroformiátů).

Díky výše uvedeným skutečnostem našel právě dimethyl-karbonát (DMC) uplatnění při methoxykarbonylačních a methylačních reakcích vedle běžně užívaného methyl-chloroformiátu (ClCOOMe), methyljodidu (MeI) či dimethyl-sulfátu (DMS). Výhodami DMC ve srovnání s MeI a DMS je jeho nízká toxicita (LD_{50} je 13,8g/kg orálně u krysy[16]), dobrá biodegradovatelnost, nízká cena srovnatelná nebo nižší než cena ClCOOMe, DMS či MeI[16].Srovnání různých alkylačních činidel je uvedeno v **Tab. 1**.

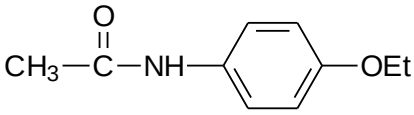
Pro ethylační nebo ethoxykarbonylační reakce lze použít diethyl-karbonát (DEC), jehož cena je srovnatelná s DMC. Chemických specialit na bázi aromatických ethyletherů a aromatických ethylaminů je výrazně méně, patří mezi ně např. přímé barvivo používané pro barvení papíru a textilu Chrysofenin, dále např. *N*-ethylkarbazol, používaný jako meziprodukt pro výrobu pigmentů (např. Versálové violeti RL, viz. **Obr. 2**), protizánětlivé léčivo Fenacetin, meziprodukt pro výrobu barviv 3-ethoxy-4´-methyldifenylamin nebo akaricid Etoxazol (viz. **Obr. 4**).



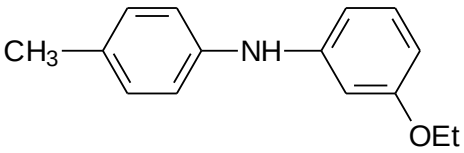
barvivo Chrysofenin



Akaricid Etoxazol



léčivo Fenacetin



3-ethoxy-4´-methyldifenylamin
(barvářský intermediát)

Schéma 4: Příklady některých průmyslově vyráběných aromatických ethyletherů.

Tab. 1: Srovnání běžně užívaných alkylačních činidel[16]:

Alkylační činidlo	Výhody	Nevýhody
Halogenalkany RX	reaktivní levné	Toxické, produkce stechiometrického množství anorganických solí
Dialkyl-sulfáty $R\text{-}OSO_2O\text{-}R$	levné, reaktivní	toxické
Estery sulfonových kyselin $R\text{-}OSO_2\text{-}R$	reaktivní	relativně drahé, tvorba solí RSO_3^- jako nežádoucích, těžko využitelných vedl.produktů, zvyšujících CHSK v odpadních vodách
Dialkyl-karbonáty ROCOOR	levné, selektivní, při alkylaci vzniká CO_2 a příslušný alkohol; nízká toxicita; výroba možná z CO_2 a alkoholu	Málo reaktivní, alkylace vyžaduje použití delších reakčních časů a vyšší teploty

2.1 Dostupnost dialkyl-karbonátů

DMC je vyráběný ve velkém množství (100 kt/rok v r.2002)[16], jeho výroba je založena na reakci methanolu s vhodným acylačním činidlem (fosgen, oxid uhelnatý, ethylen-karbonát, **Schéma 1**). Vedle DMC jsou ve velkotonážním množství v současnosti dostupné i další dialkyl-karbonáty, ethylen-karbonát, diethyl-, dipropyl- a dibutyl-karbonát[13,14]. Tradiční postup výroby dimethyl-karbonátu (a všech dalších symetrických DAlkC) je založený na reakci methanolu (příslušného alkoholu) s fosgenem, ale tento postup produkuje značná množství anorganických chloridů (**Cesta 1**)[16]. Dále je průmyslově používán postup založený na nitrozaci methanolu a následné reakci s oxidem uhelnatým (**Cesta 2**)[16].

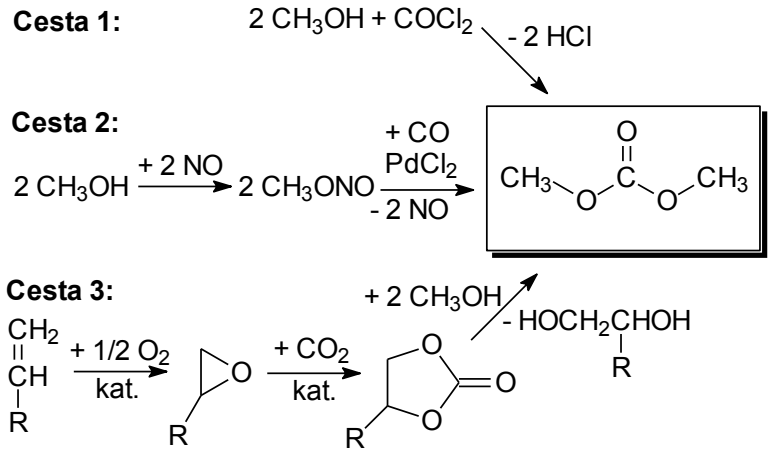


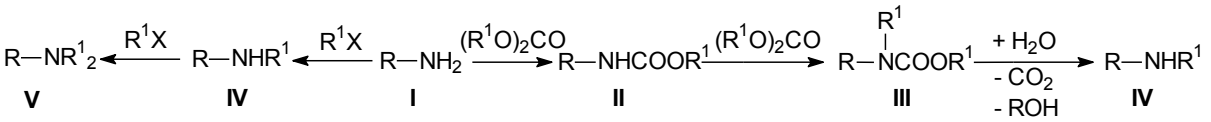
Schéma 1: Různé způsoby výroby dimethyl-karbonátu s použitím technologií SNPE, Ube Industries a Texaco Chemical[16].

Třetí používaný postup (**Cesta 3**) využívá reaktivity oxiranu vyráběného katalytickou oxidací ethylenu (nebo propylenu)[16,17], příslušný oxiran v následném kroku reaguje s CO_2 za vzniku ethylen-karbonátu (nebo propylen-karbonátu). Cyklický karbonát je následně podroben reesterifikaci působením methanolu za vzniku ethylenglykolu (nebo propylenglykolu) a dimethyl-karbonátu. Poslední jmenovaná technologie vznikla modifikací používané výroby ethylenglykolu (propylenglykolu), přičemž jsou produkovány komerčně zajímavé produkty, ethylenglykol (propylenglykol) a DMC nebo diethyl-karbonát (DEC) při náhradě methanolu ethanolem[18].

2.2 Acylace a alkylace aminů s použitím dialkyl-karbonátů

Organické aminy **I** lze působením DAlkC transformovat na příslušné karbamáty **II**, ty dále na alkyl-karbamáty **III**, nebo až na alkylaminy **IV** nebo **V**, záleží na použitých reakčních podmínkách[13-18]. Bez přídavku katalyzátoru vzniká působením DAlkC za energických reakčních podmínek směs karbamátu **II** a produktů alkylace **IV**, **V** [13-18].

Je známo, že za podmínek kyselé (při použití H_2NSO_3H)[19] i bazické[13-16] katalýzy jsou alifatické aminy s DAlkC acylovány na příslušné karbamáty **II**. Při prodloužení reakční doby v bazickém prostředí jsou karbamáty **II** dále v přebytku DAlkC alkylovány na příslušné alkyl-karbamáty **III**[16]. Reakce aromatických aminů s DAlkC v přítomnosti báze probíhá podobně (viz. **Schéma 2**)[12-14,16-18]. Takto selektivně vznikající alkyl-karbamáty **III** lze následně hydrolyzovat na monoalkylaminy **IV**. Právě možnost provádět selektivní alkylace aminů je velkou výhodou DAlkC oproti tradičním alkylačním činidlům.



R = alkyl, aryl
X = halogen, OSO_3R^1, OSO_2R
R^1 = alkyl

Schéma 2: Rozdíl v reaktivitě alifatických halogenderivátů a DAlkC s aminy[13-18]

Při použití halogenalkanů, dialkyl-sulfátů nebo esterů sulfonových kyselin jako alkylačních činidel poskytují aminy při alkylaci směs *N*-alkylovaných aminů **IV** a **V**, vznikají i kvartérní amoniové soli, protože rychlost alkylace *N*-alkylovaných aminů roste s počtem na dusík vázaných alkylových skupin (s počtem alkyl skupin vzrůstá nukleofilita reagujícího aminu)[20].

Je známo, že za katalýzy některými Lewisovými kyselinami (solemi lanthanoidů, zinku nebo bismutu s karboxylovými kyselinami) reakcí DAlkC s aniliny při teplotách kolem 200 ^{o}C lze syntetizovat karbamáty[21]. Vznikající alkyl-*N*-aryl-karbamáty jsou průmyslově velmi zajímavé, protože umožňují syntézu příslušných arylizokyanátů nebo i výrobu polyurethanů bez použití fosgenu[21]. Reakcí DAlkC s přebytkem anilinů mohou být syntetizovány symetrické *N,N´*-diarylmočoviny, které nacházejí uplatnění jako stabilizátory pro zvyšování odolnosti syntetických kaučuků vůči stárnutí a působení ozonu[22].

Při testování katalytické aktivity nově syntetizovaných *C,N*-chelatovaných organocíničitých sloučenin jsme ověřili, že pokud je při reakcích DAlkC s aniliny použita kyselá katalýza sloučeninami $[L^{CN}Sn(OC(O)CF_3)]_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OC(O)CF_3)_2$, $L^{CN}(n\text{-}Bu)_2SnCl$ a $L^{CN}Ph_2SnCl$ (**Obr. 5**)[23,26], dochází již za podmínek několikahodinového varu za normálního tlaku v nadbytku DAlkC k tvorbě příslušných karbamátů nebo symetrických močovin selektivně a s dobrou konverzí, záleží na použitém katalyzátoru a výchozím anilinu (viz. **Schéma 3**)[23]. **[P1]**, **[P4]**, **[P12]**

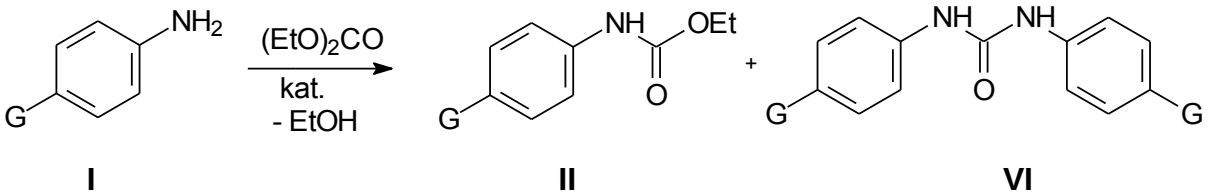
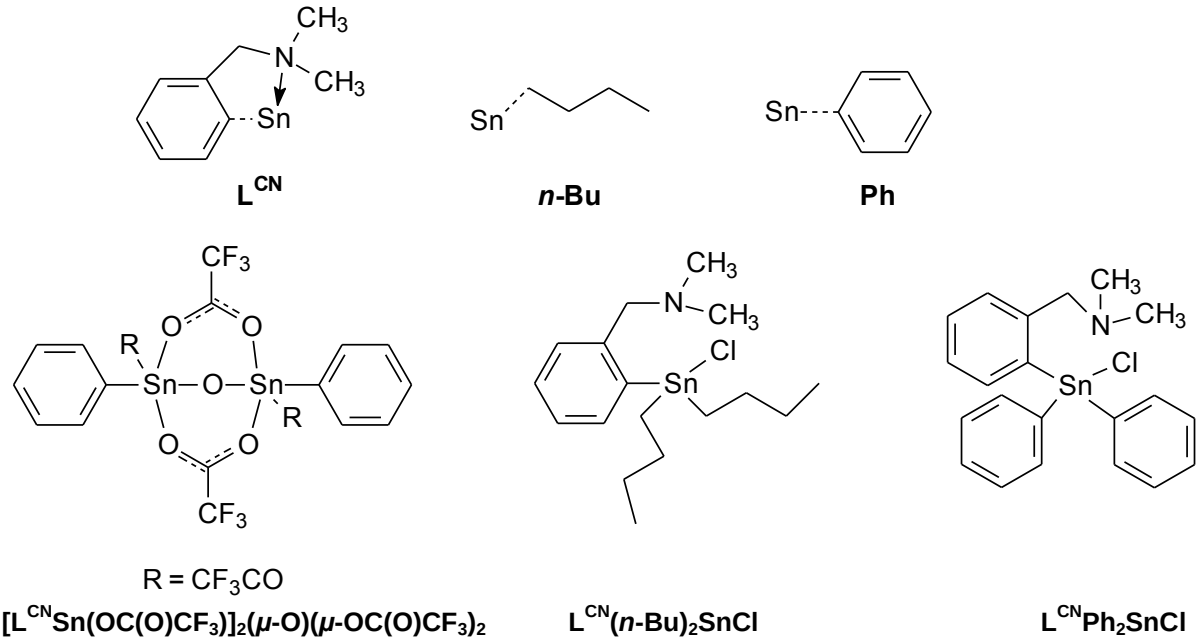


Schéma 3: Acylace 4-substituovaných anilinů diethyl-karbonátem za katalýzy organocíničitými sloučeninami[26]

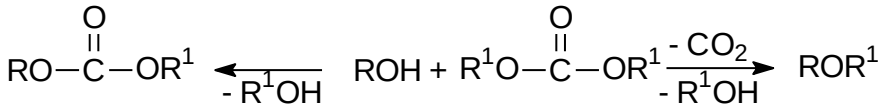


Obr. 5: Struktury testovaných *C,N*-chelatovaných organocíničitých sloučenin[23,26]

V souvislosti s průmyslovou aplikací DMC v ČR je třeba zmínit, že v podniku Synthesia a.s. je provozně používána acylace 4-aminobenzensulfonamidu působením DMC v alkalickém prostředí při výrobě herbicidu Asulam[3].

2.3 Acylace a alkylace alkoholů s použitím dialkyl-karbonátů

Je známo, že DAlkC jsou méně reaktivní než halogenalkany nebo dialkyl-sulfáty. Proto podobně jako v případě alkylace aminů je pro alkylaci alkoholů působením DAlkC nutné použít energičtějších podmínek než při aplikaci halogenalkanů[24]. Bylo publikováno, že alkylace alkoholů s DAlkC vyžadují reakční teplotu nad 150 °C, což vyžaduje buď použití tlakové nádoby pro provádění reakce v kapalné fázi (teplota varu DMC je 90 °C při 101,3 kPa) nebo použití reaktoru vhodného pro provádění reakce v plynné fázi na heterogenním katalyzátoru[24].

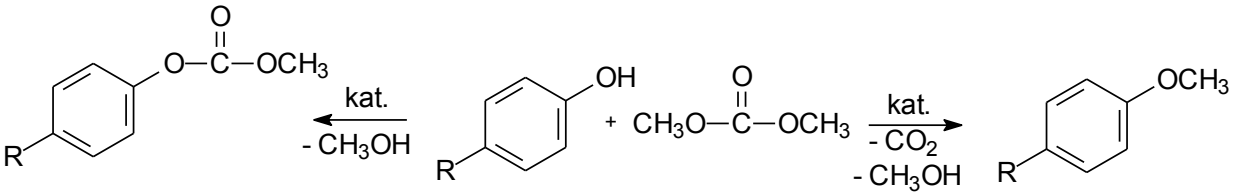


VIII **VII** **IX**

Schéma 4: Acylační a alkylační reakce DAlkC s alkoholy.

Je známo, že při použití méně energických reakčních podmínek (při nižších teplotách) dochází přednostně k reesterifikaci dialkyl-karbonátu (viz. **Schéma 4**). Tuto acylační reakci lze využít mimo jiné i pro získávání dalších karbonátů **VIII**, ať už s použitím bazické[25], nebo kyselé katalýzy *C,N*-chelatovanými organocíničitými sloučeninami[26].

Při testování katalytické aktivity organocíničitých sloučenin (struktury viz. **Obr. 5**) jsme zjistili, že reakce fenolů s DAlkC vede ke vzniku směsi *O*-alkylovaných a *O*-acylovaných produktů[26] (viz. **Schéma 5**). **[P4]**



VIII R = H, CH_3, Cl, CN, NO_2 **IX**

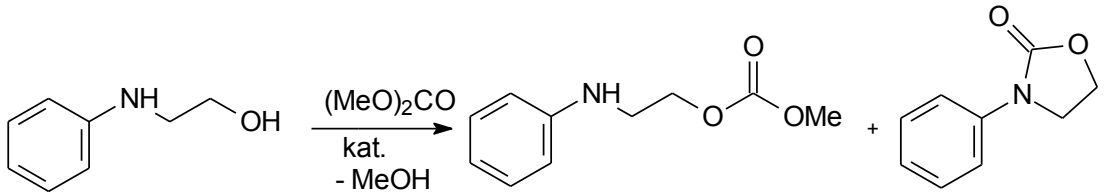
kat. = $L^{CN}SnR_{(3-n)}X_n$

Schéma 5: Reakce testovaných fenolů s DMC za katalýzy organocíničitými sloučeninami[26].

Pokud je ale místo fenolů použit benzylalkohol nebo furfurylalkohol, pak při reakci s DAlkC za katalýzy $L^{CN}(n\text{-Bu})_2SnCl$ vznikají produkty acylace, tedy ethyl-benzyl-karbonát, respektive ethyl-furfuryl-karbonát[26].

V literatuře byly popsány i cyklizační reakce 2-aminoethanolů nebo 1,2-diaminů působením dialkyl-karbonátů na příslušné 2-oxoisoxazoly, respektive imidazolidin-2-ony, za podmínek bazicky[27] nebo 1,3-dichlorodistannoxany kysele[28] katalyzované reakce.

Při testování katalytické aktivity *C,N*-chelatovaných organocíničitých sloučenin coby Lewisových kyselin při reakcích DAlkC s aminoalkoholy za podmínky varu reakční směsi jsme při použití pěti molárních procent $L^{CN}Ph_2SnCl$ nebo $[L^{CN}Sn(OC(O)CF_3)]_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OC(O)CF_3)_2$ vůči substrátu pozorovali podobnou reakci *N*-fenylaminoethanolu **X** s DMC, kdy vznikala směs karbamátu **XI** a 2-oxoisoxazolu **XII** (**Schéma 6**). Pokud byl při reakci vznikající methanol z reakční směsi odstraňován destilací, vznikal selektivně 2-oxoisoxazol **XII**[29] **[P13]**. Bez použití katalyzátoru k reakci mezi DAlkC a *N*-fenylaminoethanolem **X** za uvedených reakčních podmínek vůbec nedocházelo.



X **XI** **XII**

Schéma 6: Acylace *N*-fenylaminoethanolu za katalýzy organocíničitými sloučeninami[29]

Experimentálně jsme prokázali[30], že na rozdíl od výše popisované reakce fenolů s DAlkC v kyselém prostředí, které probíhaly až při 200 ^{o}C za tlaku, lze bazicky katalyzovanou alkylací ethylovat fenoly i za normálního tlaku při 150 ^{o}C s použitím bezvodého uhličitanu draselného jako levné báze v prostředí *N,N*-dimethylacetamidu (DMA)[30] (**Schéma 7**). DMA byl jako polární aprotické rozpouštědlo použit kvůli mnohem vyšší stabilitě ve srovnání s běžněji používaným *N,N*-dimethylformamidem[31].**[P2]**

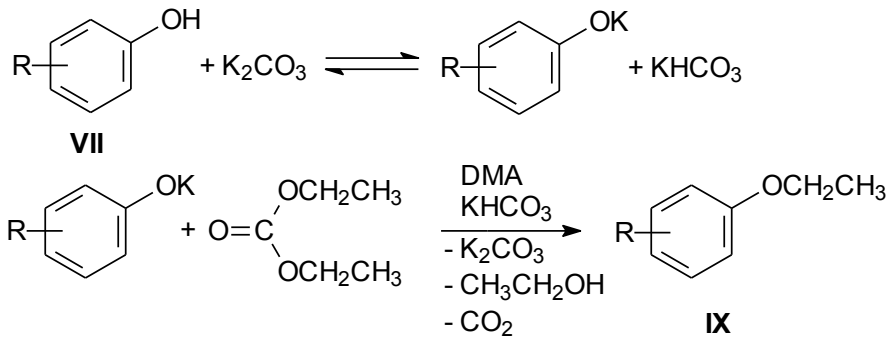


Schéma 7: Alkylace fenolů diethyl-karbonátem s použitím uhličitanu draselného jako báze[30]

Vznikající ethylethery lze izolovat vakuovou destilací nebo krystalizací po oddestilování rozpouštědla a přebytečného DEC, přičemž jak DMA, tak i DEC lze bez problémů do procesu ethylace vracet[30]. Výhodou DMA ve srovnání s častěji používaným *N*,*N*-dimethylformamidem (DMF) je jeho lepší stabilita za reakčních podmínek, DMF se samovolně rozkládá již při zahřátí na teplotu varu[31].

2.4 Aplikace dialkyl-karbonátů v roli dehydratačních činidel

V případě, že je popisované ethylaci s DEC v roztoku DMA s použitím K_2CO_3 nebo K_3PO_4 podroben vanilin **XIIIa**, selektivně vzniká *N,N*-dimethylamid 4-ethoxy-3-methoxyskořicové kyseliny **XIVa**, tedy produkt kondenzace DMA s aldehydickou skupinou ethylovaného vanilinu[32] (**Schéma 8**). **[P6]**

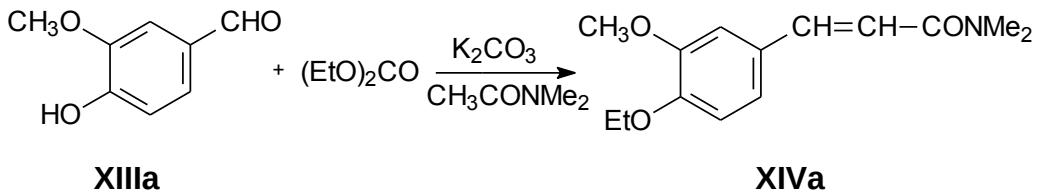


Schéma 8: Alkylace vanilinu s diethyl-karbonátem v DMA vede ke vzniku *N,N*-dimethylamidu 4-ethoxy-3-methoxyskořicové kyseliny[32]

Dalším studiem této reakce bylo prokázáno, že bez přídavku DEC (obecně dialkyl-karbonátu) ke kondenzační reakci mezi aromatickým aldehydem a DMA nedochází. Prokázali jsme, že při zahřívání reakční směsi benzaldehydu, DAlkC a K_2CO_3 v DMA vzniká příslušný alkohol, který z vroucí reakční směsi oddestilovává [32].

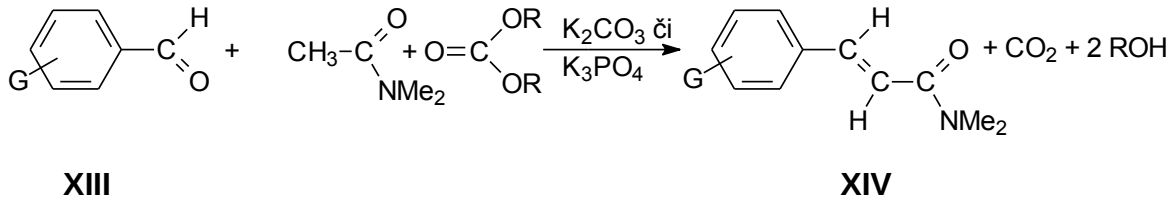


Schéma 9: Vznik dimethylamidů skořicových kyselin **XIV** reakcí benzaldehydů s DMA s použitím dialkyl-karbonátu jako dehydratačního činidla[32]

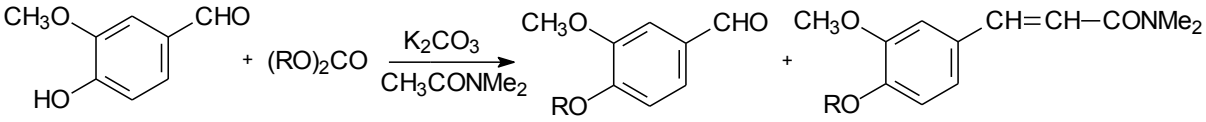
Byl studován vliv použitého dialkyl-karbonátu na průběh reakce hydroxybenzaldehydu v *N,N*-dimethylacetamidu s použitím bezvodého uhličitanu draselného, přičemž se ukázalo, že nejprve dochází k alkylaci fenolických OH skupin[32], následně až ke kondenzační reakci aldehydu s *N,N*-dimethylacetamidem (**Tab. 2**)[32] a že s délkou alkylového řetězce DAlkC se snižuje výtěžek cinnamamidu **XIV** na úkor *O*-alkylovaného vanilinu **XVa-c**.

Při záměně polárního aprotického rozpouštědla DMA za tetramethylmočovinu (TMU) nebo cyklický derivát tetraalkylmočoviny DMI, tedy rozpouštědel, které se nemohou chovat jako *C*-kyseliny, dochází při reakci s DAlkC pouze k *O*-alkylaci, přičemž aldehydická skupina zůstává při reakci nedotčena, vzniká *O*-alkylovaný vanilin **XVa-c**.

Kromě DMA lze pro kondenzaci vanilinu s použitím dialkyl-karbonátů jako dehydratačních činidel s úspěchem aplikovat i další *C*-kyseliny, vyzkoušeny byly *N*,*N*-diethylacetamid (za vzniku příslušného *O*-alkylovaného *N*,*N*-diethylcinnamamidu), butyl-acetát (za vzniku butylesteru skořicové kyseliny nebo po alkalické hydrolýze skořicové kyseliny), a dále 2,4-dihydroxyacetofenon, fenyl(methyl)sulfon a dimethylsulfon (**Schéma 11**).

Tab.2: Reakce vanilinu s DMA a dialkyl-karbonáty lišícími se délkou alkylového řetězce

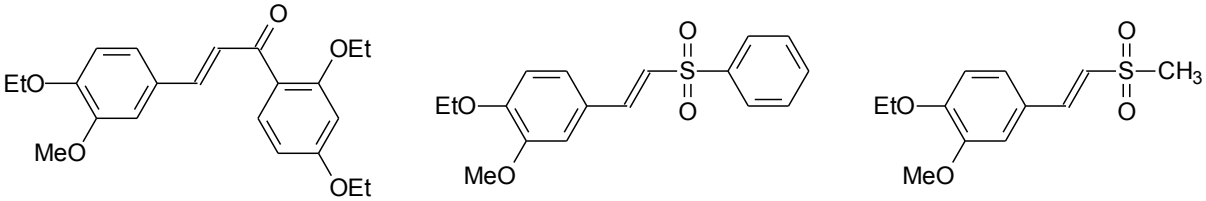
Exp. č.	**Použitý $(RO)_2CO$**	**Konverze na produkty po 24 h při 135 °C**	**Konverze na produkty po 60 h při 135 °C**
1	**a**: $R=CH_2CH_3$	**XIVa** (64 %) **XVa** (36 %)	**XIVa** (100 %)
2	**b**: $R=CH_3$	**XIVb** (100 %)	**XIVb** (100 %)
3	**c**: $R=(CH_2)_3CH_3$	**XVc** (93 %) **XIVc** (7 %)	**XVc** (84 %) +**XIVc** (16 %)
4	žádný	**XIIIa**	**XIIIa**



XIIIa **XV** **XIV**

Při použití 2,4-dihydroxyacetofenonu jako *C*-kyseliny za spolupůsobení diethyl-karbonátu v přebytku tetramethylmočoviny vzniká *O*-ethylovaný chalkon **XVIa**.

Když byl v roli *C*-kyseliny použit fenyl(methyl)sulfon v prostředí TMU, při reakci vznikal odpovídající vinylsulfon **XVIIa**. Při provádění reakce vanilinu s diethyl-karbonátem v tavenině dimethylsulfonu byl konečným produktem alkylační a kondenzační reakce vinylsulfon **XVIIIa.**



XVIa **XVIIa** **XVIIIa**

Jak ilustruje **Schéma 10**, pokud je místo vanilinu použit odpovídající oxim, při reakci s dialkyl-karbonáty za varu v polárním aprotickém rozpouštědle v přítomnosti báze (K_2CO_3

nebo K_3PO_4), dochází ke vzniku alkoxybenzonitrilů. **[P9]**

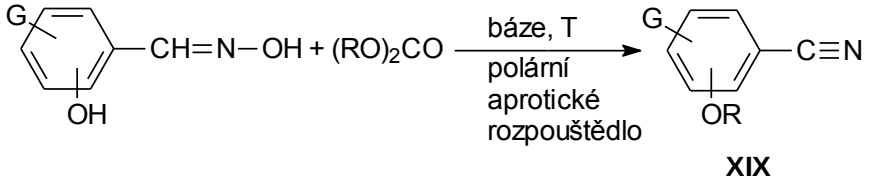
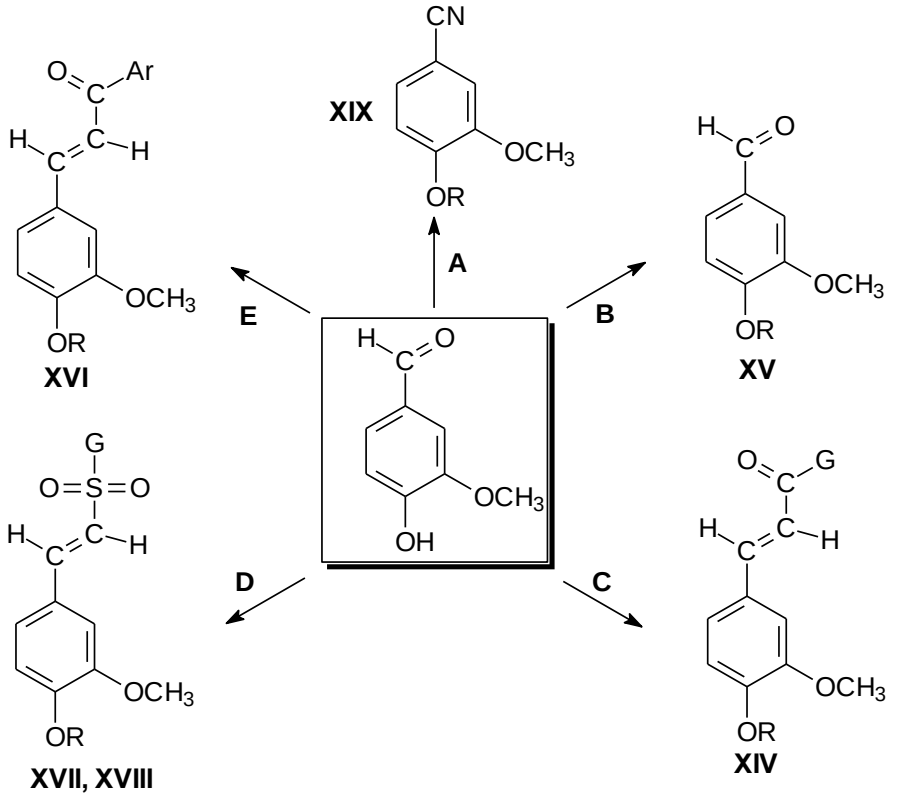


Schéma 10: Tvorba alkoxybenzonitrilů při reakci hydroxybenzaldoximů s dialkyl-karbonáty[43]

Přitom alkoxybenzonitrily jsou dle dostupných informací z hydroxybenzaldehydů většinou syntetizovány v řadě několika syntetických kroků s nutností izolace meziproduktů. V prvním kroku je příslušný alkoxybenzaldehyd získáván alkylací hydroxybenzaldehydu halogenalkanem[33] nebo dialkyl-sulfátem[34]. Získaný alkoxybenzaldehyd je následně reakcí s hydroxylaminem přeměňován na oxim. Izolovaný alkoxybenzaldoxim je v dalším kroku dehydratován vhodným činidlem (často organickým halogenderivátem)[35,36,37,38,39,40,41,42] na odpovídající alkoxybenzonitril.

Experimentálně jsme ověřili, že přeměnu hydroxybenzaldehydu na alkoxybenzonitril lze provést bez meziizolace oximu tak, že je do roztoku hydroxybenzaldehydu v DMA a dialkyl-karbonátu přidána sůl hydroxylaminu a přebytek báze (K_2CO_3 nebo K_3PO_4) a reakční směs je temperována nejprve na nižší teplotu (60 ^oC až 100 ^oC), přičemž dochází ke vzniku hydroxybenzaldoximu, a následně je prováděna alkylace a dehydratace ohřevem reakční směsi k varu, přičemž vznikající alkohol je z reakční směsi oddestilováván[43]. **[P9]**

Výše popisované procesy využívající dialkyl-karbonáty jako dehydratační a alkylační činidla umožňují zjednodušit syntézu popisovaných látek (**Schéma 11**) a nahradit organické halogenderiváty běžně užívané jako rozpouštědla nebo alkylační či dehydratační činidla[33,37-42]. Tím lze úplně eliminovat riziko emisí organických halogenderivátů do životního prostředí[43].



Syntetická cesta **A**: 1. $NH_2OH/K_2CO_3/ROH$; 2.$(RO)_2CO/K_2CO_3$ v DMA nebo TMU.
Syntetická cesta **B**: $(RO)_2CO/K_3PO_4$ v TMU nebo DMI.
Syntetická cesta **C**: $(RO)_2CO/K_3PO_4$ v *N,N*-dialkylacetamidu nebo alkyl-acetátu a TMU.
Syntetická cesta **D**: $(RO)_2CO/K_3PO_4$ + CH_3SO_2-G (G=Me, Ph) v TMU.
Syntetická cesta **E**: $(RO)_2CO/K_3PO_4$ + CH_3COAr (Ar=Ph, 2,4-dihydroxyfenyl) v TMU.

Schéma 11: Reakce vanilinu s dialkyl-karbonáty v přítomnosti různých *C*-kyselin[32,43].

Pokud jsou aromatické halogenderiváty výše uváděnými postupy syntetizovány cíleně, jako je tomu například při kondenzaci 2-brombenzaldehydu s *N,N*-dimethylacetamidem, vznikající *N,N*-dimethyl-2-bromcinnamamid je izolován po odpaření těkavých složek (dialkyl-karbonátu a DMA) z reakční směsi srážením naředěním vodou. Ověřili jsme, že ve vodných filtrátech obsažený *N,N*-dimethyl-2-bromcinnamamid je možné v alkalickém prostředí reduktivně dehalogenovat Raneyovou slitinou hliník-nikl za vzniku *N,N*-dimethyl-3-fenylpropionamidu, čímž dochází k odstranění AOX z těchto vodných filtrátů[32]. **[P6]**

Odstraňování aromatických halogenderivátů z proudu odpadních vod je popisováno v následujících kapitolách.

3. Problematika izolace aromatických halogenderivátů substituovaných kyselými funkčními skupinami ze zředěných vodných roztoků reaktivní extrakcí

Typickým představitelem v ČR hojně vyráběných halogenovaných aromatických sloučenin rozpustných ve vodě jsou kyselá barviva. Jsou tak označována proto, že ve své struktuře mají vázánu jednu nebo více $-SO_3H$ (respektive $-SO_3^-Na^+$) skupin, které zajišťují rozpustnost těchto barviv ve vodě. Jejich výroba je obvykle prováděna ve vodě, přičemž izolace produktu je tradičně založena na tzv. vysolování, tedy na sycení vodného roztoku reakční směsi chloridem sodným. Kyselé barvivo se z vodného roztoku při vysolování vylučuje jako ve vodném roztoku nejméně rozpustná sloučenina, je odděleno filtrací a po vysušení finalizováno pro export. Při izolaci barviva produkované filtráty obsahují nasycený vodný roztok barviva ve vodném roztoku NaCl. Výtěžek izolace barviva je závislý na rozpustnosti vyráběného barviva ve vodném roztoku NaCl při dané teplotě, nikdy není kvantitativní[44], celkový výtěžek syntézy a izolace barviva se nepřekračuje 85%. Ve vodných filtrátech obsažené zbytky rozpustných kyselých barviv, jejich intermediátů, vedlejších produktů, případně nedoreagovaných výchozích látek odcházejí do odpadních vod. Tyto ztráty s sebou přinášejí přinejmenším dva dopady. Ztráta produktu především snižuje zisk výrobce barviv, navíc je výrobce povinen hradit poplatky za znečištění vypouštěných odpadních vod kontaminovaných anorganickými solemi (u odpadních vod je míra zasolení vyjadřována souhrnným parametrem RAS = rozpustné anorganické soli), organickými látkami (vyjádřeno souhrnným parametrem $CHSK_{Cr}$ a BSK_5), případně sloučeninami zvyšujícími parametr AOX. Moderním způsobem izolace kyselých barviv z reakčního vodného roztoku je použití membránových technologií. Produktem membránové separace není sušina produktu obsahující barvivo, ale koncentrovaný vodný roztok barviva. Tento postup ale není ani zdaleka univerzální, ne každé barvivo lze na komerčně dostupných membránách úspěšně z vodného roztoku zakoncentrovat. Kyselá barviva, u kterých je membránová separace z vodného roztoku reakční směsi možná, jsou ve formě vodných koncentrátů komerčně dostupná[3].

Dostupnou metodou použitelnou pro odstraňování zbytků kyselých barviv zůstávajících ve vodných filtrátech po separaci vysolením a filtraci je použití iontové výměny. Využitím anexů pro odstraňování barviv z odpadních vod se zabývala řada autorů[45,46,47]. Hlavním problémem aplikace iontovýměnných pryskyřic je jejich vysoká afinita k objemným molekulám

organických barviv, což způsobuje, že regenerovatelnost použitých anexů je problematická, s tím je spojena velmi omezená životnost použitých iontoměničů.

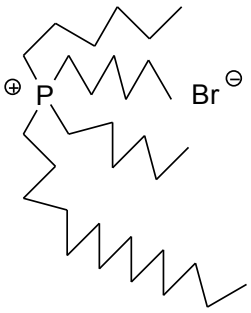
Jinou možností je místo nerozpustných polymerních iontoměničů využít iontové kapaliny s objemným kationtem, obecně amoniových nebo fosfoniových solí, jejichž jednou z typických vlastností je právě možnost výměny aniontu, která navíc ovlivňuje fyzikálně-chemické vlastnosti nově vzniklých iontových párů, mimo jiné dochází i ke změně rozpustnosti iontovou výměnou nově vzniklé iontové kapaliny[48]. **[P10]** Tvorba iontových párů mezi sulfoskupinami kyselých barviv a kvartérními amoniovými nebo fosfoniovými solemi je známá a v oblasti kapalinové chromatografie v současnosti běžně využívaná technika[49]. Pokud je kation amoniové nebo fosfoniové soli dostatečně objemný, substituovaný nepolárními alkyl nebo arylskupinami, dochází při tvorbě iontových párů mezi objemným aniontem kyselého barviva a objemným kationtem amoniové či fosfoniové soli k výraznému nárůstu molekulové hmotnosti vzniklého iontového páru, tvorba takových makromolekul je doprovázena výrazným snížením rozpustnosti vzniklého iontového páru ve vodném roztoku Závislost tvorby iontových párů mezi reaktivními kyselými barvivy a ethyl(trifenyl)fosfonium-bromidem nebo tetrafenylfosfonium-bromidem na pH byla podrobně studována a publikována[50]. **[P14]** Interakci aromatických sulfonových kyselin či jejích solí s amoniovými a fosfoniovými solemi ve vodném roztoku znázorňuje následující rovnice[48]:

$$R_4N^+ X^- + Ar\text{-}SO_3^-Na^+ \rightarrow Ar\text{-}SO_3^-R_4N^+ + Na^+X^-$$

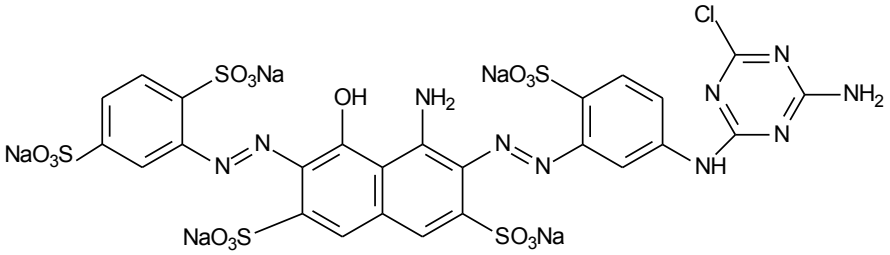
$$R_4P^+ X^- + Ar\text{-}SO_3^-Na^+ \rightarrow Ar\text{-}SO_3^-R_4P^+ + Na^+X^-$$

Tvorba iontových párů vede ke srážení vznikajících málo rozpustných solí $Ar\text{-}SO_3^-R_4N^+$ či $Ar\text{-}SO_3^-R_4P^+$ z vodného roztoku, obvykle vzniká viskózní kapalina s hustotou nižší než 1, kterou je možné s výhodou oddělit sedimentací. Pro účinné srážení obvykle stačí použít 1 mol amoniové nebo fosfoniové soli (s objemným organickým kationtem) na 1 mol soli arensulfonové kyseliny. Jako ilustrativní příklad může sloužit níže uvedené schéma tvorby soli reaktivního barviva Ostazinová modř H5G s iontovou kapalinou trihexyl(tetradecyl)fosfonium-bromidem (**Schéma 12**).

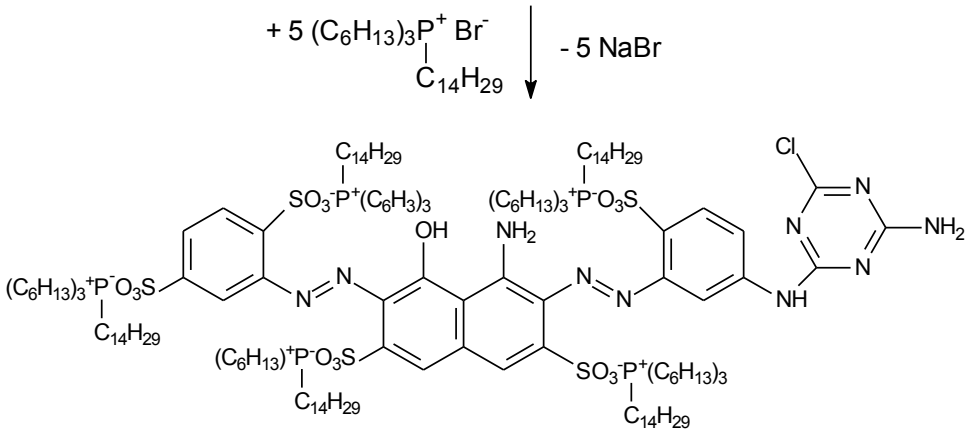
U produktu srážení symetrického azobarviva Chrysofenin (struktura viz. **Schéma 4**) s tetrafenylfosfonium-bromidem byly pomalou krystalizací z dichlormethanu získány krystaly vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu. Krystalický produkt byl získán i srážením Chrysofeninu s 1-benzyl-3-methylimidazolium-chloridem a následnou krystalizací z methanolu (viz. **Obr. 6**).



trihexyl(tetradecyl)fosfonium-bromid
$M_r(C_{32}H_{68}PBr)$=563,7 g/mol



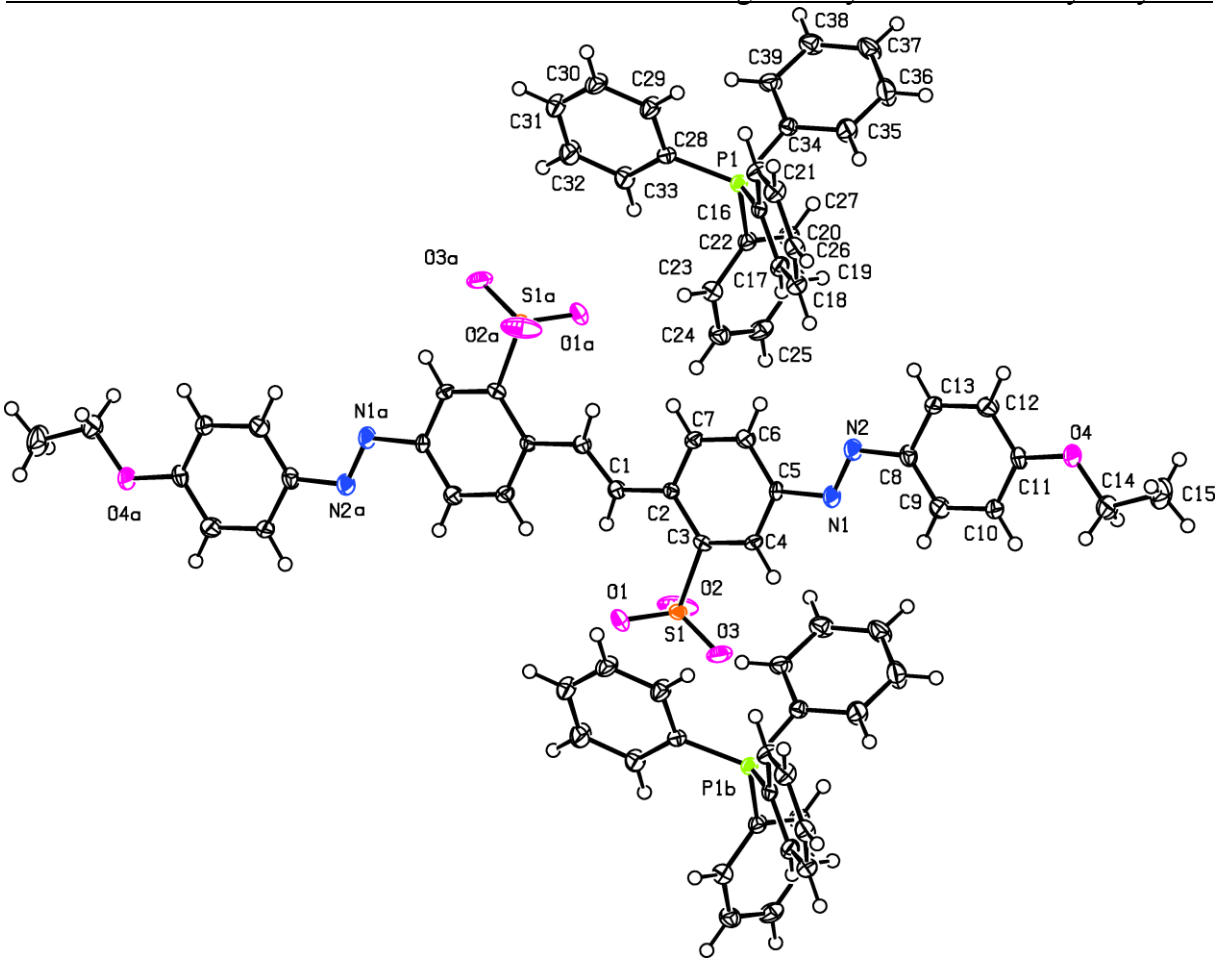
Ostazinová modř H5G, $C_{25}H_{14}ClN_{10}Na_5O_{16}S_5$, M_r= 1021,14 g/mol



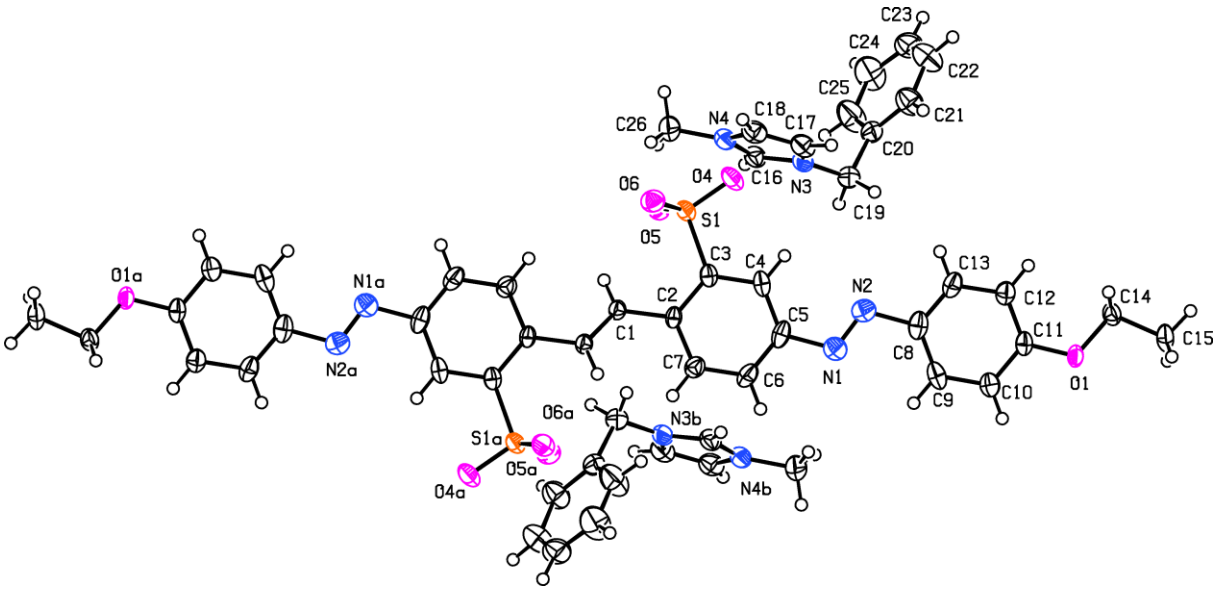
ve vodě nerozpustná iontová kapalina sumárního vzorce $C_{186}H_{356}ClN_{10}O_{16}P_5S_5$, M_r= 3339,55 g/mol

Schéma 12: Znázornění iontové výměny sodných kationtů u reaktivního barviva Ostazinová modř za objemné tetraalkylfosfoniové kationty vyvolané přídavkem iontové kapaliny trihexyl(tetradecyl)fosfonium-bromidu[48] do vodného roztoku zmiňovaného barviva.

Nevýhodou uváděného postupu založeného na použití iontových kapalin je skutečnost, že většina kvartérních amoniových nebo fosfoniových solí má biocidní vlastnosti a je toxická pro vodní organismy, takže zbytkový obsah těchto látek ve vodě může představovat potenciální riziko pro biologický stupeň čištění v čistírně odpadních vod. Postup srážení kyselých barviv amoniovými solemi lze však s výhodou kombinovat s účinkem anorganických koagulantů (železitých nebo hlinitých solí), které jednak zlepšují separovatelnost vznikající nerozpustné



Chrysofenin.2Ph$_4$P



Chrysofenin.2BzMIM

Obr. 6: Struktura ve vodě nerozpustných solí vzniklých srážením vodného roztoku barviva Chrysofenin přídavkem vodného roztoku Ph_4PBr nebo iontové kapaliny BzMIMCl.

soli barvivo-$SO_3^-NR_4^+$, která je účinně nabalena na vločky vznikajícího $Fe(OH)_3$ nebo $Al(OH)_3$. Vysrážené barvivo ve formě soli barvivo-$SO_3^-NR_4^+$ sorbované na vločkách $Fe(OH)_3$ nebo $Al(OH)_3$ lze takto snadno izolovat sedimentací, pevný podíl není hydroskopický, i na vzduchu se dobře suší. Postup využívající kombinace působení kvartérních amoniových solí a anorganických koagulantů pro čištění odpadních vod z výroby nebo aplikace kyselých barviv byl patentován Univerzitou Pardubice[51] a patentovaný postup byl nabídnut prostřednictvím Centra transferu technologií a znalostí Univerzity Pardubice podniku Synthesia, a.s., komercializace patentovaného postupu je v současné době předmětem jednání. **[P16]** Byly provedeny laboratorní experimenty zaměřené na možnost aplikace výše uvedeného postupu pro odstraňování sloučenin zvyšujících parametr AOX v technologických vodách z výroby pigmentu Ostazinová červeň F2RA (viz. **Obr. 2** na str. 11 a **Schéma 13**) a z výroby Versálové žluti 2RLP, kdy se ve vodných filtrátech po izolaci těchto pigmentů předpokládá přítomnost nezreagovaného 2,5-dichloranilinu a 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny a/nebo vedlejších produktů z nich vznikajících.

Pro účel technologického ověření patentu byla využita stávající provozní aparatura používaná pro decentralizované čištění vodných filtrátů po izolaci pigmentových laků s použitím práškového aktivního uhlí (konvenční technologie čištění). Tato aparatura se skládá z míchané jímky R2, ve které se upravuje pH čištěné vody a přidává se sorbent, po 30 minutách míchání při vhodném pH následuje přečerpávání na kleračního kalolis, filtráty z tohoto kalolisu jsou dále přečerpávány na adsorční kolony plněné granulovaným aktivním uhlím (**Schéma 12**, **Obr. 7-9**). Předčištěná voda z adsorpčních kolon je vypouštěna do kanalizace, která je svedena do centrální BČOV.

AOX analýzy prokázaly, že patentovaný postup funguje a během 3.6.-7.7. 2014 bylo na provoze AZO II, SBU Barviva a pigmenty, firmy Synthesia, a.s., úspěšně provedeno provozní ověření výše popisovaného postupu. **[P19]**

Postup srážení halogenovaných aromatických sulfonových kyselin z vodných filtrátů z izolace Versálové žluti 2RLP (**Obr. 2** na str. 11) byl úspěšně ověřen i v improvizovaném provedení v 1 m^3 kontejneru s použitím míchání směsi tlakovým vzduchem přiváděným ke dnu nádoby (**Obr. 10**).

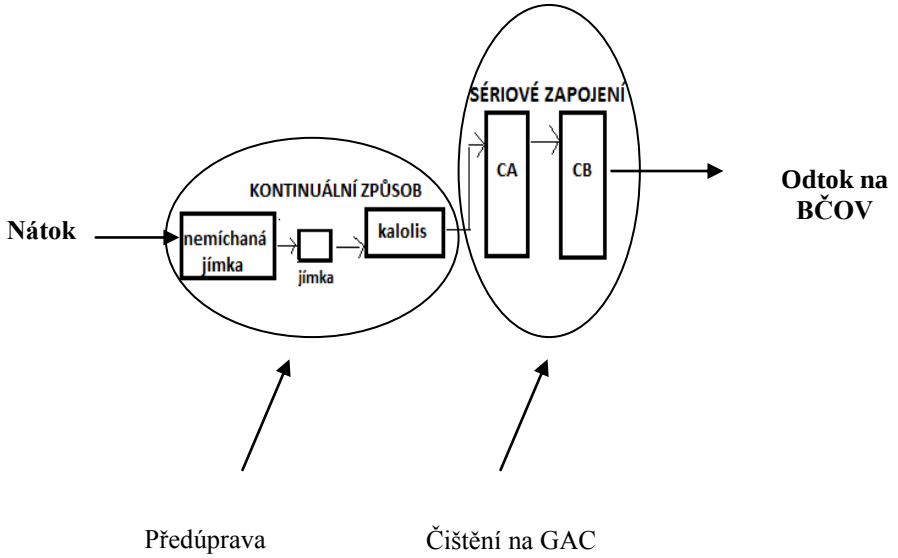


Schéma. 12: Znázornění zařízení použitého pro průmyslové ověření patentované technologie[51]

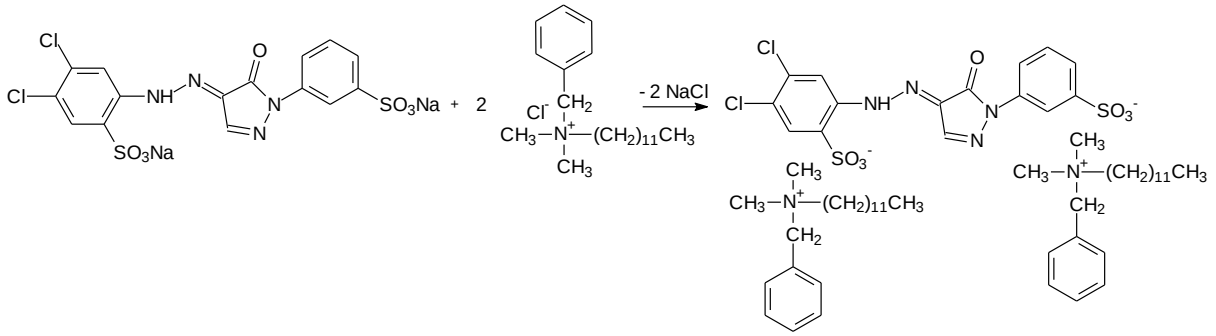


Schéma. 13: Reakce benzalkonium chloridu se sodnou solí Versálové žluti 2RLP.

Obr. 7: Kontejner s 40%ním roztokem síranu železitého, v pozadí kleračního kalolis použitý pro oddělování sraženiny vznikající při odstraňování AOX z vodných filtrátů vznikajících při izolaci pigmentových laků působením směsi benzalkonium chloridu a síranu železitého.

Obr. 8: Připravený roztok benzalkonium chloridu ve 40%ním síranu železitém (ve vědru); benzalkonium chlorid (v kontejneru přikrytém tkaninou) byl taven externím ohřevem vodní parou a navažován a v roztoku síranu železitého rozpouštěn ve formě taveniny.

Obr. 9: Aparatura R2 (míchaná 10 m^3 jímka), kde bylo prováděno srážení halogenovaných arensulfonových kyselin z vodných filtrátů po izolaci pigmentových laků. V popředí kontejner s 40%ním roztokem síranu železitého, s benzalkonium chloridem (v kartonové krabici) a pytle s práškovým aktivním uhlím používaným při konvenčním způsobu čištění vod).

Obr. 10: Improvizovaný způsob srážení halogenovaných arensulfonových kyselin z vodných filtrátů po izolaci Versálové žluti 2RLP (struktura viz. Schéma 13) v kontejneru za míchání uváděním proudu tlakového vzduchu gumovou hadicí ke dnu kontejneru.

4. Průmyslově použitelné postupy pro štěpení vazby C-X u aromatických halogenderivátů

Během výroby chemických specialit na bázi alifatických, aromatických a heterocyklických halogenderivátů může docházet k jejich emisím do složek životního prostředí[1].

Pro omezování těchto emisí je využívána celá řada metod, které lze rozdělit na techniky regenerační a neregenerační[1]. Mezi běžné neregenerační patří termický rozklad působením vzduchu jako oxidačního činidla (spalování) a bioorientované metodiky, které ale v případě organických halogenderivátů mají jen omezené použití[1]. Mezi běžné regenerační techniky patří kondenzace (vymražování), membránová separace, absorpce do absorpční kapaliny a adsorpce na pevný sorbent (obvykle aktivní uhlí)[1]. Zachycené halogenderiváty jsou dle možností a ekonomické náročnosti buď recyklovány nebo spalovány za kontrolovaných podmínek ve spalovnách nebezpečného odpadu[1]. Nevýhodou spalování coby destrukční metody pro odstraňování organických halogenderivátů je tvorba stabilní a toxických vedlejších produktů typu polyhalogenovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F) i za kontrolovaných podmínek spalování a tvorba halogenovodíků nebo halogenů, což s sebou přináší nutnost následného účinného čištění spalin[52]. Proto jsou zařízení používaná pro spalování organických halogenderivátů (spalovny nebezpečného odpadu) investičně velmi drahá zařízení, která si většina provozovatelů výroby organických chemických specialit nemůže dovolit. Pro destrukci malého množství organických halogenderivátů (např. rozptýlených v odpadních vodách) jsou proto používány alternativní postupy chemické oxidace, při nichž se využívá silných oxidačních činidel (ozonu, peroxidu vodíku, apod.). Postupy chemické oxidace jsou technologicky dobře zvládnuté a využívané při odstraňování alifatických halogenderivátů, ale účinné odstranění aromatických halogenderivátů metodami chemické oxidace vyžaduje velké přebytky finančně nákladných oxidačních činidel, protože vazby C-H a C-C bývají mnohem náchylnější k oxidaci než vazby uhlík-halogen (C-X) [53,54,55,56,57], což dokládá příklad oxidativního odbourávání 4-chlorbenzoové kyseliny působením ozonu[57], při kterém vzniká řada chlorovaných derivátů hydroxybenzoových kyselin, které až působením přebytku ozonu postupně podléhají mineralizaci až na oxid uhličitý, vodu a chlorovodík, viz. **Schéma 14**.

Použití silných oxidačních činidel při oxidaci organických látek přítomných ve vodách obsahujících anorganické halogenidy vede k tvorbě halogenů (Br_2, Cl_2, I_2) nebo sloučenin

s halogeny ve vyšších oxidačních stavech (HBrO, HClO, HIO_3 a dalších)[58,59,60], které při reakcích s organickými látkami poskytují stabilní aromatické halogenderiváty[61].

Aby došlo k rozkladu původních halogenovaných sloučenin i halogenderivátů vytvářených *de-novo* syntézou z *in-situ* produkovaných halogenačních činidel, je nutné použít velkých přebytků oxidačních činidel. Výsledkem jsou pak neúnosně vysoké náklady na proces chemické oxidace[57-62].

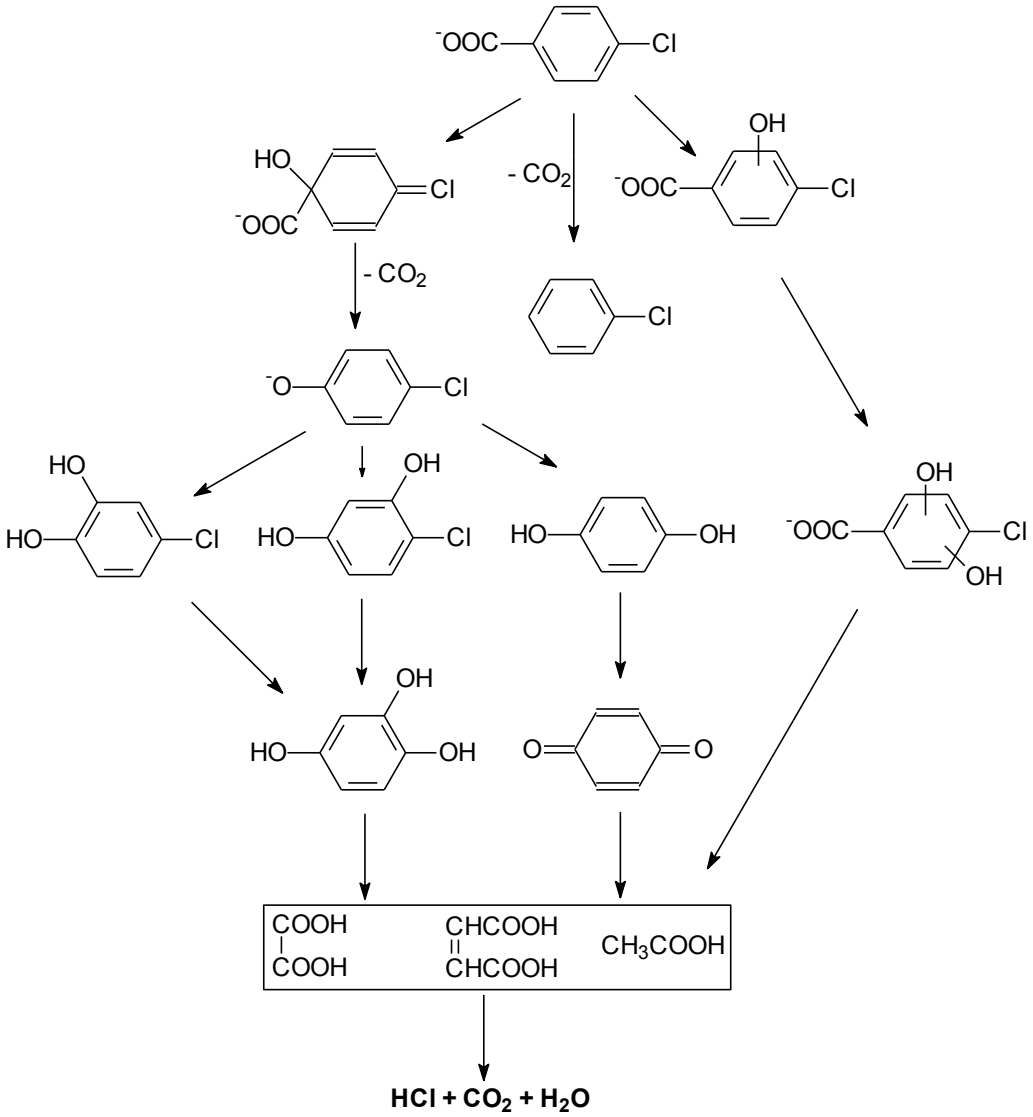


Schéma 14: Průběh chemické oxidace 4-chlorbenzoové kyseliny v modelové odpadní vodě[57]

4.1 Použití nukleofilní aromatické substituce halogenu pro odstraňování AOX na bázi halogenovaných s-triazinů

Halogen vázaný na organický skelet lze nukleofilně substituovat (solvolyzovat)[63,64], ale většina aromatických halogenderivátů pro účinnou hydrolýzu (solvolýzu) vyžaduje velmi energické podmínky (je známo, že např. chlorbenzen je účinně přeměňován na fenol působením taveniny NaOH teprve při teplotě 360-390 ^oC)[65].

Metoda chemické hydrolýzy je dobře využitelná pro odstraňování AOX z odpadních vod produkovaných při výrobě tzv. reaktivních barviv. Tato speciální skupina kyselých barviv obsahuje ve své struktuře kovalentně vázanou reaktivní funkční skupinu. Reaktivní barviva díky přítomnosti reaktivní skupiny při barvení vytvářejí kovalentní vazby s molekulami vybarvovaného materiálu (**Schéma 15**).

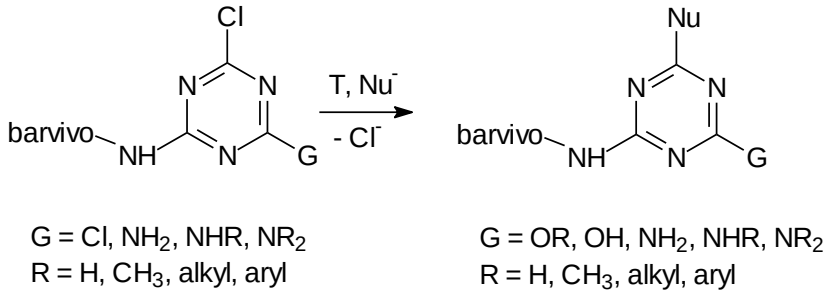
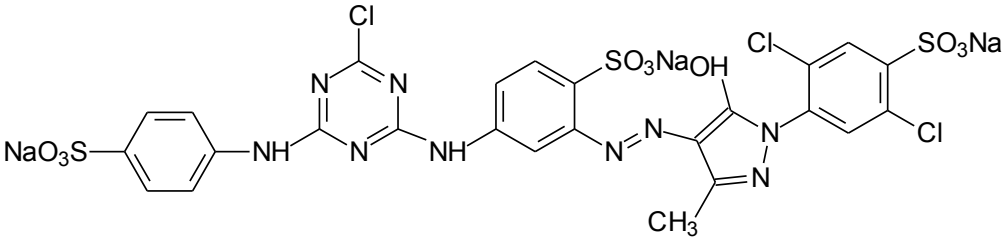


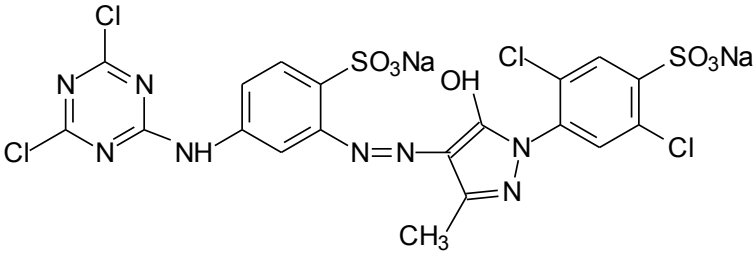
Schéma 15: Nukleofilní aromatická substituce chloru reaktivní skupiny barviva za nukleofil (při vybarvování celulózy Nu= RO^-) nebo aminoskupinou (při vybarvování vlny Nu= NH_2), při hydrolýze Nu = OH^-.

Triazinová reaktivní barviva mají v molekulách jako reaktivní skupinu vázaný monochlor- nebo dichlor-1,3,5-triazin, v závislosti na počtu chloru na triazinovém cyklu je možné proces vybarvování provádět při nízké teplotě (do 40 ^oC) nebo při teplotě blízké varu vody (95-100 ^oC). Taková barviva rozpuštěná ve vodném roztoku bývají biologicky neodbouratelná nebo pouze obtížně odbouratelná, navíc zvyšují kromě parametru $CHSK_{Cr}$ a TOC i parametr AOX. Běžná technika snižování parametru AOX u vod znečištěných výše uváděnými reaktivními barvivy je založena na chemické hydrolýze, která se provádí několikahodinovým varem silně zalkalizovaných vodných filtrátů po izolaci reaktivních barviv vysolením a následnou filtrací na kalolisu. Za těchto podmínek dochází k hydrolýze chloru vázaného na triazinovém skeletu, ale produktem jsou hydrolyzovaná barviva, která jsou ve vodě rozpustná prakticky stejně jako původní nehydrolyzovaná reaktivní barviva. Halogenované heteroaromatické sloučeniny je možné tímto postupem účinně přeměnit na příslušné hydroxyderiváty, čímž dojde

k odstranění AOX, ale organické znečištění hydrolyzovaných vod zůstává prakticky stejné. Navíc, některá triazinová barviva mají navíc kvůli dosažení optimálního odstínu ve své struktuře na aromatický skelet vázaný jeden nebo více atomů halogenu[3], příkladem takových reaktivních barviv jsou Ostazinové žluti H-5G a S-6G.



Ostazinová žluť H-5G



Ostazinová žluť S-6G

U vod s obsahem těchto barviv je pak snížení obsahu AOX metodou alkalické hydrolýzy pouze dílčí, dojde k hydrolýze halogenů vázaných na triazinovém skeletu, ale 4-substituovaná 2,5-dichlorbenzensulfonová kyselina vázaná ve struktuře zmiňovaných barviv za těchto podmínek nehydrolyzuje.

Při řešení projektu MPO (Chemické modifikace huminových kyselin a jejich využití, ev.č.: 2A-1TP1/130) jsme prokázali, že přírodní produkty rozkladu organické hmoty rozpustné v alkalickém vodném roztoku, ale prakticky nerozpustné v kyselém roztoku, které se označují jako huminové kyseliny (HA), je možné chemicky modifikovat vhodnými elektrofilními činidly (viz. **Schéma 16**). HA jsou známy svou schopností vázat kationty těžkých kovů[66], využívají se proto mimo jiné v oblasti sanačních technologií. Je tomu tak proto , že huminové kyseliny jsou levné a v ČR široce zastoupené, ve formě oxyhumolitu (kapucínu) doprovázejí ložiska hnědého uhlí, využívají se např. jako zdroj humusu při pěstování kulturních rostlin. Huminové kyseliny jsou těženy mimo jiné v Severních Čechách u obce Bílina a zpracovávány firmou Humatex a.s. na sodné nebo draselné soli, které mají zajímavé komerční využití[67].

Známého faktu, že huminové kyseliny mají ve své struktuře vázány OH skupiny a navíc jsou ve vodě rozpustné v alkalickém, ale málo rozpustné v kyselém prostředí, jsme využili pro modifikaci postupu nukleofilní substituce chloru u triazinových reaktivních barviv rozpuštěných ve vodném roztoku. Postup založený na přídavku huminových kyselin do zalkalizovaných vodných filtrátů s obsahem triazinových barviv kombinuje proces chemisorpce a adsorpce na levný a snadno dostupný koagulant, jakým huminové kyseliny jsou. Přídavek humátů alkalických kovů do odpadních vod s obsahem reaktivních barviv s reaktivními skupinami na bázi chlortriazinu v množství zaručujícím dostatečně vysoké pH vzniklého roztoku (pH vyšší než 10) a následný ohřev těchto vod na teplotu kolem 90° C po dobu nejméně 60 minut vede ke kvantitativní substituci chloru na triazinovém skeletu ve vodě rozpuštěných barviv za nukleofilní skupiny huminových kyselin. Následné ochlazení a okyselení vod po ukončení reakce vede ke koagulaci a flokulaci huminových kyselin s chemisorbovaným triazinovým barvivem, tyto huminové kyseliny je následně možné izolovat filtrací. Výsledkem procesu je snížení obsahu AOX prakticky na nulu a k výrazné snížení parametru $CHSK_{Cr}$, TOC a barevnosti takto čištěných vod. Navíc jsme prokázali, že pro chemisorpci reaktivních barviv použité huminové kyseliny s navázanými barvivy obsahujícími sulfoskupiny mají často lepší sorpční, respektive iontově výměnné vlastnosti pro kationty těžkých kovů a objemné organické kationty[68] než huminové kyseliny izolované z komerčních humátů.

Výhodou tohoto postupu je dále skutečnost, že vznikající kal huminových kyselin s navázanými kyselými barvivy má lepší iontověvýměnné vlastnosti než původní huminové kyseliny, které se i v ČR využívají v sanačních technologiích pro vázání těžkých kovů ze spodních vod[69]. Tento postup chemisorpce reaktivních barviv za vzniku nového koagulantu na bázi huminových kyselin byl Univerzitou Pardubice společně s podnikem SYNPO, a.s. přihlášen k patentové ochraně[70], v současné době je v SBU Barviva a pigmenty (podniku Synthesia a.s.) laboratorně ověřováno jeho technologické využití. **[P18]**

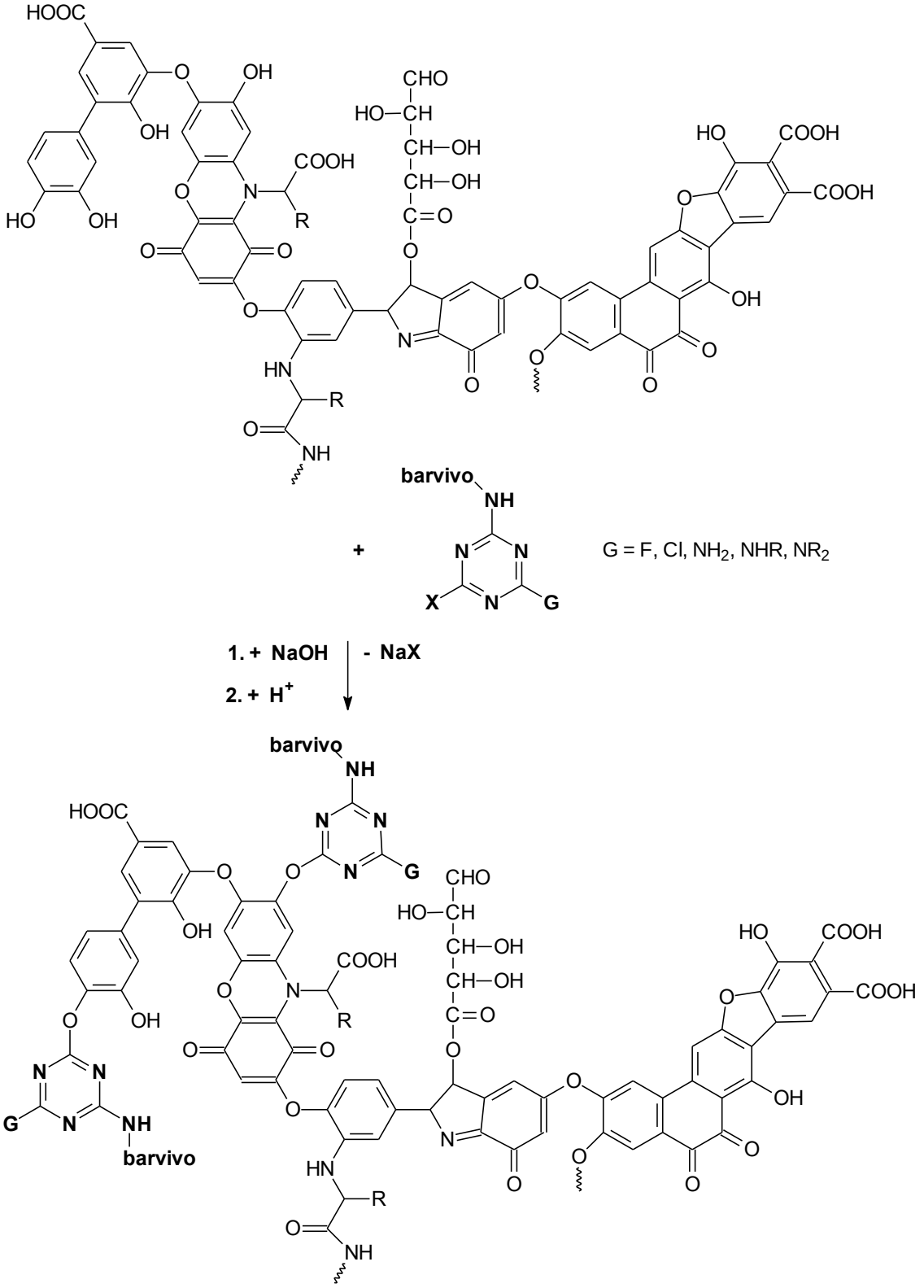


Schéma 16: Reakce huminové kyseliny (HA, struktura dle Stevensona[71]) s monochlortriazinovým barvivem.

4.2 Publikované postupy odbourávání AOX chemickou redukcí

Velmi účinnou alternativou pro odbourávání aromatických halogenderivátů je využití redukčních postupů, jejichž hlavní výhodou je selektivita reakce, která umožňuje použití malého přebytku účinného redukčního činidla a použití mírných reakčních podmínek (ve srovnání s chemickou oxidací), což zamezuje vznik polychlorovaných bifenylů, dibenzo-*p*-dioxinů a dibenzofuranů.

Pro dehalogenaci alifatických halogenderivátů ve vodném prostředí je možné použít některých silných redukčních činidel, jakými jsou $NaBH_4$, SmI_2[72], neušlechtilé kovy (Al, Fe, Mg, Zn, ...)[73,74]. V současné době jsou pro dehalogenaci organických halogenderivátů intenzivně zkoumány postupy založené na aplikaci neušlechtilých kovů ve formě nanočástic[75], ale z publikovaných dat je patrné, že nanočástice neušlechtilých kovů bez účinné katalýzy obvykle platinovými kovy nejsou pro účinnou dehalogenaci aromatických halogenderivátů použitelné. Bylo publikováno, že při dechloraci hexachlorbenzenu nanočásticemi železa použitými v obrovském přebytku (molární přebytek nano-Fe proti hexachlorbenzenu byl 6800-násobný!) byl po 96 hodinách působení izolován 1,2-dichlorbenzen jako konečný produkt dechlorace[76], přičemž ale i po tak dlouhé době reakce byla konverze hexachlorbenzenu na méně chlorované benzeny asi jen 70 %. Při experimentech s dehalogenací PCB 21 (2,3,4-trichlorbifenylu) nanočásticemi železa[77] za laboratorní teploty byl vypočten poločas dehalogenace PCB 21 na 347 dní při použití více než $1{,}67.10^6$-násobného molárního přebytku železa vůči PCB 21. Dehalogenace polychlorovaných a polybromovaných bifenylů práškovým železem kvantitativně probíhá až při teplotách nad 350 ^oC[78]. Bez katalýzy probíhá i debromace polybromovaných aromatických sloučenin s $NaBH_4$ velmi pomalu[79].

z dostupných postupů aplikovatelných pro dehalogenace aromatických halogenderivátů v prostředí bezvodých rozpouštědel je použití slitin kovů, jakými jsou slitina sodíku s draslíkem[80,81] a sodíku s olovem a mědí[82]. Pro redukce v bezvodém prostředí bylo také popsáno synergické působení klastrů hliníku s niklem syntetizovaných *in-situ* redukcí ekvimolárního množství $Al(Acac)_3$ a $Ni(OAc)_2$ rozpuštěných v *terc*-butylalkoholu působením hydridu sodného[83].

Pro reduktivní dehalogenaci aromatických halogenderivátů byla popsána řada redukčních činidel s použitím katalyzátorů na bázi platinových kovů. Je známo, že redukce nitroskupiny u halogenovaných nitrobenzenů vodíkem za tlaku s použitím katalyzátorů na bázi platinových kovů je doprovázena hydrodehalogenací[84] Dobré výtěžky hydrodehalogenace však obvykle poskytují až speciální typy katalyzátorů[85].

Místo vodíku, který je sice levný, ale vyžaduje práci v tlakových zařízení ze speciálních konstrukčních materiálů odolných vůči chloridové korozi, je možné použít i tzv. transfer hydrogenaci za katalýzy solemi nebo komplexy palladia, při které je zdrojem vodíku v alkalickém prostředí snadno oxidovatelná anorganická sloučenina (např. práškový hliník v alkalickém vodném roztoku[86], $NaBH_4$[87] nebo Cp_2TiCl_2 v prostředí pyridinu[88]) nebo organická sloučenina (např. paraformaldehyd[89], triethylamonium-formiát[90], isopropylalkohol, cyklohexanol[91] nebo polymethyl(hydrosiloxan)[92]).

Je známo, že účinnou dehalogenaci aromatických halogenderivátů je možné provádět neušlechtilými kovy aktivovanými pokovením hydrogenačními katalyzátory (běžně platinovými kovy, obvykle palladiem)[93], přičemž rychlost reakce se oproti nepokovenému neušlechtilému kovu zvýší nejméně o 2 řády[92]. Dle výzkumu pracovníků ÚCHP AV ČR (prof. Kaštánek a kol.) je však aplikace palladiem pokovených částic železa přinejmenším v oblasti sanačních technik v ČR ekonomicky neúnosná[92].

Bylo též publikováno, že produkty reduktivní dehalogenace někdy vznikají při Ullmannově syntéze biarylů[94,95]. Autor této práce prokázal, že pokud je při Ullmannově syntéze biarylů ve vodném prostředí při 95 ^{o}C měď nahrazena slitinou mědi s neušlechtilým kovem (mosazí, bronzí nebo Devardovou slitinou), dochází přednostně k debromaci bromaminové kyseliny místo tvorby biarylu[96] (**Schéma 17**).

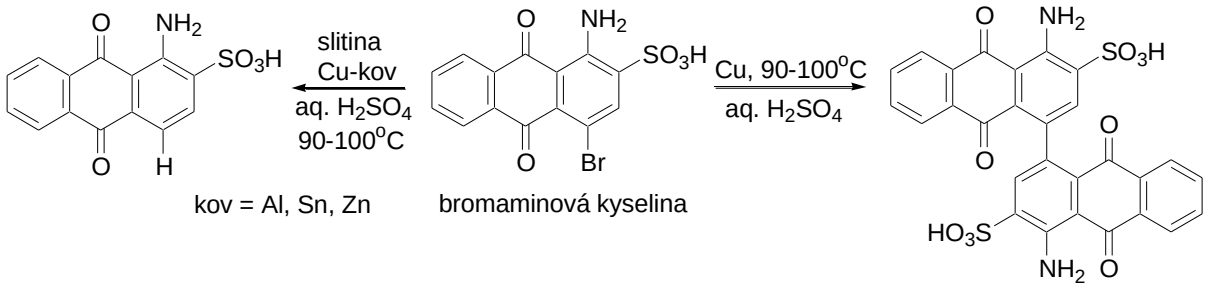
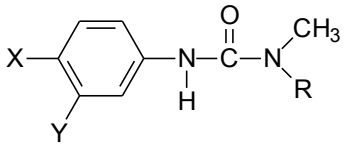


Schéma 17: Redukce vs. Ullmannova reakce tzv. bromaminové kyseliny v kyselém vodném roztoku zahorka[96]

Je také známo, že některé slitiny hliníku, jako jsou Raneyovy slitiny hliníku s kobaltem nebo niklem[97,98,99,100,101,102], za varu ve vodném roztoku NaOH redukují vazbu uhlík-halogen, v bezvodém prostředí s použitím roztoku alkoholátů v příslušném alkoholu dochází k substituci halogenu za alkoxyskupinu[101]. Výsledky experimentálního výzkumu možností jednoduché degradace průmyslově důležitých aromatických halogenderivátů reduktivní dehalogenací popisovaného v této práci ukázaly, že právě slitiny hliníku s niklem a s mědí jsou nadějnými, komerčně dostupnými a ve srovnání s ostatními v literatuře popsanými činidly levnými a snadno s použitím běžného laboratorního i provozního zařízení v alkalickém vodném roztoku a za laboratorní teploty aplikovatelnými dehalogenačními činidly[103,104,105,106,107,108]. **[P3], [P5], [P7], [P8], [P11], [P15], [P17]**

4.3 Průmyslový význam halogenovaných anilinů a problematika jejich odstraňování z vod chemickou degradací

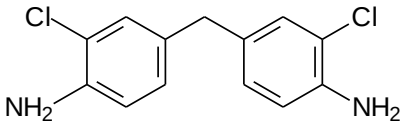
Halogenované aniliny patří mezi důležité výchozí sloučeniny pro výrobu pesticidů a léčiv, jako jsou např. substance Brimonidin a Tizanidin vyráběné firmou Farmak, a.s. (viz. Schéma 1)[2]. Pro výrobu významné skupiny herbicidně působících halogenovaných fenylmočovin[109], se používají monohalogenaniliny (XANy) 4-brom- a 4-chloranilin (herbicidy Metobromuron, Monuron, Monolinuron) a dále polyhalogenaniliny, mezi které patří např. 3,4-dichloranilin (herbicidy Diuron, Linuron, Neburon).



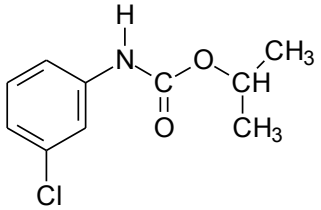
X = Cl, Y = H, R = CH_3 Monuron
X = Cl, Y = Cl, R = CH_3 Diuron
X = Cl, Y = Cl, R = OCH_3 Linuron
X = Cl, Y = Cl, R = $(CH_2)_3CH_3$ Neburon
X = Cl, Y = H, R = OCH_3 Monolinuron
X = Br, Y = H, R = OCH_3 Metobromuron
X = CH_3, Y = Cl, R = CH_3 Chlorotoluron
X = OCH_3, Y = Cl, R = CH_3 Metoxuron
X = Br, Y = Cl, R = OCH_3 Chlorobromuron
X = H, Y = CF_3, R = CH_3 Fluometuron

2-Chloranilin je využíván pro výrobu diaminu označovaného zkratkami MOCA, Bisamine, který je používán jako meziprodukt pro výrobu polyurethanů.

3-Chloranilin je používán mimo jiné pro výrobu regulátoru růstu Chlorpropham, který se používá pro ošetření např. brambor proti nežádoucímu klíčení[110].

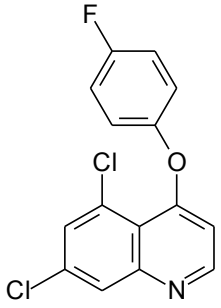


Bisamine (MOCA)



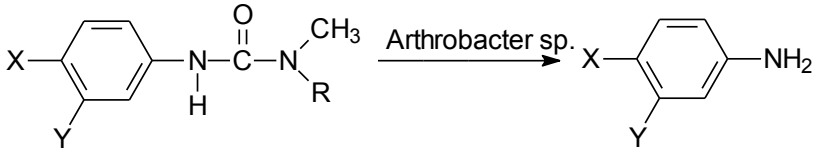
Chlorpropham

3,5-Dichloranilin je používán pro výrobu fungicidu Quinoxyfen používaný mimo jiné pro ochranu vinné révy[111]



Qiunoxyfen

Přitom biodegradace halogenovaných anilinů v přírodním prostředí je velmi problematická. Příkladem může být studie Tixiera a kolektivu[112], ve které je popsána hydrolytická biodegradace herbicidů Diuronu na 3,4-dichloranilin a Chlortoluronu na 3-chlor-4-methylanilin (**Schéma 18**). Autoři studie prokázali, že 3,4-dichloranilin vzniklý hydrolýzou Diuronu je dále metabolizován houbami (např. Aspergilus niger) ne na produkty dehalogenace, nýbrž na příslušný acetylderivát (3,4-dichloracetanilid).



X = Cl, Y = Cl, R = CH_3 Diuron
X = CH_3, Y = Cl, R = CH_3 Chlorotoluron

Biochemická konverze 3,4-DCAN houbou Aspergillus niger na příslušný acetamid je po 1 dni inkubace 54 %, po 5 dnech 63%:

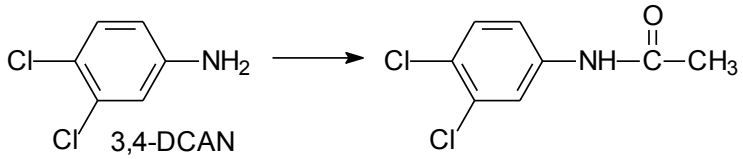
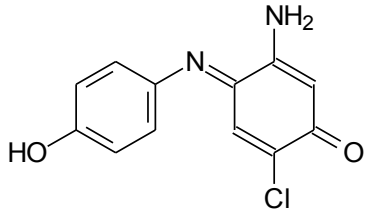
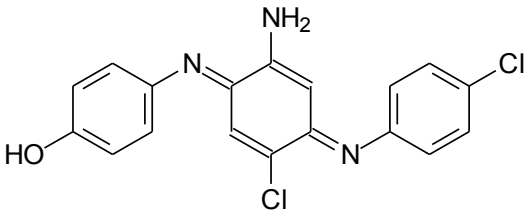


Schéma 18: Průběh biodegradace dvou studovaných herbicidů na bázi chlorovaných fenylmočovin[112]

Mailhot a spol.[58] prokázali, že působením UV záření sice dochází k fotochemické oxidativní degradaci halogenovaných anilinů působením hydroxylových radikálů, ale vedle fotodegradačních procesů, které zahrnují vznik příslušných chinonů a jejich následnou oxidaci až na CO_2, H_2O a HCl, dochází během oxidace i ke vzniku složitějších halogenovaných aromatických sloučenin[58]:





Ani jiná silná oxidační činidla používaná pro čištění odpadních vod kontaminovaných biologicky neodbouratelnými organickými látkami nevedou v případě halogenovaných anilinů k úplné oxidaci na anorganické produkty.

Autor této práce měl možnost prakticky ověřit ve spolupráci s firmou Bochemie, a.s., že ani při použití silného oxidačního činidla, jakým je železan draselný, není zaručeno úplné oxidační odbourání aromatického skeletu halogenovaných anilinů[113]. Při aplikaci alkalických vodných roztoků železanu draselného do vod kontaminových 4-chloranilinem dochází nejen k oxidaci aromatického jádra s následným oxidativním odbouráním vznikajícího chinonu na anorganické produkty, ale i k oxidaci aminoskupiny za vzniku 4-chlor-nitrobenzenu, který je však biologicky ještě hůře odbouratelný než původní 4-chloranilin[113].

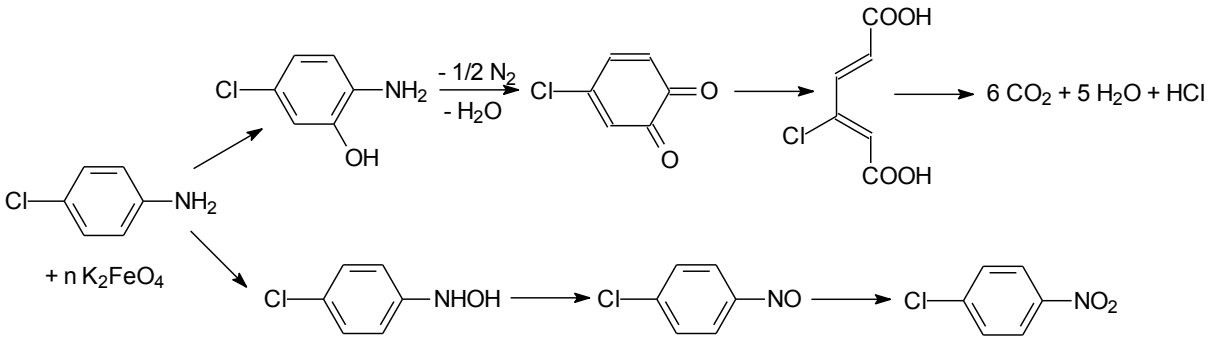


Schéma 19: Schématické znázornění průběhu oxidace 4-chloranilinu s použitím železanu draselného[113].

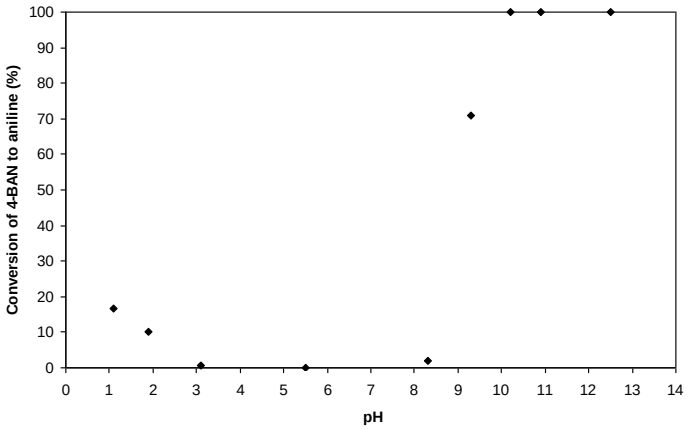
4.4 Reduktivní dehalogenace halogenovaných anilinů

Výše uvedené skutečnosti vedly k myšlence experimentálně ověřit reduktivní dehalogenaci halogenovaných anilinů ve vodném roztoku s tím, že vzniklý anilin je relativně snadno biodegradovatelný[114] až na dusík, CO_2 a H_2O. Cílem bylo najít univerzální dostatečně účinné dehalogenační činidlo, které by redukovalo halogenované aniliny s vysokou konverzí až na anilin za laboratorní teploty. Při ověřování procesu dehalogenace halogenovaných anilinů byla na počátku použita Raneyova Al-Ni slitina. **[P3]**, **[P5]**, **[P7]**, **[P8]**, **[P11]**

4.4.1 Redukce halogenovaných anilinů působením Al-Ni v roztocích pufrů

Pro orientační experimenty byl zvolen 4-bromanilin (4-BAN) a jeho dehalogenace byla testována nejprve v prostředí vodných pufrů s použitím Raneyovy Al-Ni slitiny. Profil pH dehalogenační reakce 4-BAN v pufrech (pro oblast pH > 9 byly použity edetanové pufry) s použitím Raneyovy Al-Ni slitiny ilustruje **Obr. 12**.

Edetanové pufry byly pro bazickou oblast použity proto, že prováděné experimenty prokázaly závislost konverze dehalogenační reakce nejen na pH, ale i na druhu použitého pufru[104].**[P7]**

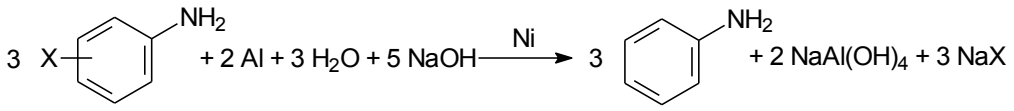


Obr. 12: pH profil účinnosti debromace 4-bromanilinu Raneyovou Al-Ni slitinou[105]

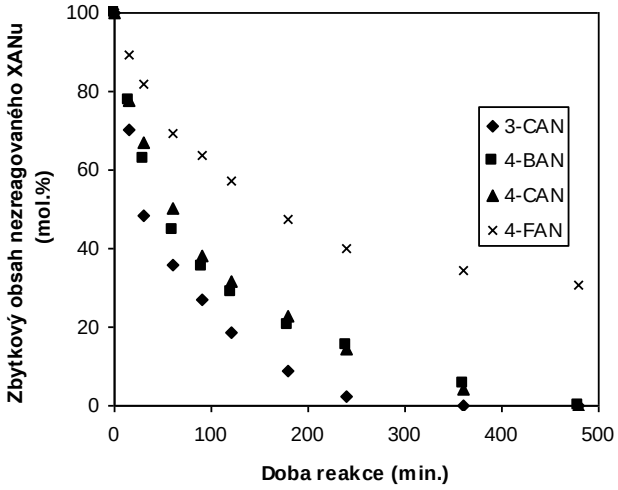
Debromace v uhličitanovém pufru (vodném roztoku $NaHCO_3/Na_2CO_3$ s pH=10,3) za jinak prakticky stejných podmínek probíhala s výrazně nižší konverzí než debromace v edetanovém pufru (pH=10,1). Následná ICP-OES analýza prokázala, že obsah hliníku ve filtrátech reakční směsi z debromace v uhličitanovém pufru je výrazně nižší než obsah hliníku po jinak stejným

způsobem provedené debromaci v edetanovém pufru. Tento fakt koresponduje se známou skutečností, že hydroxid hlinitý je v rozsah pH mezi hodnotami 4 až 9,5 ve vodě málo rozpustný, lze předpokládat, že vytváří málo rozpustnou vrstvu na povrchu katalyticky působících částic niklu vznikajících při rozpouštění Raneyovy Al-Ni slitiny[104]. Přídavkem solí organických kyselin (soli ethylendiamintetraoctové nebo citronové kyseliny) dochází k rozpouštění hydroxidu hlinitého a debromace probíhá kvantitativně[104] za podmínky, že je použito dostatečného přebytku Raneyovy Al-Ni slitiny.

V dalších experimentech bylo ověřeno, že úplnou dehalogenaci nejen 4-BAN, ale i 3- a 4-chloranilinu (souhrnně halogenanilinů, dále jen XANů) v edetanovém pufru s pH=10,9 je nutné použít přebytek redukčního činidla v molárním poměru XAN : Al : Ni = 1 : 2,5 : 1,15.
Dehalogenaci halogenanilinů (XANů) působením Al-Ni slitiny v alkalickém prostředí lze popsat souhrnnou rovnicí:

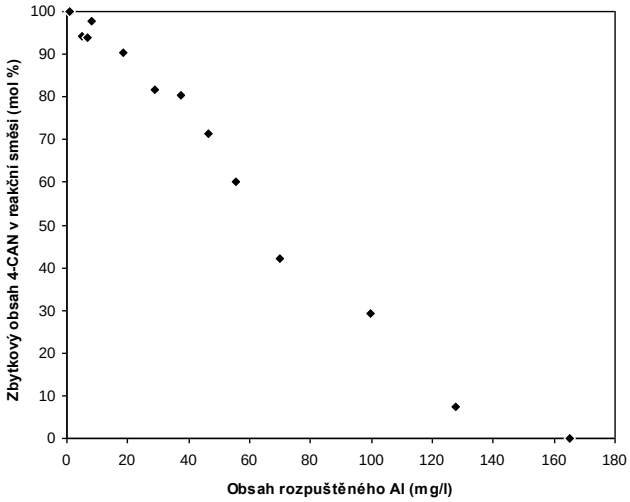


Tak velký přebytek hliníku ve formě Al-Ni slitiny (3,75-násobný) je nutné v případě dehalogenace v edetanovém pufru pH=10,9 použít proto, že rychlost rozpouštění hliníku v uvedeném edetanovém pufru je malá. Bylo prokázáno, že po 17 h intenzivního míchání suspenze 2,7 g Raneyovy Al-Ni slitiny (obsahující 50 hm.% Al a 50 hm.% Ni) v jednom litru edetanového pufru s pH=10,9 došlo dle ICP-OES analýzy k rozpuštění pouze 32 % celkového množství hliníku dodaného ve formě Raneyovy Al-Ni slitiny[78].
Srovnání rychlosti dehalogenace čtyř XANů (1 mmol XAN rozpuštěný ve 200 ml reakční směsi při pH=10,9 s 135 mg Al-Ni slitiny) ve výše zmiňovaném edetanovém pufru při 25°C ukázalo, že nejpomaleji probíhá dehalogenace 4-fluoranilinu (4-FAN), za uvedených podmínek nedojde k jeho úplné dehalogenaci ani po 20 hodinách reakce (viz. **Obr. 13**). 4-Brom- a 4-chloranilin (4-BAN, respektive 4-CAN) jsou dehalogenovány téměř stejnou rychlostí, pro dosažení úplné konverze na anilin je u obou těchto halogenanilinů doba reakce asi 480 minut. 3-Chloranilin (3-CAN) je za stejných reakčních podmínek zcela dehalogenován již po asi 360 minutách reakce. **[P7]**



Obr. 13: Srovnání reaktivity XANů s Al-Ni slitinou za lab. teploty v edetanovém pufru pH=10,9 (100 ml 10 mM roztoku XAN + 100 ml edetanového pufru + 135 mg Raneyovy Al-Ni slitiny.

Bylo prokázáno, že míra dehalogenace XANs souvisí s obsahem z Raneyovy slitiny rozpuštěného hliníku obsaženého ve filtrátech reakční směsi. Souvislost mezi obsahem rozpuštěných hlinitých solí v reakčním roztoku a obsahem dehalogenovaného 4-CAN ukazuje následující **Obr. 14**:

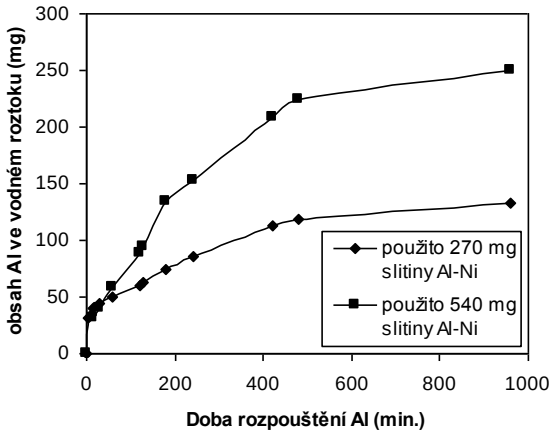


Obr. 14: Závislost průběhu dehalogenace 4-CAN působením Al-Ni slitiny v edetanovém pufru pH = 10,9 (270 mg Al-Ni použito na 0,5 mmol 4-CAN ve 100 ml edetanového pufru)

4.4.2 Redukce halogenovaných anilinů s Al-Ni ve vodném NaOH

Po zkušenostech s dehalogenací XANů v edetanovém pufru byla dehalogenace ověřována také v 10 mM vodném roztoku hydroxidu sodného. Ukázalo se, že dehalogenace všech testovaných XANů probíhá kvantitativně i bez přídavku chelatačních činidel.

Rozpouštění hliníku z Al-Ni slitiny je ve zředěném roztoku NaOH výrazně rychlejší než v edetanovém pufru, hliník přidaný ve formě Al-Ni slitiny při násadě 270 i 540 mg Al-Ni do 100 ml 25 mM roztoku NaOH přejde do reakčního roztoku prakticky kvantitativně po 16 hodinách intenzivního míchání.



Obr. 5: Rychlost rozpouštění Al z Al-Ni slitiny v 1% roztoku NaOH za intenzivního míchání a laboratorní teploty.

Proto lze i 4-FAN (1 mol) po 16 hodinách míchání s 2,5 moly Al ve formě Al-Ni slitiny kvantitativně dehalogenovat.

Na základě získaných údajů byla dehalogenace 4-CAN pro možnost praktického využití ověřována ve zředěném roztoku NaOH, s použitím neušlechtilých práškových kovů (hliníku, hořčíku, zinku a železa) a jejich slitin s mědí a niklem (viz. **Tab. 3**).

Jak je z **Tabulky 3** patrné, slibných výsledků bylo při dehalogenaci dosaženo pouze s Raneyovou slitinou Al-Ni a Devardovou slitinou. **[P11]**

Tab. 3: Dehalogenace 4-CAN s použitím různých redukčních činidel použitých v uvedených násadách na 200 ml 10mM vodného roztoku 4-CAN, ve kterém bylo rozpuštěno uvedené množství báze[104-105]

Exp.č.	Použité redukční činidlo	Násada báze	Konverze na anilin
1	Al prach (20 mmol)	4 g (100 mmol) NaOH	0 %
2	Fe prach (20 mmol)	4 g (100 mmol) NaOH	0 %
3	Mg prach (30 mmol)	4 g (100 mmol) NaOH	0 %
4	Zn prach (30 mmol)	4 g (100 mmol) NaOH	0 %
5	1,8 g of Devardovy slitiny (1,4 mmol Zn and 30 mmol Al)	6 g (150 mmol) NaOH	2 %
6	2,2g Cu-Zn (70/30) (10 mmol Zn)	2 g (50 mmol) NaOH	0 %
7	1,84g H_2CuSn (10 mmol Sn)	2 g (50 mmol) NaOH	0 %
8	1,95 g Fe_3Al (10 mmol Al)	2 g (50 mmol) NaOH	0 %
9	0,54 g Al-Ni (10 mmol Al)	2 g (50 mmol) NaOH	100 %
10	0,27 g Al-Ni (5 mmol Al)	1 g (25 mmol) NaOH	100 %
11	0,11 g Al-Ni (2 mmol Al)	2 g (50 mmol) KOH	42,2 %
12	0,11 g Al-Ni (2 mmol Al) + 5 mmol Zn prachu	2 g (50 mmol) NaOH	59 %
13	0,11 g Al-Ni (2 mmol Al) + 135 mg Al prachu (5 mmol)	2 g (50 mmol) NaOH	100 %
14	0,11 g Al-Ni (2 mmol Al) + 100 mmol hydrazin hydrátu	2 g (50 mmol) NaOH	48,9 %
15	$NaBH_4$ + Ni folie	2 g (50 mmol) NaOH	0 %
16	$NaBH_4$ + Ni prach	2 g (50 mmol) NaOH	0 %
17	$NiSO_4$ (10 mmol) + Al prach (20 mmol)	4 g (100 mmol) NaOH	94 %
18	0,27 g Al-Ni (5 mmol Al)	1 g (25 mmol) NaOH	100 %
19 [a]	Ni + H_2 (0,1 MPa)	bez přídavku báze	11 %

[a] suspenze Raneyova niklu získaná dekantací z experimentu č.10

Při posuzování možných mechanismů dehalogenační reakce vyvolané Raneyovou Al-Ni slitinou, které mohou zahrnovat jak redukci při rozpouštění hliníku vznikajícím plynným

vodíkem sorbovaným na aktivní povrch částic niklu, který byl navržen Thiemannem[115], tak i dehalogenaci aktivovaným povrchem kovového hliníku přítomného ve slitině, jehož povrch se obnovuje díky rozpouštění v alkalickém roztoku navržený Choiem[116] bylo pro nepřímý důkaz použito série experimentů.

Efekt kovového hliníku na dehalogenační reakci byl zkoumán srovnáváním působení malého množství slitiny Al-Ni s použitím nadbytku neušlechtilých kovů (Al nebo Zn), viz. **Tab. 3**, **exp. 12-13**.

Zatímco ekvimolární násada hliníku ve formě Al-Ni slitiny vůči 4-CAN s použitím v 25-násobného přebytku NaOH vyvolala dehalogenaci pouze 42 % předloženého 4-CAN, při použití směsi 1 mol Al-Ni a 2,5 mol Zn na 1 mol 4-CAN působením stejného přebytku NaOH došlo ke zvýšení konverze dehalogenace na 59 % (o 17 %). Při použití směsi 1 molu Al-Ni a 2,5 molu Al na 1 mol 4-CAN a 25 mol NaOH však byl v reakční směsi detekován pouze anilin, došlo k úplné dehalogenaci 4-CAN. Přitom samotný práškový hliník použitý v desetinásobném molárním přebytku vůči 4-CAN vykazoval nulovou dehalogenační schopnost, podobně jako práškový zinek, železo nebo hořčík. Když byl na dechloraci 1 molu 4-CAN použit 1-mol Al ve formě Al-Ni slitiny a 50-násobný molární přebytek hydrazin hydrátu, který je známým zdrojem vodíku používaným při transfer hydrogenacích, tak konverze dehalogenační reakce dosahovala necelých 49 %. Jednou pro dehalogenaci 4-CAN použitá Raneyova Al-Ni slitina (v podstatě Raneyův nikl) sycená plynným vodíkem také nevykazovala významnou dehalogenační účinnost (pouze 11 % dehalogenace 4-CAN). Dehalogenace 4-CAN působením tetrahydridoboritanu sodného bez nebo i s přídavkem Raneyova niklu (z Raneyovy slitiny použité pro dehalogenaci) neprobíhá.

Pokud je místo Al-Ni slitiny použit nikl získaný cementací práškovým hliníkem (redukce síranu nikelnatého práškovým hliníkem), pak dojde k téměř úplné dehalogenaci 4-CAN. Na druhou stranu, použitím směsi práškového niklu a práškového hliníku nevede k dehalogenaci 4-CAN, podobně, jako pokus o dehalogenaci 4-CAN s práškovým hliníkem.

Experimentálně bylo také ověřeno, že za uvedených reakčních podmínek komerční bronz (slitina Cu-Sn), mosaz (slitina Cu-Zn) ani slitina Fe_3Al použité v přebytku nejsou účinnými dehalogenačními činidly, ale Devardova slitina Al-Cu-Zn dokáže účinně debromovat 4-BAN. Při pokusech o dehalogenaci 4-CAN nebo 4-FAN však Devardova slitina selhává[105].

Na základě těchto experimentů byla navržen mechanismus průběhu dehalogenace, který zahrnuje sorpci XAN na povrch niklu Raneyovy Al-Ni slitiny a dehalogenaci působením

kovového hliníku na lokálním elektrochemickém článku hliník-nikl, případně také vodíkem sorbovaným na povrchu Raneyova niklu, jež vznikají při rozpouštění Raneyovy Al-Ni slitiny ve vodném roztoku hydroxidu.

Po zjištění, že jedině Raneyova Al-Ni slitina je v alkalickém vodném roztoku i za laboratorní teploty univerzálním dehalogenačním činidlem pro dehalogenaci všech dosud testovaných XANů, bylo další studium zaměřeno na vliv různých bazí na průběh dehalogenace 4-CAN s touto slitinou. Cílem bylo ověřit případný inhibující účinek některého z kationtů či aniontů přidávaných bazí, a dále také ověřit aplikace takových bazí (např. $Mg(OH)_2$, K_3PO_4, KOH...), aby bylo možné po dehalogenaci a následné neutralizaci snížit obsah rozpustných solí ve filtrátech reakční směsi nebo aby vzniklé soli pozitivně ovlivňovaly následnou biodegradaci vznikajícího anilinu[105] (viz. **Tab. 4**).

Tab. 4: Vliv použité báze na průběh dehalogenace 4-CAN (uvedené množství báze rozpuštěno v 50 ml H_2O a dávkováno do suspenze Al-Ni ve 100 ml 10 mM-CAN) při 25°C za míchání, doba reakce 17 hodin.[105]

Exp.:	Násada Al-Ni slitiny	Použitá báze	Konverze 4-CAN na anilin
1	0,54 g	$NaHCO_3$ (50 mmol)	0 %
2	0,54 g	NaOAc (50 mmol)	18,8 %
3	0,54 g	$Mg(OH)_2$ (50 mmol)[a]	74,7 %
4	0,54 g	NH_4OH (50 mmol)	100 %
5	0,54 g	Na_2CO_3 (50 mmol)	100 %
6	0,54 g	Na_2CO_3 (20 mmol)	100 %
7	0,54 g	K_2CO_3 (20 mmol)	100 %
8	0,54 g	K_3PO_4 (20 mmol)	100 %
9	0,54 g	NH_4OH (20 mmol)	100 %
10	0,27 g	NaOH (20 mmol)	100 %[b]
11	0,27 g	KOH (20 mmol)	100 %[b]

[a] do reakční směsi přidán práškový $Mg(OH)_2$
[b]doba reakce: 15 minut

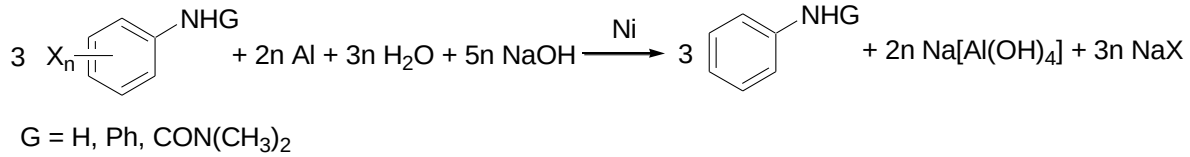
Experimenty byly prováděny s použitím desetinásobného molárního přebytku hliníku ve formě Al-Ni slitiny vůči 4-CAN rozpuštěnému ve vodě. Násada testovaných bazí byla

dvacetinásobná vůči 4-CAN, kromě $Mg(OH)_2$, který je ve vodě málo rozpustný, byly ostatní báze použity ve formě 0,4 M vodného roztoku. Experimenty prokázaly, že při použití NaOH či KOH dochází k úplné dechloraci 4-CAN po několika minutách. Dalšími bázemi použitelnými v procesu dechlorace 4-CAN byly uhličitan sodný, uhličitan draselný, fosforečnan draselný a hydroxid amonný. V případě použití hydroxidu amonného byla pozorována vysoká koncentrace niklu ve vodných filtrátech reakční směsi. Dechlorace 4-CAN s použitím hydroxidu hořečnatého je výrazně pomalejší, i v případě použití padesátinásobného molárního přebytku vůči 4-CAN konverze na anilin nepřekračuje 75% ani po 17 hodinách intenzivního míchání reakční směsi. Při srovnávacích experimentech se ukázalo, že hydrogenuhličitan sodný a octan sodný nejsou dostatečně silnou bazí pro aktivaci Al-Ni slitiny.

Bylo prokázáno, že při hydrodehalogenaci XANů s Al-Ni slitinou v alkalickém vodném prostředí při molárním poměru AOX : KOH : Al = 1 : 12,5 : 2,5 vzniká i za laboratorní teploty během 50 min. kvantitativně anilin[117], který je ve srovnání s původními halogenovanými aniliny výrazně lépe biologicky odbouratelný[118]. Při experimentech zaměřených na optimalizaci procesu dehalogenace bylo prokázáno, že pro kvantitativní dehalogenaci 1 molu CAN (127,5 g) je nutné použít nejméně 2,5 mol hliníku ve formě Al-Ni slitiny (tj. 135 g Al-Ni slitiny) a 5 molů hydroxidu alkalického kovu (200 g NaOH). Hlinité ionty lze z filtrátů reakční směsi po dehalogenaci odstranit srážením $Al(OH)_3$ úpravou pH reakční směsi na pH = 6,0±0,5. Dále bylo ověřeno, že obsah draselných iontů v případě, že je při reakci použit KOH jako báze, lze ve filtrátech snížit pod hodnotu 1350 mg K^+/dm^3 filtrátů srážením[115] draselného analogu struvitu $KMgPO_4.6H_2O$ vyvolaného přídavkem vypočteného množství H_3PO_4 a $Mg(OH)_2$.

Popisovaný postup dehalogenace s Al-Ni slitinou byl ověřován i pro redukci ve vodě málo rozpustných polyhalogenanilinů, v systému vodný roztok NaOH/organické rozpouštědlo. Testovací experimenty pro výběr vhodného rozpouštědla byly prováděny na 4-brom-2-chloranilinu, který byl používán ve formě roztoku obsahujícího 1 mmol 4-brom-2-chloranilinu v testovaném rozpouštědle, pro dehalogenaci bylo používáno 10 mmol Al ve formě Al-Ni slitiny a 30 mmol NaOH ve vodě. Z testovaných rozpouštědel se osvědčil dimethoxymethan, diethoxymethan (které se v současnosti používají průmyslově jako náhrady chlorovaných rozpouštědel)[119] a ethanol (**Tab. 5**). Dimethoxymethan (tzv. methylal)

byl použit pro dehalogenaci řady polyhalogenovaných anilinů, halogenovaných benzofenonů i pro dehalogenaci chemických specialit jako jsou herbicidně působící halogenované fenylmočoviny Bromuron, Chlorotoluron a Monuron. Dehalogenaci polyhalogenovaných sloučenin na bázi polyhalogenanilinů lze popsat rovnicí:



Dle analýzy extraktů reakčních směsí po 17 hodinách intenzivního míchání reakčních směsí s použitím poměru reaktantů AOX : Al : Ni : NaOH roven 1 : 5 : 2,3 : 20 bylo s pomocí NMR spektroskopie prokázáno, že došlo k dehalogenaci všech testovaných halogenovaných sloučenin, přičemž dehalogenace halogenovaných benzofenonů byla doprovázena i redukcí karbonylové skupiny[105] (**Schéma 20**).

Tab. 5: 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 H_2O), doba reakce 17h za intenzivního míchání, lab.teploty)[105]

Exp.:	**Použité rozpouštědlo (mL)**	**Konverze na anilin**
1	THF (50)	77,2 %
2	EtOH (50)	100 %
3	$MeOCH_2CH_2OH$ (50)	83,3 %
4	*n*-BuOH (20)	směs produktů
5	BuOAc (20)	0 %
6	Et_2O (20)	31,6 %
7	methylal (20)	100 %
8	ethylal (20)	100 %

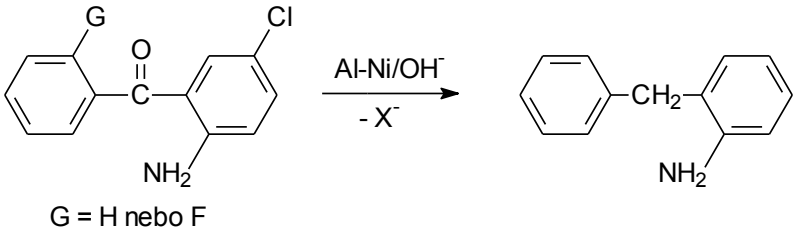


Schéma 20: Redukce 2-amino-5-chlorbenzofenonu nebo jeho fluorderivátu působením Al-Ni slitiny.

Dehalogenace a redukce karbonylové skupiny je u testovaných halogenovaných benzofenonů natolik selektivní a hladce probíhající proces, že byl otestován při syntéze 2-alkylovaných anilinů ze snadno dostupných 4-halogenanilinů (**Schéma 21**). 4-Halogenaniliny lze Friedel-Craftsovou acylací nebo alkylací transformovat na příslušné 2-acyl-4-halogenaniliny[120,] nebo 2-alkyl-4-halogenaniliny[121,122,,123] a následným odstraněním halogenu coby chránicí skupiny za současné redukce karbonylu s použitím Al-Ni slitiny v alkalickém prostředí[106]. Je dobře známou skutečností, že získávání čistých *ortho*-alkylovaných anilinů v dobrém výtěžku není jednoduché, pokud se při syntéze vychází z anilinů, obvykle je získána směs *ortho*- a *para*-substituovaných alkylanilinů[124].

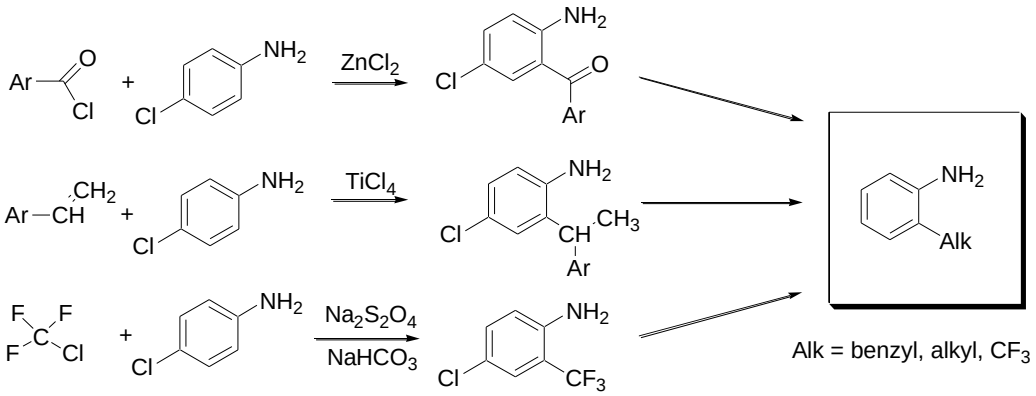


Schéma 21: Syntéza 2-alkylanilinů s využitím S_EAr na 4-chloranilinu a následné redukce působením Al-Ni ve vodném NaOH[106].

Tab. 6. Redukce polyhalogenovaných anilinů a jejich derivátů (**G-NH-Ar-X$_n$**) v systému dimethoxymethan-vodný NaOH, po 17 hodinách za lab. teploty a intenzivního míchání[106]

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 of Al/Ni (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]	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.

4.4.2 Možnosti snižování spotřeby Al-Ni při dehalogenacích

Jak už bylo zmíněno **v kapitole 4.4.2, Tab. 3**, existuje možnost snížení násady redukující Raneyovy Al-Ni slitiny nutné pro úplnou dehalogenaci XANů tak, že je část této slitiny nahrazena práškovým hliníkem. Výsledky orientačních experimentů s použitím různých redukčních činidel (hydrazinu, $NaBH_4$) za spolupůsobení Al-Ni slitiny v roli zdroje Ni katalyzátoru nedosahovaly tak dobrých výsledků ve srovnání s aplikací přebytku Al-Ni slitiny v roli redukčního činidla, ale přesto byla dále ověřována možnost snížení násady Al-Ni slitiny a problematika možné regenerace při dehalogenacích vznikajícího kalu kovového niklu.

Tab. 7: Dehalogenace 3-CAN (20mM vodného roztoku) s použitím různých redukčních činidel, násady činidel na 2 mmol 3-CAN ve 100 ml vodného roztoku báze za lab.T, míchání, reakční doba 16 h[125,126]

Exp.č.	Použité redukční činidlo	Násada báze	Konverze na anilin
1	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al)	1 g (25 mmol) NaOH	42,2 %
2	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 5 mmol práškového Zn	1 g (25 mmol) NaOH	59 %
3	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 5 mmol práškového Al	1 g (25 mmol) NaOH	100 %
4	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 100 mmol hydrazin hydrátu	1 g (25 mmol) NaOH	48,9 %
5	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 100 mmol cyklohexanolu	1 g (25 mmol) NaOH	31 %
6	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 100 mmol $HCOONHEt_3$	1 g (25 mmol) NaOH	44 %
7	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 100 mmol $HCOONH_4$	1 g (25 mmol) NaOH	45 %
8	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 100 mmol isopropylalkoholu	1 g (25 mmol) NaOH	100 %
	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 100 mmol NaH_2PO_2	1 g (25 mmol) NaOH	100 %
10	0,13 g Al-Ni (2,4 mmol Al) + 2 g (100 mmol) glukosy	1 g (25 mmol) NaOH	100 %

Na 3-chloranilinu jako modelovém halogenanilinu byl ověřován vliv levných redukčních činidel, jakými jsou práškový hliník, práškový zinek, glukosa, cyklohexanol, hydrazin, mravenčan amonný či triethylamonium formiát[11] za spolupůsobení Raneyovy Al-Ni slitiny používané v množství, aby při redukci působením Al-Ni jako redukčního činidla nedocházelo k úplné dehalogenaci 3-CAN[106] (**Tab.7**). Provedené experimenty ukázaly, že přídavek glukosy umožňuje snížit násadu Al-Ni slitiny při dehalogenaci nejen 3-CAN, ale i dalších průmyslově používaných *ortho*- a *meta*-chloranilinů, a také 4-bromanilinu (viz. **Tab. 8**).

Tab. 8: Redukce halogenovaných anilinů působením glukosy ve vodném roztoku NaOH za katalýzy in-situ připraveným Raneyovým niklem, reakční doba 17 h za lab.T. za intenzivního míchání[125]

Exp.:	**Použitý halogenanilin (mmol)**	**Násada NaOH (g)[a]**	**Násada glukosy (g)**	**Násada Al-Ni slitiny (mmol Ni)**	**Konverze na anilin (na jiný produkt)**
1	2-chloranilin (2)	0,5	1,0	0,06 g (0,5)	100 %
2	2-chlorfenylen-1,4-diamin (1)	0,5	1,0	0,06 g (0,5)	100 % fenylen-1,4-diamin
3	2,5-dichlorfenylen-1,4-diamin (1)	1,0	2,0	0.12 g (1)	100 % fenylen-1,4-diamin
4	5-chlor-2-methoxyanilin (1)	1,0	1,0	0,06 g (0,5)	100 % 2-methoxyanilin
5	2-chlor-5-methylanilin (1)	1,0	1,0	0,06 g (0,5)	100 % 3-methylanilin
6	2-methyl-5-chloroanilin (1)	1,0	1,0	0,06 g (0,5)	100 % 2-methylanilin
7	2-chlor-5-methyl-fenylen-1,4-diamin (1)	1,0	1,0	0,06 g (0,5)	100 % 2-methyl-fenylen-1,4-diamin
8	3-chlor-2-methylanilin (1)	1,0	1,0	0,06 g (0,5)	100 % 2-methylanilin
9	4-bromanilin (1)	0,5	1,0	0,06 g (0,5)	100 % anilin

[a] NaOH přidáván ve formě 10%ního vodného roztoku

Experimenty uváděné v **Tab. 9** (exp. 1-5, 8). prokázaly, že násadu redukující Al-Ni slitiny lze snížit až na polovinu množství oproti dehalogenacím s Al-Ni prováděným bez přídavku glukosy. Navíc lze prokázat, že přídavek glukosy má pozitivní vliv na poměr chemické a biologické spotřeby kyslíku (BSK_5 ku $CHSK_{Cr}$, viz. **Tab. 9**, **exp. 1** a **exp. 3**), což indikuje výrazně lepší biologickou odbouratelnost vznikajícího anilinu v neutralizovaných filtrátech oproti stejně upraveným filtrátům získaným při dehalogenaci bez přídavku glukosy (při poměru BSK_5 / $CHSK_{Cr}$ v intervalu 0,2 až 0,4 se jedná o dobře biologicky odbouratelnou vodu, při poměru pod 0,2 o téměř neodbouratelnou odpadní vodu.

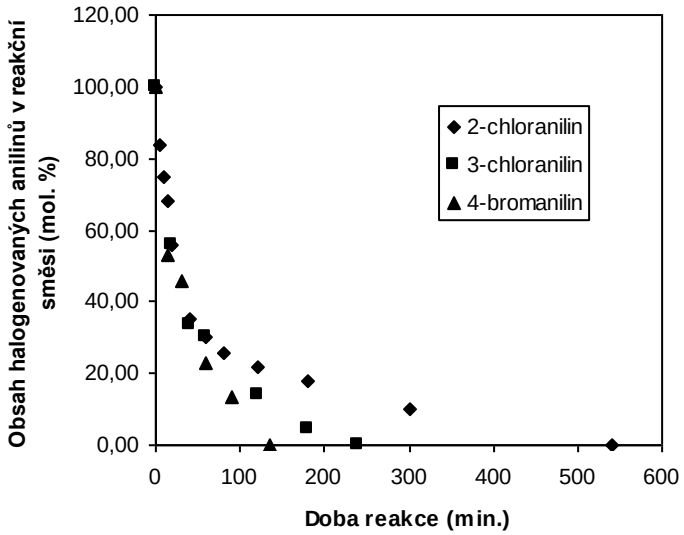
Tab. 9: Vliv množství činidel na konverzi 3-CAN na anilin, násada 2 mmol 3-CAN ve 200 ml H_2O ($CHSK_{Cr}$ = 2139 mg O_2/l a BSK_5 = 83 mg O_2/l)[125]:

Exp.:	Násada Al-Ni	Násada NaOH	Násada aditiva	Obsah anilinu v r.s. po reakci	Obsah kovů ve filtrátech r.s. dle ICP-OES
1*	0,27 g	1 g (25 mmol)	-	100 %	nestanovováno
2	0,15 g 2,78 mmol Al	1 g (25 mmol)	-	76 %	346,2 mg/l Al pod 0,01 mg/l Ni
3#	0,15 g 2,778 mmol Al	2 g (50 mmol)	glukosa (10 mmol)	100 %	380 mg/l Al 2,53 mg/l Ni
4	0,13 g 2.4 mmol Al	2 g (50 mmol)	-	57,9 %	131,5 mg/l Al 0,137 mg/l Ni
5	0,13 g 2,4 mmol Al	2 g (50 mmol)	2 g glukosa (10 mmol)	100 %	nestanovováno
6	0,13 g 2,4 mmol Al	2 g (50 mmol)	kyselina mléčná (10 mmol)	60 %	141,9 mg/l Al pod 10 μg/l Ni
7	0,13 g 2,4 mmol Al	2 g (50 mmol)	glukonová kyselina (10 mmol)	59,6 %	156,4 mg/l Al 25,41 mg/l Ni
8	0,13 g 2,4 mmol Al	1 g (25 mmol)	glukosa (10 mmol)	100 %	215,9 mg/l Al 0,659 mg/l Ni
9	0,13 g 2,4 mmol Al	0,8 g (20 mmol)	glukosa (10 mmol)	87,7 %	nestanovováno
9	0,13 g 2,4 mmol Al	0,4 g (10 mmol)	glukosa (10 mmol)	86 %	nestanovováno
10	0,11 g 2 mmol Al	1 g (25 mmol)	glukosa (10 mmol)	66 %	214,4 mg/l Al 1,75 mg/l Ni
11	0,11 g 2 mmol Al	0,6 g (15 mmol)	glukosa (5 mmol)	82,4 %	231,7 mg/l Al 1,75 mg/l Ni

* po neutralizaci s kyselinou fosforečnou na pH=6.85 a filtraci bylo u získaných filtrátů naměřeno $CHSK_{Cr}$ = 1502 mg O_2/l a BSK_5 = 93,4 mg O_2/l; poměr $BSK_5/CHSK_{Cr}$ = 0,06

\# po neutralizaci s kyselinou fosforečnou na pH=6.85 a filtraci bylo u filtrátů naměřeno $CHSK_{Cr}$ = 10498 mg O_2/l a BSK_5 = 2776 mg O_2/l; poměr $BSK_5/CHSK_{Cr}$ = 0,264

Průběh dehalogenační reakce 2-CAN, 3-CAN a 4-BAN působením Al-Ni v přítomnosti glukosy byl monitorován s pomocí ^{1}H NMR spektroskopie (**Obr. 16**). Jak je z průběhu dehalogenace všech tří sloučenin patrné, nejsnadněji je dehalogenován 4-BAN, následně 3-CAN a 2-CAN. Při násadě 0,55 mmol Ni a 1,2 mmol Al ve formě Al-Ni slitiny a dále 25 mmol NaOH a 5 mmol glukosy na 1 mmol XAN dochází k debromaci 4-BAN po 135 minutách, k dechloraci 3-CAN po 240 minutách a 2-CAN je dehalogenován po 540 minutách. Ve shodě s tímto pozorováním byly při provádění dehalogenace ekvimolární směsi 4-BAN (1 mmol), 3-CAN (1mmol) a 2-CAN (1mmol) působením 2,9 mmol Al ve formě Al-Ni slitiny, 5 mmol glukosy a 25 mmol NaOH po 23 hodinách reakce v NMR spektru extraktu reakční směsi detekovány pouze signály anilinu a směsi 2-CAN a 3-CAN, 4-BAN již detekovatelný nebyl.



Obr. 16: Srovnání rychlosti dehalogenace tří halogenanilinů působením Al-Ni slitiny v 1% roztoku NaOH v přítomnosti glukosy za intenzivního míchání a laboratorní teploty[125].

Při provádění dehalogenace s použitím glukosy jako aditiva bylo ICP-OES analýzou zjištěno, že během reakce dochází k nárůstu koncentrace niklu ve filtrátech reakční směsi na více než 1,5 mg Ni/litr. S použitím metody měření dynamického rozptylu světla (DLS) byl ve filtrátech reakční směsi prokázán výskyt nanočástic Ni. Provedené DLS analýzy prokázaly, že střední průměr nanočástic niklu je asi 200 nm, přičemž stabilita roztoku nanočástic Ni ve filtrátech je vysoká, i po 30 dnech stání za laboratorní teploty lze pomocí DLS v takových filtrátech pozorovat výskyt částic Ni o velikosti 200 až 700 nm.

Při dehalogenaci bez přídavku glukosy se obsah niklu ve filtrátech obvykle pohybuje pod 0,1 mg Ni/litr filtrátů reakční směsi a technikou DLS nelze ve filtrátech reakční směsi nanočástice detekovat během dehalogenace ani na jejím konci, s DLS byly naměřeny pouze částice s kumulativním hydrodynamickým průměrem 4370 nm.

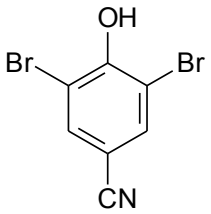
Z výše uvedeného lze usuzovat, že po přídavku glukosy do míchané suspenze Raneyovy Al-Ni slitiny ve zředěném vodném roztoku báze dochází během rozpouštění hliníku k tvorbě nanočástic niklu, které katalyzují hydrodehalogenační reakci uváděných XANů působením *in-situ* vznikajícího vodíku[125].

Dalšími činidly, které umožňují při dehalogenaci XAN výrazně snížit násadu Al-Ni slitiny, jsou fosfornan sodný a isopropylalkohol[126]. Přídavek fosfornanu sodného nebo isopropylalkoholu umožňuje provést dehalogenaci 2-CAN, 3-CAN i 4-CAN za laboratorní teploty v alkalickém prostředí i při násadě Al (ve formě Al-Ni) nižší než 1 mol Al na 1 mol XAN.

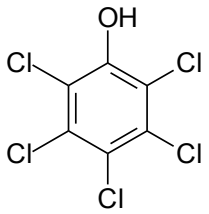
Dehalogenaci XANů je však možné provádět i bez Raneyovy Al-Ni slitiny působením $NaBH_4$ v přebytku v přítomnosti nikelnatých iontů (po přídavku vodného roztoku síranu nikelnatého do vodného roztoku XAN)[126]. Redukčním působení $NaBH_4$ na *in-situ* vznikajícím koloidním niklu dochází k úplné dehalogenaci všech studovaných XANů.

4.5 Význam halogenovaných fenolů jako chemických specialit

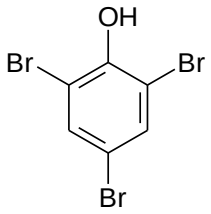
Halogenované fenoly a jejich deriváty našly využití jako pesticidní prostředky (např. pentachlorfenol, 2,4,6-tribromfenol, Bromoxynil), antibakteriální přípravky (tzv. Triclosan, dále Chlorofen, Dichlorofen) a zpomalovače hoření (tetrabromobisfenol A, polybromované difenylethery, deriváty 2,4,6-tribromfenolu), viz. **Obr. 17**.



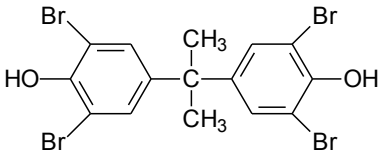
Herbicid Bromoxynil



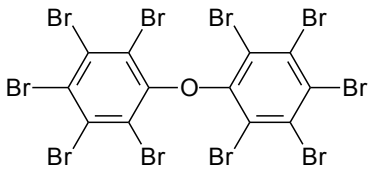
biocid Pentachlorfenol



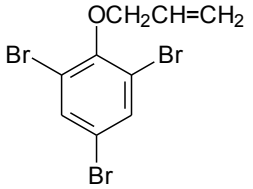
fungicid Tribromfenol



Tetrabrombisfenol A

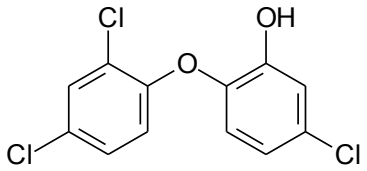


dekabromdifenylether

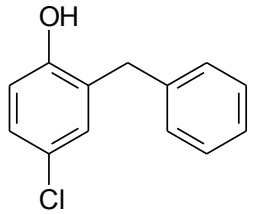


allyl 2,4,6-tribromfenyl ether

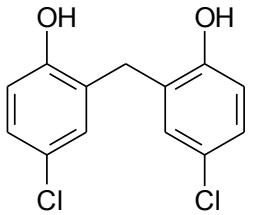
(zpomalovače hoření na bázi bromovaných fenolů)



Triclosan (antibakteriální agens)



Chlorofen (fungicid)



Dichlorofen (fungicid)

Obr. 17: Příklady průmyslově vyráběných halogenovaných fenolů.

Typickou vlastností halogenovaných fenolů podobně jako i jiných halogenovaných aromatických sloučenin je jejich vysoká stabilita v ŽP[127].

Při fotochemicky (slunečním zářením) iniciovaných reakcích může podobně jako v případě halogenovaných anilinů docházet k nežádoucí tvorbě složitějších, hůře odbouratelných a často i toxičtějších produktů, jakým je 2,8-dichlordibenzo-*p*-dioxin[128], který vzniká jako vedlejší produkt fotochemické degradace antibakteriálního prostředku Triclosanu (Triclocarbanu), viz. **Schéma 21**.

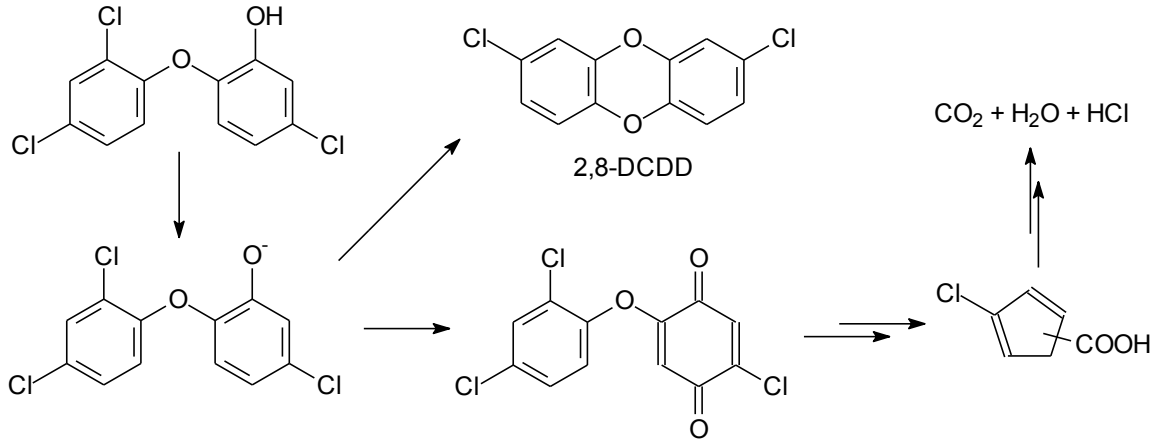


Schéma 21: Fotodegradace Triclosanu ve vodném roztoku[126]

Při chloraci vod s obsahem Triclosanu dochází k produkci více chlorovaných fenolických sloučenin[129]

Vedle chlorovaných fenolů, jakým je zmiňovaný Triclosan, se ve velkém měřítku vyrábějí i další fenoly. 2,4,6-Tribromfenol (TBP) je považován za velkotonážně vyráběný halogenovaný fenol[130], v roce 2001 byla jeho roční produkce 9500 tun. TBP se používá jako náhrada dnes již zakázaného pentachlorfenolu (PCP) pro konzervaci dřeva a dále jako intermediát při výrobě zpomalovačů hoření do plastů používaných pro výrobu elektroniky a domácích spotřebičů[128].

Podobně, jako Triclosan, i TBP je v životním prostředí špatně odbouratelný[131], při jeho tepelném namáhání dochází ke vzniku polybromovaných dibenzodioxinů[132] (**Schéma 22**). Jak TBP, tak i dibromfenoly jsou biologicky aktivní, ovlivňují endokrinní systém[133], TBP je pravděpodobně neurotoxický[134]. Proto byl TBP zařazen mezi nebezpečné látky[135].

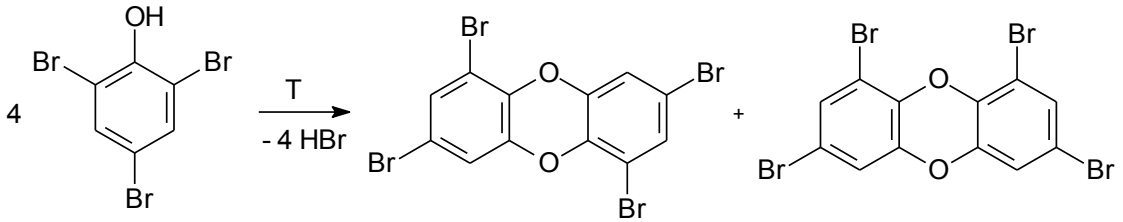


Schéma 22: Tvorba tetrabromo-dibenzo-*p*-dioxinu při tepelném namáhání TBP[124].

V nedávné době byly publikovány studie, které se zabývaly oxidativní degradací TBP včetně v současnosti velmi modního použití fotokatalýzy[136] TiO_2, anodické oxidace[137] a Fentonovy oxidace[138], ale všechny tyto postupy vyžadují buď velmi energické podmínky[132], nebo při nich vznikají vedlejší bromované aromatické produkty oxidace[133,134].

4.5.1 Hydrodehalogenace 2,4,6-tribromfenolu v alkalickém vodném roztoku

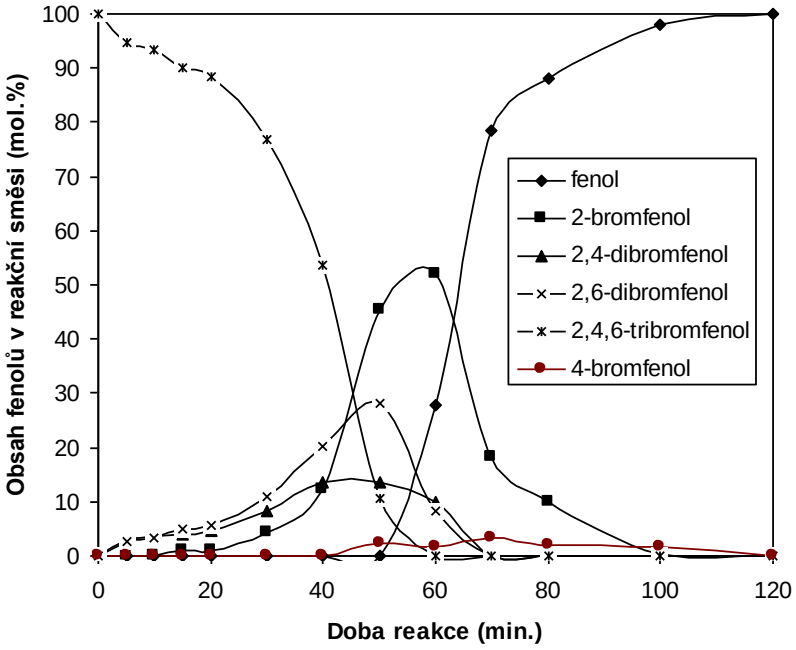
Protože je fenol výrazně lépe biodegradovatelný než TBP[139], byly prováděny experimenty s použitím reduktivní dehalogenace kovy a kovovými slitinami s cílem selektivně a s malým přebytkem činidel debromovat TBP a fenol jako produkt debromace podrobit biodegradaci[140]. Pro kvantitativní debromaci TBP na fenol byly ze všech testovaných neušlechtilých kovů a kovových slitin použitelné dvě slitiny, Devardova Al-Cu-Zn slitina a Raneyova Al-Ni slitina. Navíc se ukázalo, že dural a práškový zinek byly schopny TBP v alkalickém prostředí za laboratorní teploty kvantitativně debromovat na dibrom- a monobromfenoly (viz. **Tab. 10**)[107,108]. **[P15]**, **[P17]** Pro dehalogenaci TBP zmiňovanými slitinami ve vodném roztoku lze v roli báze použít hydroxid sodný i hydroxid draselný. Debromace bromovaných fenolů v prostředí vodného hydroxidu amonného je ve srovnání s jinými hydroxidy pomalejší, navíc dochází k výrazně větší kontaminaci vod těžkými kovy (Cu nebo Ni) než při použití jiných bazí (**Tab. 11**, **exp. 3** a **9**). Experimentálně bylo zdokumentováno, že uhličitan sodný není vhodnou bazí pro debromaci TBP, protože rychlost dehalogenace v 0,5M roztoku uhličitanu sodného je za laboratorní teploty příliš malá. Fosforečnan sodný nebo draselný je možné použít jen v případě debromace Raneyovou Al-Ni slitinou, octan sodný je pro výše popisované dehalogenace nepoužitelný, protože rychlost rozpouštění hliníku z Devardovy i z Raneyovy slitiny je příliš malá. **[P15]**, **[P17]**

Kromě použití Devardovy Al-Cu-Zn a Raneyovy Al-Ni slitiny v přebytku jako redukčních činidel byla ověřována také možnost jejich recyklace, přičemž rozpuštěný hliník z použitých slitin byl nahrazován práškovým hliníkem (viz. **Tab. 12**, **exp. 1-7** a **Tab. 13**, **exp. 1-7**) a dále byla ověřována možnost provedení debromace s použitím podstechiometrického množství slitiny s použitím práškového hliníku jako redukčního činidla (**Tab. 10**, **exp. 12-15**). Provedené experimenty prokázaly, že dochází k rychlému opotřebování katalyzátoru (práškového niklu nebo mědi), protože už po třetí recyklaci katalyzátoru v reakční směsi zůstává nedoreagovaný TBP. Je zřejmé, že při provádění dehalogenace s použitím obou jmenovaných slitin bude nutné u opotřebovaných měděných nebo niklových kalů řešit Nerudovskou otázku[141]: „Kam s ním?“ Jednou z možností, která byla prakticky ověřena u niklového kalu, je rozpuštění usazeného niklového kalu, který případně ještě může obsahovat zbytky hliníku, ve zředěné kyselině sírové zahorka a ze vzniklého roztoku selektivně vysrážet

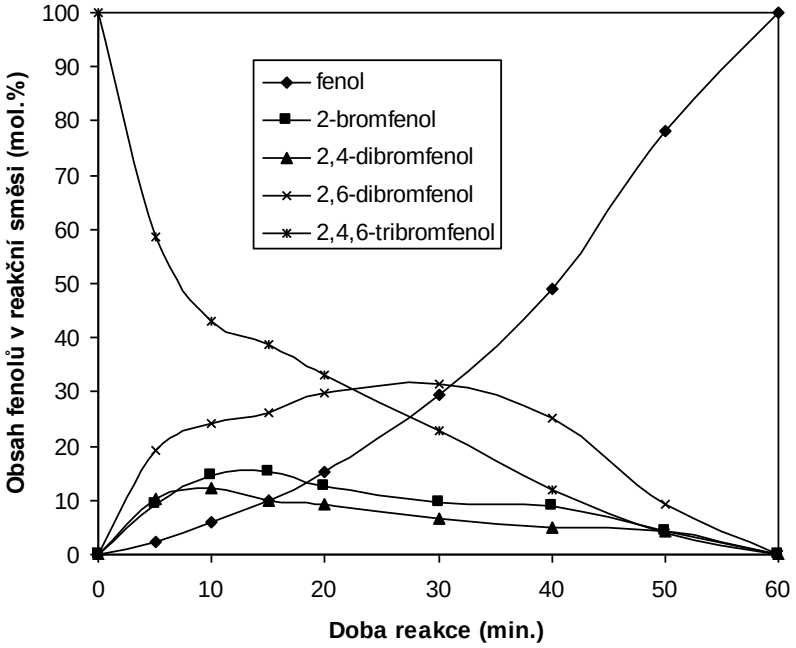
hydroxid hlinitý úpravou pH na hodnotu pH = 6, přičemž dochází k prakticky kvantitativnímu vysrážení hydroxidu hlinitého. Po oddělení nerozpustného podílu pak lze zalkalizováním filtrátů získat čistý hydroxid nikelnatý, který má použití při výrobě akumulátorů[142] nebo roztok síranu nikelnatého využít jiným způsobem. Proto byla ověřována možnost recyklovat nikl ze síranu nikelnatého s využitím procesu cementace niklu práškovým hliníkem, vznikající práškový nikl by při použití přebytku hliníku v alkalickém prostředí při debromaci TBP mohl nahrazovat Raneyovu Al-Ni slitinu. Bohužel se ale ukázalo, že dehalogenace působením směsi síranu nikelnatého a dvojnásobného molárního přebytku práškového hliníku v alkalickém prostředí probíhá velmi pomalu (**Tab.12, exp. 9-10**)[107,108]. Podobně při použití směsi dusičnanu měďnatého a práškového hliníku sice došlo k debromaci TBP, ale při dehalogenaci vznikala směs dibrom- a monobromfenolů, v reakční směsi nebyl fenol vůbec detekovatelný[107]. Následně byla s pomocí ^{1}H NMR spektroskopie monitorována rychlost debromace TBP s použitím jak Raneyovy Al-Ni, tak i Devardovy Al-Cu-Zn slitiny[106,107]. Devardova Al-Cu-Zn slitina je při debromaci TBP méně reaktivní než Al-Ni slitina, ale i tak dochází ke kvantitativní debromaci TBP už po 2 hodinách účinného míchání alkalického vodného roztoku TBP obsahujícího 4,5 mmol TBP (0,83 % roztok) a 60 mmol NaOH (1,2 hm.% NaOH) s desetinásobným molárním přebytkem hliníku (45 mmol Al) ve formě Devardovy Al-Cu-Zn slitiny, viz. **Obr. 17**. **[P15]**

Při použití reaktivnější Raneyovy Al-Ni slitiny dochází k úplné debromaci TBP již po 60 minutách reakce s použitím 4,5 mmol TBP (0,83 %vod.roztok) v 1,45% NaOH (72,5 mmol) a 1,026 g Al-Ni slitiny (19 mmol Al) **Obr. 18**. Zajímavým zjištěním při srovnávání průběhu debromace působením Raneyovy Al-Ni a Devardovy Al-Cu-Zn slitiny bylo, že při použití Al-Ni slitiny není v reakční směsi během debromace detekovatelný výskyt 4-bromfenolu. Kontrolní experiment debromace 2,4-dibromfenolu s použitím podstechiometrického množství Al-Ni slitiny skutečně prokázal, že v reakční směsi na konci debromace se vyskytují pouze nezreagovaný 2,4-dibromfenol (62%), dále 2-bromfenol (17%) a fenol (21%), 4-bromfenol vůbec detekován nebyl. Je tedy pravděpodobné, že redukce bromu v poloze 4 (*para*) u 2,4-dibromfenolu je mnohem rychlejší než redukce bromu v poloze 2 (*ortho*).

Bylo také prokázáno, že samotná mosaz (slitina zinku s mědí) není účinným debromačním činidlem pro TBP, (viz. **Tab.10**, **exp. č. 5**). **[P17]**



Obr. 17: Debromace TBP Devardovou slitinou v alkalickém vodném roztoku, reakční podmínky: 0,75 % roztok TBP (4,5 mmol) v 1,2 % NaOH (60 mmol) a 2,7 g Devardovy slitiny (45 mmol Al).



Obr. 18: Debromace TBP Raneyovou Al-Ni slitinou v alkalickém vodném roztoku, reakční podmínky: 0,83 % roztok 4,5 mmol TBP v 1,45 % NaOH (72,5 mmol) a 1,026 g Al-Ni slitiny (19 mmol Al).

Dle AOX, ICP-OES, $CHSK_5$ analýz vodných filtrátů reakční směsi po debromaci roztoku TBP v NaOH s Devardovou nebo Raneyovou Al-Ni slitinou a NMR a GC-MS analýz

chloroformových extraktů těchto okyselených vodných filtrátů reakční směsi vystupují z procesu debromace TBP tyto odpadní proudy:

- pevný odpad tvořený kalem použitého redukčního činidla. Tento kal obsahuje převážně nikl (měď) a dále malá množství hliníku (zinku).
- alkalické odpadní vody s obsahem fenolu, $NaAl(OH)_4$ (tisíce mg/l), $Na_2Zn(OH)_4$ (desítky mg Zn/l), NaBr a stopami Ni (jednotky mg Ni/l), respektive Cu (jednotky mg Cu/l).

O možnosti přepracování pevného odpadu již byla zmínka, byly provedeny ověřovací experimenty zaměřené na přepracování niklového kalu z procesu dehalogenace na hydroxid nikelnatý založené na rozpouštění niklového kalu ve zředěné kyselině sírové zahorka[143], následné selektivní srážení hlinitých iontů úpravou pH na hodnotu 6 s použitím vhodné báze (ověřováno bylo použití NaOH), kdy dochází k selektivnímu srážení hydroxidu hlinitého. Po filtraci lze z filtrátů srážet hydroxid nikelnatý zalkalizováním roztokem NaOH. Pro potřeby recyklace Ni redukcí byl filtrací izolovaný $Ni(OH)_2$ rozpuštěn ve zředěné kyselině sírové[144], vzniklý roztok $NiSO_4$ byl testován v procesu cementace.

Alkalické filtráty z procesu debromace TBP s Raneyovou Al-Ni slitinou s obsahem fenolu byly nejprve zbaveny stop niklu a hlinitých iontů koagulací a flokulací při pH = 6±0,5 a filtráty, ve kterých byl s ICP-OES stanoven zbytkový obsah Al pod 0,05 mg/l a Ni pod 0,01 mg/l, byly po smíchání s živným roztokem solí biogenních mikro- a makroprvků a naočkování mikroorganismy *Pseudomonas fluorescenc* nebo *Rhodoccocus erythropolis*[108] podrobeny aerobní biodegradaci[108]. Dle výsledků HPLC analýzy došlo k biodegradaci fenolu s použitím *Pseudomonas fluorescenc* po 12 hodinách kultivace a s pomocí *Rhodoccocus erythropolis* po 24 hodinách[108].

Tab. 10: Testování různých redukčních činidel na debromaci TBP[107-108]:

Exp.:[a]	Násada NaOH (mol. přebytek vůči TBP)	Redukční činidlo (mol. přebytek neušlechtilého kovu vůči TBP; použitý neušlechtilý kov)	Poměr složek v r.s. po debromaci (mol. %)[b]				
			TBP	2,6-DBP	2,4-DBP	2-BP	Fenol
1	60	práškový Al (10; Al)	81	4,1	4,9	0	0
2	60	piliny duralu[c] (10; Al)	0	15.1	0	75,6	9,3
3	60	Devardova Al-Cu-Zn slitina (10; Al)	0	0	0	0	100
4	60	slitina Fe_3Al (10; Al)	99,2	0	0,8	0	0
5	60	mosaz, Cu-Zn[d] (15; Zn)	100	0	0	0	0
6	60	práškový Zn (15; Zn)	0	63,4	20,4	16,3	0
7	60	práškový Mg (15; Mg)	99,3[e]	0	0	0,7[f]	0
8	60	práškové Fe (15; Fe)	100	0	0	0	0
9	60	Raneyova Al-Ni slitina (10; Al)	0	0	0	0	100
10	60	vzniklý Ni kal z exp. 9 + Al prach (10)	0	0	0	0	100
11	60	na vzduchu vysušený Ni kal z exp. 10 + Al prach (10)	91,9	3,5	4,6	0	0
12	20	Raneyova Al-Ni (1; Al) + Al prach (10)	0	0	0	0	100
13	20	Raneyova Al-Ni (0,5; Al) + Al prach (10)	24,4	35,2	9,8	15,3	15,3
14	20	Dev. slitina (3; Al) + Al prach (10)	0	5,4	0	55,8 (6,5[d])	32,3
15	20	Dev. slitina (1,5; Al) + Al prach (10)	0,4	14,1	3,7	60,6 (13,1[d])	8,1

[a] TBP (1 mmol, 0,33 g) ve 100 ml H_2O, laboratorní teplota, reakční doba 16 h, intenzivní míchání
[b] vzájemný poměr jednotlivých složek dle naměřených ^1H NMR spekter
[c] dural AA2024 obsahuje 4.4 hm.% Cu, 1.5 hm.% Mg, 0.6 hm.% Mn a 93.5 hm.% Al
[d] obsahuje 70 hm.% Cu a 30 hm.% Zn
[e] ve filtrátech reakční směsi byl s ICP-OES stanoven obsah Mg 0,053 mg/l
[f] 4-bromfenol

Tab. 11: Ověřování vlivu různých bazí na debromaci TBP[108]:

Exp.:	Použitá báze (molární přebytek vůči TBP)	Použitá slitina	Poměr složek v r.s. po debromaci (molární %)[b]						Obsah Al ve filtrátech (mg)
			TBP	2,6-DBP	2,4-DBP	2-BP	4-BP	Fenol	
1	NaOH (50)	Al-Ni	0	0	0	0	0	100	231,0
2	KOH (50)	Al-Ni	0	0	0	0	0	100	240,8
3	NH_4OH (100)	Al-Ni	0	10,6	24,3	30,4	0	34,7	91,5 (36,3 Ni)
4	Na_2CO_3 (50)	Al-Ni	26,8	37	9,7	10,7	0	15,8	23,6
5	CH_3COONa (100)	Al-Ni	100	0	0	0	0	0	0,1
6	Na_3PO_4 (33)	Al-Ni	0	0	0	0	0	100	127,9
7	NaOH (50)	Dev. slitina	0	0	0	0	0	100	261,6 (70,34 Zn)
8	KOH (50)	Dev. slitina	0	0	0	0	0	100	267,1 (28,2 Zn)
9	NH_4OH (100)	Dev. slitina	0	0	0	0	0	100	72,2 (18,8 Zn)
10	Na_2CO_3 (50)	Dev. slitina	79,6	7,7	12,7	0	0	0	24,0 (0,01 Zn)
11	Na_3PO_4 (33)	Dev. slitina	0	5,4	1,7	72,7	11,6	8,6	214,2 (13,4 Zn)
12	CH_3COONa (100)	Dev. slitina	98,8	0	0	0	1,2	0	0,2 (4,5 Zn)

[a] násada TBP (1 mmol, 0,33 g) do 100 ml vodného roztoku použité báze a 10-násobný přebytek Al ve formě uvedené slitiny, lab. teplota, reakční doba 16 h, intenzivní míchání
[b] vzájemný poměr jednotlivých složek dle naměřených ^{1}H NMR spekter

Tab. 12: Testování možnosti náhrady Al-Ni slitiny při debromaci TBP[108]:

Exp.:	NaOH (mol. přebytek vůči TBP)	Zdroj Ni a Al (molární přebytek redukovadla vůči TBP)	Poměr složek v r.s. po debromaci (mol. %)[a]					Obsah rozpuštěného Al (mg)
			TBP	2,6-DBP	2,4-DBP	2-BP	Fenol	
1[b, c]	45	Raneyova Al-Ni slitina (4)	0	0	0	0	100	184,1
2[b]	45	použitá Al-Ni slitina z exp. 1	79,9	11,9	4,7	3,1	0,4	33,0
3[b]	60	použitá Al-Ni slitina z exp. 2 + Al (6)	0	0	0	0	100	421,6
4[b]	60	použitá Al-Ni slitina z exp. 3 + Al (6)	0	0	0	0	100	389,8
5[b]	60	použitá Al-Ni slitina z exp. 4 + Al (6)	36,5	26,9	11,2	7,7	17,7	361,2
6[b]	60	použitá Al-Ni slitina z exp. 5 [d]+ Al (6)	54,4	21,9	8,1	6,8	8,8	362,6
7[b]	60	použitá Al-Ni slitina z exp. 6 + Al (6)	82,1	11,2	6,1	0,6	0	410,8
8[b]	60	Al (6)	74,5	16	8,9	0,6	0	370,9
9[d]	60	$NiSO_4$(10) + Al (20)	86,3	7,7	6	0	0	nestanovováno
10[d]	60	$NiSO_4$(10) + NH_4OH(100)+ Al(20)	90	5,6	4,4	0	0	nestanovováno

[a] vzájemný poměr jednotlivých složek dle naměřených ^{1}H NMR spekter
[b] TBP (2,5 mmol, 0,825 g) ve 100 ml H_2O, lab. teplota, reakční doba 16 h, intenzivní míchání
[c] reakční doba 3 hodiny
[d] TBP (1 mmol, 0,33 g) ve100 ml H_2O, lab. teplota, reakční doba 16 h, intenzivní míchání

Tab. 13: Testování možnosti náhrady Devardovy slitiny pro debromaci TBP[107]:

Exp.:	NaOH (mol. přebytek vůči TBP)	Zdroj Cu a Al (molární přebytek redukovadla vůči TBP)	Poměr složek v r.s. po debromaci (mol. %)[a]						Obsah rozpuštěného Al (mg)
			TBP	2,6-DBP	2,4-DBP	2-BP	4-BP	Fenol	
1[b,c]	45	Dev. slitina (4)	0	0	0	0	0	100	189,2
2[b]	45	použitá Dev. slitina z exp. 1	0,1	46,2	22	27,8	3,9	0	82,7
3[b]	60	použitá Dev. slitina z exp. 2 + Al (6)	0	9,5	3,6	66,1	15,8	5	397,4
4[b]	60	použitá Dev. slitina z exp. 3 + Al (6)	0	37,6	28,7	27,3	6,3	0	394,9
5[b]	60	použitá Dev. slitina z exp. 4 + Al (6)	15,9	46,1	29,8	8,1	0,1	0	377,4
6[b]	60	použitá Dev. slitina z exp. 5 + Al (6)	14,6	43	28,9	13,4	0,1	0	368,0
7[b]	60	použitá Dev. slitina z exp. 6 + Al (6)	8,1	48	31,7	12	0,2	0	360,9
8[b]	60	Al (6)	74,5	16	8,9	0,6	0	0	370,9
9[d]	60	$Cu(NO_3)_2$(10) + Al (50)	0	37,5	41,7	20,8	0	0	nebylo stanovováno
10[d]	60	$Cu(NO_3)_2$(10) + Zn (50)	0	54,2	18,1	27,7	0	0	nebylo stanovováno
11[d]	60	$Cu(NO_3)_2$(10) + Mg (50)	100	0	0	0	0	0	nebylo stanovováno
12[d]	180	$Cu(NO_3)_2$(10) + Mg (50)	100	0	0	0	0	0	nebylo stanovováno

[a] vzájemný poměr jednotlivých složek dle naměřených ^{1}H NMR spekter
[b] TBP (2,5 mmol, 0,825 g) ve 100 ml H_2O, lab. teplota, reakční doba 16 h, intenzivní míchání
[c] reakční doba 3 hodiny
[d] TBP (1 mmol, 0,33 g) ve100 ml H_2O, lab. teplota, reakční doba 16 h, intenzivní míchání

4.5.2 Dehalogenace dalších průmyslově používaných halogenovaných fenolů Devardovou a Raneyovou Al-Ni slitinou, srovnání redukčního účinku obou slitin

Na základě výsledků dosažených s použitím Devardovy slitiny byla ověřována možnost její aplikace na debromaci dalších průmyslově důležitých organických chemických specialit, jmenovitě na zpomalovači hoření tetrabrombisfenolu A (TBBPA) a na herbicidu Bromoxynilu (3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitrilu), v ČR dostupného pod značkami Emblem PRO a Bromotril. Bromoxynil je působením Devardovy slitiny v alkalickém prostředí už při hmotnostním poměru složek Bromoxynil : NaOH : Devardova slitina = 1 : 2 : 1,1 kvantitativně debromován na 4-hydroxybenzonitril, redukce nitrilové skupiny pozorována nebyla. Násada odpovídá molárnímu poměru Bromoxynil : NaOH : Al (v Devardově slitině) 1 : 16 : 6 (viz. **Schéma 23**).

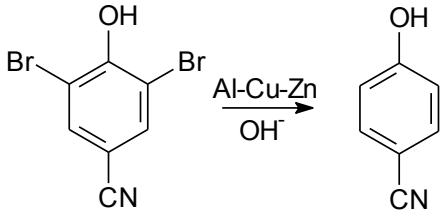


Schéma 23: Debromace herbicidu Bromoxynil působením Devardovy slitiny

Bylo experimentálně ověřeno, že TBBPA lze kvantitativně debromovat na bisfenol A při molárním poměru 1 : 16 : 8 reagujících složek TBBPA : NaOH : Al v Devardově slitině (**Schéma 24**).

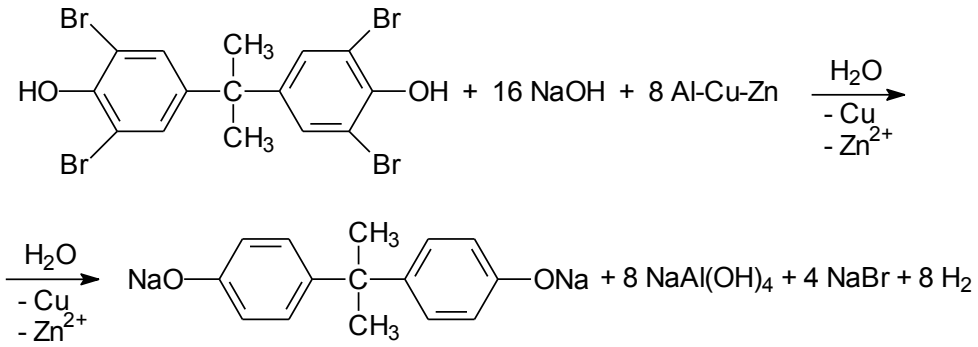


Schéma 24: Debromace TBBPA Devardovou slitinou

Za stejných reakčních podmínek poskytuje Raneyova Al-Ni slitina kromě bisfenolu A i fenol a 4-isopropylfenol, u TBBPA dochází působením Al-Ni slitiny i k reduktivnímu štěpení vazby C_{arom}-C_{alif}.

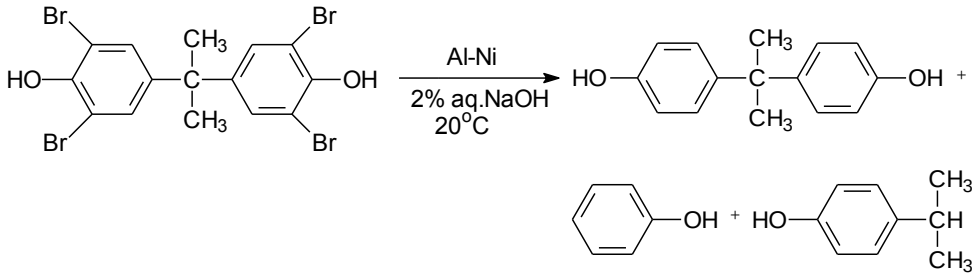


Schéma 25: Debromace TBBPA s Raneyovou Al-Ni slitinou vede i při laboratorní teplotě s použitím minimálního přebytku Al-Ni dostatečného k úplné debromaci i k štěpení C-C vazby.

Selektivita dehalogenace Devardovou a Raneyovou slitinou byla dále srovnávána na 4-brom-2-chlorfenolu a na 2,4,6-trichlorfenolu. 4-Brom-2-chlorfenol byl s použitím Devardovy slitiny selektivně debromován na 2-chlorfenol, kdežto s použitím Al-Ni slitiny je dehalogenace neselektivní, dokonce i v podstechiometrickém množství lze v reakční směsi kromě nezreagovaného výchozího 4-brom-2-chlorfenolu vždy nalézt i 2-chlorfenol a 4-bromfenol (viz. **Schéma 26**).

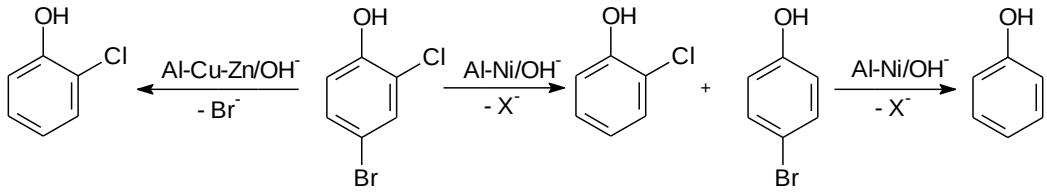


Schéma 26: Srovnání průběhu dehalogenace 4-brom-2-chlorfenolu působením Devardovy a Raneyovy Al-Ni slitiny.

2,4,6-Trichlorfenol je s Al-Ni slitinou kvantitativně dechlorován až na fenol, kdežto Devardova slitina poskytuje 2,6-dichlorfenol s 1%ní konverzí až při použití v 20-násobném přebytku (vztaženo na Al) vůči 2,4,6-trichlorfenolu.

Vedle těchto sloučenin bylo ověřováno také redukční působení Devardovy slitiny na 5-brom- a 5-chlorsalicylaldehyd. Při monitoringu reakce 5-bromsalicylaldehydu s pomocí ^{1}H NMR spektroskopie bylo zjištěno, že dochází nejprve k debromaci 5-bromsalicylaldehydu na

salicylaldehyd, který je následně redukován na 2-hydroxymethylfenol (**Schéma 27**).

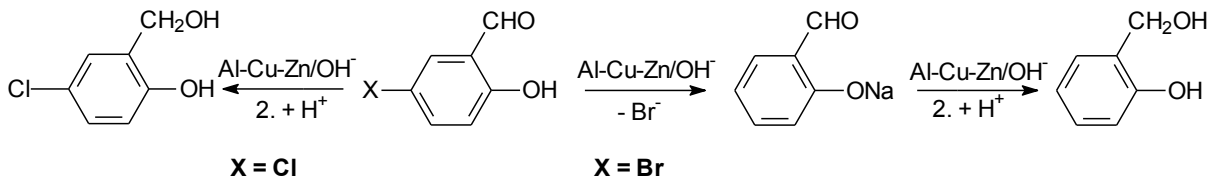


Schéma 27: Srovnání průběhu dehalogenace 5-halogensalicylaldehydu působením Devardovy a Raneyovy Al-Ni slitiny.

Za stejných reakčních podmínek je 5-chlorsalicylaldehyd pomalu redukován na 2-hydroxymethyl-4-chlorfenol, k dechloraci působením Devardovy slitiny vůbec nedochází. Při použití Raneyovy Al-Ni slitiny lze získat z obou 5-halogensalicylaldehydů 2-hydroxymethylfenol nebo při použití velkého přebytku Al-Ni slitiny i *o*-krezol.

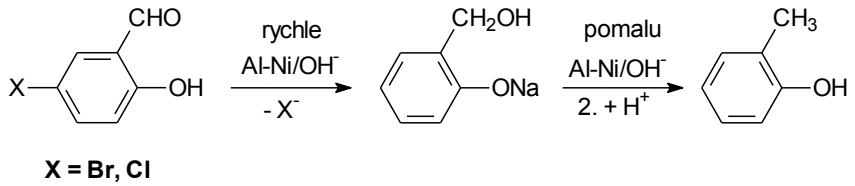


Schéma 28: Průběh redukce 5-chlorsalicylaldehydu působením Raneyovy Al-Ni slitiny.

Debromaci dekabromdifenyletheru (DBDPE), který je velkotonážně vyráběn jako zpomalovač hoření, je možné kvantitativně provést pouze za podmínek intenzivního míchání ve vícefázovém systému organické rozpouštědlo/vodný NaOH/Al-Ni slitina, protože DBDPE je prakticky nerozpustný ve vodě. Za těchto podmínek je třeba pro úplnou debromaci 40 mM roztoku DBDPE v THF za laboratorní teploty použít padesátinásobný molární přebytek hliníku ve formě Al-Ni slitiny a 250-násobný přebytek NaOH ve formě 1%ního vodného roztoku.

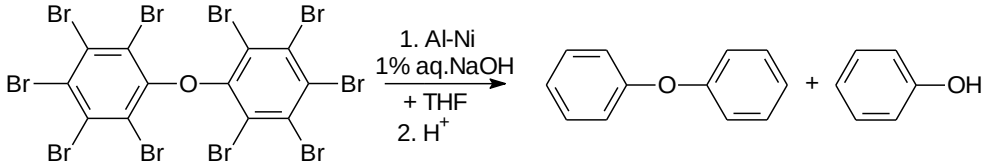


Schéma 29: Úplná debromace dekabromodifenyletheru Al-Ni slitinou ve směsi THF/vodný NaOH je doprovázena i štěpením vazby C-O

5. Závěr

Organické halogenderiváty budou při výrobě organických chemických specialit zcela jistě běžně používanými i vyráběnými sloučeninami.

Je možné, že v blízké budoucnosti dojde k náhradě halogenovaných organických rozpouštědel za nehalogenovaná. Pravděpodobně bude možné v segmentu výroby organických chemických specialit alespoň z části nahradit alifatické halogenderiváty a heterocyklické halogenderiváty používané jako alkylační nebo dehydratační činidla za nehalogenovaná alkylační nebo dehydratační činidla. K tomu by případně mohly přispět i výsledky výzkumu popisovaného v této práci.

V kapitole o náhradě halogenderivátů jako tradičních činidel používaných při výrobě organických chemických specialit autor této práce ukazuje možnost aplikace málo toxických a v životním prostředí dobře odbouratelných dialkyl-karbonátů, které v prostředí polárních aprotických rozpouštědel s použitím levných bazí (uhličitan nebo fosforečnan draselný) působí jako účinná alkylační a dehydratační činidla. Dialkyl-karbonáty byly úspěšně otestovány při alkylacích aromatických hydroxyderivátů, při kondenzačních reakcích aromatických aldehydů s *C*-kyselinami, a dále při dehydrataci aromatických oximů na příslušné nitrily. Reaktivita dialkyl-karbonátů s *O*- a *N*-nukleofily byla testována i na nově syntetizovaných *C,N*-chelatovaných organocíničitých sloučeninách v rámci spolupráce s Katedrou obecné a anorganické chemie, přičemž tyto reakce obvykle vedou k acylaci příslušných alkoholů a aminů.

Na základě dostupných informací lze předpokládat, že i v budoucnu budou v oblasti výroby organických chemických specialit hojně používány aromatické a heterocyklické halogenované sloučeniny. Tyto sloučeniny budou vyráběny a dále používány jako součást chemických specialit (barviv, pigmentů, biocidů, léčiv, apod.). Všude tam, kde se bude s halogenovanými organickými sloučeninami nakládat, bude nutné mít k dispozici účinné a snadno dostupné techniky, které zamezí nechtěným emisím organických halogenderivátů do okolního prostředí.

V kapitole 3 je popsána technika odstraňování halogenovaných aromatických sulfonových kyselin z vod s použitím kvartérních amoniových nebo fosfoniových solí s objemnými substituenty (v současnosti velmi moderními tzv. iontovými kapalinami), které vytvářejí se zmiňovanými kyselinami příslušné soli, jež jsou z vod snadno separovatelné koagulací a

flokulací, případně extrakcí. Takto izolované halogenované deriváty lze následně recyklovat nebo rozložit nejlepšími dostupnými technikami.

Výsledky popisované v kapitole 4 této práce dokazují, že aromatické halogenderiváty (halogenované aniliny, fenoly, i další), které nacházejí uplatnění ve výrobě chemických specialit, lze snadno odbourávat i za laboratorní teploty a v časech řádově desítek minut hydrodehalogenací s použitím jen minimálního přebytku redukčních činidel (slitin hliníku s niklem nebo mědí, případně dalších činidel) za vzniku dehalogenovaných produktů. Autor této práce experimentálně ověřil, že s použitím Raneyovy Al-Ni slitiny jako univerzálního dehalogenačního činidla použitelného v alkalických vodných roztocích i za podmínek reakce v systému organické rozpouštědlo-alkalický vodný roztok dochází ke kvantitativní dehalogenaci všech studovaných halogenovaných anilinů, fenolů i dalších aromatických halogenderivátů.

Hlavními výhodami v této práci popisovaného procesu hydrodehalogenace kovovými slitinami jsou reakční podmínky, které (oproti v současnosti velmi populárním oxidačním procesům degradace halogenderivátů) zamezují vzniku termodynamicky stabilních a toxických PCB nebo dokonce PCDD/F.

Popisovaný postup hydrodehalogenace vyžaduje použití dehalogenačního katalyzátoru na bázi niklu nebo mědi, které jsou navíc ve srovnání s běžně používanými katalyzátory na bázi platinových kovů řádově tisíckrát levnější. Navíc jsou dostupné (a v případě niklu byly i autorem ověřeny) hydrometalurgické techniky, které umožňují recyklaci katalyzátoru použitého jako součást redukující kovové slitiny.

Autor prokázal, že v procesu hydrodehalogenace vznikající organické produkty jsou biologicky odbouratelné, a že anorganické produkty (hlinité, zinečnaté a nikelnaté soli) lze z vodného roztoku reakční směsi odstranit srážením ve formě příslušných hydroxidů úpravou pH, přičemž tyto hydroxidy mají průmyslové využití.

Výsledky provedených experimentů dokazují, že Devardova slitina je ve srovnání s Raneyovou Al-Ni slitinou selektivní dehalogenační činidlo, protože umožňuje provádět selektivně debromace aromatických bromderivátů.

Autor ověřil, že proces hydrodehalogenace uváděnými slitinami je natolik účinný, že jej lze aplikovat i pro odstranění halogenu použitého u aromatických sloučenin jako chránící skupiny vybrané polohy na aromatickém jádře.

Závěrem lze konstatovat, že v rámci habilitační práce prezentované výsledky jsou využívány při dalším výzkumu a vývoji v oblasti nových způsobů získávání a izolace produktů na bázi organických chemických specialit.

Získané znalosti a zkušenosti budou dále aplikovány a rozvíjeny mimo jiné i při řešení výzkumných projektů navrhovaných v rámci spolupráce pracovišť Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice s chemickým průmyslem.

6. Použitá literatura

[1] Dokument BREF Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) *Dokument o nejlepších dostupných technikách ve výrobě speciálních organických chemikálií (Organic Fine Chemicals)* Únor 2006. www.ippc.cz (citováno 12.12.2013)

[2] http://www.farmak.cz/index.php?id=6 (citováno 12.12.2013)

[3] http://www.synthesia.eu/ (citováno 12.12.2013)

[4] http://www.agromanual.cz/download/pdf_bezpecnost/bl_syncuran_80_dp.pdf (citováno 12.12.2013)

[5] Integrovaný registr znečištění, webové stránky Ministerstva průmyslu a obchodu, dostupné na: http://www.irz.cz/repository/latky/halogenovane_organicke_slouceniny.pdf (citováno 12.6.2013)

[6] http://www.eurochem.cz/polavolt/org/obory/vody/navody/aox/problematika_stan_aox.htm (citováno 12.6.2013)

[7] Webové stránky Ministerstva zemědělství ČR, dostupné na: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/ostatni/100075322.html (citováno 12.6.2013)

[8] Integrovaný registr znečištění, Halogenované organické sloučeniny (jako AOX), webové stránky Ministerstva průmyslu a obchodu, dostupné na: http://portal.cenia.cz/irz/index.jsp?rokUnikyPrenosy=2011 (citováno 27.12.2013)

[9] dostupné na: http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/3/Hrich_Karel_CL.pdf (citováno 1.7.2013)

[10] webové stránky Mezinárodní komise pro ochranu Labe, dostupné na: http://www.ikse-mkol.org/index.php?id=622&L=1 (citováno 1.7.2013)

[11] http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/100340460.html (citováno 27.12.2013).

[12] Selva M., Perosa A.: Green chemistry metrics: a comparative evaluation of dimethyl carbonate, methyl iodide, dimethyl sulfate and methanol as methylating agents. *Green Chem.* 10 (2008) 457-464.

[13] Tundo P., Selva M.: The Chemistry of Dimethyl Carbonate. *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 706-716.

[14] Tundo P., Rossi L., Loris A.: Dimethyl Carbonate as an Ambident Electrophile. *J. Org. Chem.* 70 (2005) 2219-2224.

[15] Fuhrmann E., Talbiersky J.: Synthesis of Alkyl Aryl Ethers by Catalytic Williamson Ether Synthesis with Weak Alkylation Agents. *Org. Proc. Res. Dev.* 9 (2005) 206-211.

[16] Ono Y.: Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block. *Appl. Catal. A: General* 155 (1997) 133-166.

[17] D. Bradley G.Williams, Mike S. Sibiya, Pieter S. van Heerden, Megan Kirk, Roger Harris: Verkade super base-catalysed transesterification of propylene carbonate with methanol to co-produce dimethyl carbonate and propylene glycol. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 304 (2009) 147–152.

[18] Peng Qiu, Lu Wang, Xuedong Jiang, and Bolun Yang: Synthesis of Diethyl Carbonate by the Combined Process of Transesterification with Distillation. *Energy Fuels* 26 (2012) 1254−1258.

[19] Wang B., He J., Sun R. C.: Carbamate synthesis from amines and dialkyl carbonate over inexpensive and clean catalyst-Sulfamic acid. *Chin. Chem. Lett.* 21 (2010) 794-797.

[20] Smith M. B., March J.: March´s Advanced Organic Chemistry, str. 555, Wiley, šesté vydání, New Jersey 2007.

[21] Reixach E., Haak R.M., Wershofen S., Vidal-Ferran A.: Alkoxycarbonylation of Industrially Relevant Anilines Using Zn4O(O2CCH3)6 as Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 16165−16170.

[22] Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Glebova E.V.: Substituted Ureas. Methods of Synthesis and Applications. *Russ. Chem. Rev.* 54 (1985) 249-261.

[23] Švec P., Padělková Z., Růžička A., Weidlich T., Dušek L., Plasseraud L.: C,N-chelated organotin(IV) trifluoroacetates. Instability of the mono- and diorganotin(IV) derivatives. *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 676-686.

[24] Selva M., Militello E., Fabris M.: The methylation of benzyl-type alcohols with dimethyl carbonate in the presence of Y- and X-faujasites: selective synthesis of methyl ethers. *Green Chem.* 10 (2008) 73-79.

[25] Fan M. Zhang P.: Activated carbon supported K2CO3 catalysts for transesterification of dimethyl carbonate with propyl alcohol. *Energy & Fuels* 21 (2007) 633-635.

[26] Padělková Z., Weidlich T., Císařová I., Růžička A.: Hydrolysis of *C,N*-chelated diorganotin(IV) chlorides and catalysis of transesterification reactions. *Appl. Organometal. Chem.* 23 (2009) 253-257.

[27] Xia L.: A method for the synthesis of 2-oxazolidinones and 2-imidazolidinones from five-membered cyclic carbonates and β-amino alcohols or 1,2-diamines. *Green Chem.* 9 (2007) 369-372.

[28] Pulla, S.: Interaction of substrate and catalyst during the formation of oxazolidinones from 2-aminoalcohols and diethyl carbonate using recyclable 1,3-dichlorodistannoxanes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 338, (2011) 33-43.

[29] Weidlich T., Dušek L., Vystrčilová B., Eisner A., Švec P., Růžička A.: C,N-chelated organotin(IV) compounds as catalysts for transesterification and derivatization of dialkyl carbonates. *Appl. Organometal. Chem.* 26 (2012) 293-300.

[30] Weidlich T., Pokorný M., Padělková Z., Růžička A.: Aryl ethyl ethers prepared by ethylation using diethyl carbonate. *Green Chem. Lett. Rev.* 1 (2007) 53-59.

[31] Paquette L.A.: Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Vol. 4 (1995), J. Wiley&Sons, West Sussex, England, p.2072-2075.

[32] Weidlich T., Prokeš L., Růžička A., Padělková Z. Condensation of aromatic aldehydes with *N,N*-dimethylacetamide in presence of dialkyl carbonates as dehydrating agents. *Monatsh. Chem.* 141 (2010) 205-211.

[33] Eynde, J.J.V., Mailleux, I., Pascal L., Van Haverbeke Y, Dubois P.: Quaternary ammonium salt-assisted synthesis of extended pi-systems from methyldiazines and aromatic aldehydes. *Synth. Commun.* 31 (2001) 3167-3173.

[34] Cao Y.-Q., Pei, B.-G.: Etherification of phenols catalysed by solid-liquid phase transfer catalyst PEG400 without solvent. *Synth. Commun.* 30 (2000) 1759-1766.

[35] Buck J.S., Ide W.S.: *Org. Synth.* Coll. Vol. 2, (1943) 622-623.

[36] Pomeroy; C., Craig, C.A.: Etherification of phenols catalysed by solid-liquid phase transfer catalyst PEG400 without solvent. *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6340-6341.

[37] Sarvari M.H.: ZnO/CH3COCl: A new and highly efficient catalyst for dehydration of aldoximes into nitriles under solvent-free condition. *Synthesis* 5 (2005) 787-790.

[38] Sharghi, H., Sarvari M. H.: Graphite as an efficient catalyst for one-step conversion of aldehydes into nitriles in dry media. *Synthesis* 2 (2003) 243-246.

[39] Movassagh, B., Fazeli, A.: Direct synthesis of aromatic nitriles from aldehydes using hydroxylamine and oxalyl chloride. *Synth. Commun.* 37 (2007) 625-628.

[40] Zhu, J.-L.; Lee F.-Y., Wu J.-D., Kuo C.-W., Shia K.-S.: Zhu, J.-L., Lee, F.-Y., Wu J.-D., Kuo C.-W., Shia, K.-S.: An efficient new procedure for the one-pot conversion of aldehydes into the corresponding nitriles. *Synlett* 8 (2007) 1317-1319.

[41] Telvekar V. N., Patel K. N.; Kundaikar H.S., Chaudhari H. K.: A novel system for the synthesis of nitriles from aldehydes using aqueous ammonia and sodium dichloroiodate. *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 2213-2215.

[42] Iida S., Togo H.: Direct oxidative conversion of alcohols and amines to nitriles with molecular iodine and DIH in aq NH3. *Tetrahedron* 63 (2007) 8274-8281.

[43] Růžička A., Weidlich T.: Způsob přípravy alkoxybenzonitrilů, CZ301934 (2010).

[44] Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4th Ed., Vol. X/3, Stickstoffverbindungen I, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, p. 242, 391.

[45] Karcher S.; Kornmüller A., Jekel M.: Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Res.*, 36 (2002) 4717-4724.

[46] Bayramoglu G., Altintas B., Arica M.Y.: Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chem.Eng. J.* 152 (2009) 339-346.

[47] Utkelov B.A., Ergozhin E.E., Ashkeeva R.K.: Selective chelating ion exchange resins containing -dithiol groups part 1. *React. Polym.* 14 (1991) 187–191.

[48] Weidlich T., Stočes M., Švancara I.: Possibilities and Limitations of Ionic Liquids in Electrochemical and Electroanalytical Measurements. Sensing in Electroanalysis Vol. 5, p. 33-56, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2010, ISBN: 978-80-7395-348-5

[49] Pettersson C., No K.: Chiral resolution of carboxylic and sulphonic acids by ion-pair chromatography. *J. Chromat. A* 282 (1983) 671–684.

[50] Weidlich T., Martinková J: Application of Tetraphenyl- and Ethyltriphenylphosphonium Salts for Separation of Reactive Dyes from Aqueous Solution. *Sep. Sci. Technol.* 47 (2012) 1310-1315.

[51] Martinková J., Weidlich T.: Způsob srážení barviv z vodných roztoků. CZ20120359 (2013).

[52] Dokument BREF Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách spalování odpadů.* Červenec 2005. www.ippc.cz (citováno 5.5.2014)

[53] Arnold S.M.; Hickey W.J., Harris R.F: Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification. *Environ. Sci.Technol.* 29 (1995) 2083-2089.

[54] Chan K.H., Chu, W.: Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. *J.Hazard. Mater.* 118 (2005) 227-237.

[55] Kearney, P.C., Muldoon M.T.; Somich C.J., Ruth J.M., Voaden D.J.: Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. *J. Agric. Food Chem.* 36 (1988) 1301-1306.

[56] Hazime R., Nguyen Q.H., Ferronato C., Salvador A., Jaber F., Chovelon J.-M.: Comparative study of imazalil degradation in three systems:UV/TiO_2, UV/$K_2S_2O_8$ and UV/TiO_2/$K_2S_2O_8$. *Appl. Catal. B: Environmental* 144 (2014) 286-291.

[57] Li X., Zhang T., Qiuyun L,. Lili S., Ping F., Li L.: Catalytic ozonation of *p*-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. *J. Hazard. Mater.* 163(1) (2009) 115-120.

[58] Punita V., Vyas, Anjani K., Ramachandraiah B.G., Bedekar A.V.: Environmentally benign chlorination and bromination of aromatic amines, hydrocarbons and naphthols. *Tetrahedron Lett*. 44 (2003) 4085–4088.

[59] Kusic H., Loncaric B.A., Koprivanac, N.: Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes and Pigments* 74 (2007) 380-387.
[60] Arslan I., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W.: Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO_2-photocatalysts. *Appl. Catal., B: Environmental* 26 (2000) 193-206.
[61] Mailhot G., Hykrdová L., Jirkovský J., Lemr K., Grabner G., Bolte M.: Iron(III)-photoinduced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environmental* 50 (2004) 25–35.
[62] Ollis D.F.: Comparative aspects of advanced oxidation processes, in: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symposium Series, Amer. Chem. Soc., 1993, str. 18–34, dostupné na: http://pubs.acs.org/isbn/9780841225305 (citováno 23.12.2013)
[63] Kastanek P., Kastanek F., Hajek, M., Sobek, J., Solcova, O.: Dehalogenation of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Nucleophile Reactants at the Presence of Ionic Liquids and under Application of Microwaves. *Global NEST Journal* 13(1) (2011) 59-64.
[64] Qiu Y., Eriksson J., Granelli L., Bergman L.: An improved method for assessing relative nucleophilic substitution reactivities of polychlorinated benzenes. *Chemosphere* 75 (2009) 78–82.
[65] Weissermel K., Arpe H.-J.: Průmyslová organická chemie, SNTL Praha (1984), str. 307.
[66] Havelcová M., Mizera J., Sýkorová I., Pekař M.: Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 559-564.
[67] http://www.humatex.cz/ (citováno 27.12.2013)
[68] Zanini G.P., Avena M.J., Fiol S., Arce F.: Effects of pH and electrolyte concentration on the binding betwen a humic acid and an oxazine dye. *Chemosphere* 63 (2006) 430-439.
[69] Veselá L., Kubal M., Kozler J., Innemannová P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chem. Listy* 99 (2005) 711-717.
[70] Weidlich T., Socha F.: Flokulant, způsob jeho přípravy a jeho použití. CZ20120669 (2013).
[71] Stevenson F.J.: Humus Chemistry, Wiley, New York, 1982.
[72] Dahlén A., Hilmersson G., Knettle B.W., Flowers R.A.: Rapid SmI2-Mediated Reductions of Alkyl Halides and Electrochemical Properties of SmI2/H2O/Amine. *J. Org. Chem.* 68 (2003) 4870-4875.
[73] Sun G.-R., He J.-B., Pittman C.U. Jr.: Destruction of halogenated hydrocarbons with solvated electrons in the presence of water. *Chemosphere* 41 (2000) 907-916.
[74] Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M.: Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of Organic Halides. *Chem. Rev.* 102 (2002) 4009-4091.
[75] Nováková T., Šváb M., Švábová M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chem. Listy* 103 (2009) 524□-532.
[76] Yang-hsin Shih, Chung-yu Hsu, Yuh-fan Su: Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism. *Sep. Pur. Technol.* 76 (2011) 268–274.
[77] Zhuang Y. Ahn S., Seyfferth A.L., Masue-Slowey Y., Fendorf S., Luthy R.G.: Dehalogenation of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyl by Bimetallic, Impregnated, and Nanoscale Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4896-4903.
[78] Habekost A., Aristov N.: Heterogeneous reductive dehalogenation of PCB contaminated transformer oil and brominaed diphenyl ethers with zero valent iron. *Chemosphere* 88 (2012) 1283-1286.

[79] Granelli L., Eriksson J., Athanasiadou M., Bergman L.: Reductive debromination of nonabrominated diphenyl ethers by sodium borohydride and identification of octabrominated diphenyl ether products. *Chemosphere* 82 (2011) 839-846.
[80] Huppmann, F., Maringgele W., Kottke T., Meller A.: Reactions of subvalent silicon species with benzene and biphenyl. *J. Organomet. Chem.* 434 (1992) 35-44.
[81] Azzena U., Pittalis M.: Electron-transfer-induced reductive cleavage of chlorinated aryloxyalkanoic acids. *Tetrahedron* 67 (2011) 3360-3362.
[82] Globus, A.R. Treatment of hazardous materials. USP 4601817 (1986).
[83] Massicot F., Schneider R., Fort Y., Illy-Cherey S., Tillement O.: Synergistic Effect in Bimetallic Ni-Al Clusters. Application to Efficient Catalytic Reductive Dehalogenation of Polychlorinated Arenes. *Tetrahedron* 56 (2000) 4765-4768.
[84] Coq B., Tijani A., Figuéras F.: Influence of alloying platinum for the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over PtM/Al_2O_3 catalysts with M = Sn, Pb, Ge, Al, Zn. *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 317-333.
[85] Hara T., Mori K., Oshiba M., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K.: Highly efficient dehalogenation using hydroxyapatite-supported palladium nanocluster catalyst with molecular hydrogen. *Green Chem.* 6 (2004) 507-509.
[86] Janiak T., Blazejowski J.: Hydrogenolysis of chlorobenzene, dichlorobenzenes and chlorotoluenes by in situ generated and gaseous hydrogen in alkaline media and the presence of Pd/C catalyst. *Chemosphere* 48 (2002) 1097–1102.
[87] Lassová L., Lee H.K., Hor T.S.A.: 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.
[88] 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.* 11 (2009) 1343–1348.
[89] Pyo A., Kim S., Kumar M.R., Byeun A., Eom M.S., Han M.S., Lee S.: Palladium-catalyzed hydrodehalogenation of aryl halides using paraformaldehyde as the hydride source: high-throughput screening by paper-based colorimetric iodide sensor. *Tetrahedron Lett.* 54 (2013) 5207–5210.
[90] Cortese N.A., Heck R.F.: Palladium-Catalyzed Reductions of Halo- and Nitroaromatic Compounds with Triethylammonium Formate. *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3491.
[91] Moon J., Lee S.: Palladium catalyzed-dehalogenation of aryl chlorides and bromides using phosphite ligands. *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 473–477.
[92] Rahaim Jr. R.J., Maleczka Jr. R.E.: Room temperature dehalogenation of chloroarenes by polymethylhydrosiloxane (PMHS) under palladium catalysis. *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 8823–8826.
[93] Kastanek F., Cizek Z.: Possibilities of Reductive Dehalogenation of Chlorinated Compounds in Water Using Zero Valent Metals. *Waste Forum* (2010) 247-254.
[94] Hassan J., Sevignon M., Gozzi C., Schulz E., Lemaire M.: Aryl-aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. *Chem. Rev. 102* (2002) 1359-1469.
[95] Pekárek V., Karban J., Fišerová E., Bureš M., Pacáková V., Večerníková E.: Dehalogenation Potential of Municipal Waste Incineration Fly Ash. *Environ. Sci. Pollut. Res. 10* (2003) 39-43.
[96] Weidlich T.: Studie optimalizace výroby P.R. 177 – náhrada Cu za bronz, Výzkumná zpráva pro firmu Synthesia, a.s., 23.9.2013.
[97] Buu-Hoi N. P., Xuong N., Dat van Bac N.: Dehalogenation of organic compounds with Raney alloys. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1963) 2442-2445.

[98] Tashiro M., Iwasaki A., Fukata G.: Studies on selective preparation of aromatic compounds. 14. An attempt to prepare all possible deuterated phenols by the reductive dehalogenation of the corresponding halophenols with Raney alloys in an alkaline deuterium oxide solution. *J. Org. Chem.* 43 (1978) 196-199.
[99] Tashiro M., Nakayama K., Fukata G.: Preparation of all the possible ring-deuteriated benzoic acids by reductive dehalogenation of the corresponding halobenzoic acids with Raney alloys in an alkaline deuterium oxide solution. *J.Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1983) 2315-18.
[100] Tashiro M., Mataka S., Nakamura H., Nakayama K.: Preparation of deuteriated 1-phenylethanols by reductive dehalogenation of the corresponding haloacetophenones with Raney alloys in an alkaline deuterium oxide solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1988) 179-81.
[101] Keefer L.K.: Nickel-aluminum Alloy as a Reducing Agent. Chem. Rev. 89 (1988) 459-502.
[102] Lunn G., Sansone E.B.: Validated Methods for Degrading Hazardous Chemicals: Some Halogenated Compounds. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 52 (1991) 252-256.
[103] Weidlich T., Krejčová A., Maturová M.: Destrukce halogenovaných aromatických sloučenin redukcí Raneyovou slitinou hliníku s niklem. *Waste Forum* (2009) 117-124.
[104] Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: Study of reactivity of 4-halogenoanilines with metals and metalic alloys in alkaline aqueous solution at room temperature. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 15 (2009) 129–136.
[105] Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature. *Monatsh. Chem.* 141 (2010) 1015-1020.
[106] Weidlich T., Prokeš L.: Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Centr. Eur. J. Chem.* 9 (2011) 590-597.
[107] Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: Hydrodebromination of 2,4,6-tribromophenol using Devarda´s Alloy. *Monatsh. Chem.* 144 (2013) 155-162.
[108] Weidlich T., Prokes L, Pospíšilová D.: Debromination of 2,4,6-tribromophenol coupled with biodegradation. *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (2013) 979-987.
[109] Yang Ch., El Rassi Z.: Electrically driven microseparation methods for pesticides and metabolites. *Electrophoresis* 20 (1999) 2337-2342.
[110] Smith J.M., Müller S., Sander W., Bucher G.: Mechanisms of the thermal decay of chlorpropham. *J. Hazard. Mater.* 246-247 (2013) 154-162.
[111] Bereswill R., Golla B., Streloke M., Schulz R.: Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 146 (2012) 81-92.
[112] Tixier: Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere* 46 (2002) 519-526.
[113] Weidlich T., Rozinek M.: Využití železanu pro snižování CHSK ve vodách znečištěných organickými polutanty. Inovative remediation technologies - research and experience, Vol. 6, 2013, ISSN 1805-0182 (http://www.ekomonitor.eu/node/84 (citováno 13.1.2014).
[114] O´Neill F.J., Bromley-Challenor K.C.A., Greenwood R.J., Knapp J.S.: Bacterial growth on aniline: Implications for the biotreatment of industrial wastewater. *Water Res.* 34 (2000) 4397-4409.
[115] Liu G.B., Dai L., Gao X., Li M.K., Thiemann T.: A facile method for the dechlorination of mono- and dichlorobiphenyls using Raney Ni–Al alloy in dilute aqueous solutions of alkali hydroxides or alkali metal carbonates. *Tetrahedron* 65 (2009) 2497-2505.

[116] Choi J.H., Kim Y.H.: Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc. *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 984-991.
[117] Krchová L.: *Diplomová práce.* Univerzita Pardubice, Pardubice 2013.
[118] F. J. O´Neill, K. C. A. Bromley-Challenor, Greenwood R. J., Knappp J. S.: Bacterial Growth on Aniline. Implications for the Biotreatment of Industrial Wastewater. *Water Res.* 34 (2000) 4397-4409.
[119] http://www.lambiotte.com/Products_from_Lambiotte_and_Cie_are_solvents_-products.htm (citováno 12.12.2013).
[120] Cortés E.C., Franco R.S., Mellado O.G.: Synthesis and Spectral Properties of 2-[(*o*- and *p*-Substituted)aminophenyl]-3*H*-5-[(*o*- and *p*-substituted)phenyl]-7-chloro-1,4-benzodiazepines. *J. Heterocycl. Chem.* 38 (2001) 663-669.
[121] Kaspar L.T., Fingerhut B., Ackermann L.: Titanium-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes. Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 5972 –5974.
[122] Cheng X., Xia Y., Wei H., Xu B., Zhang C., Li Y., Qian G., Zhang X., Li K, Li W.: Lewis Acid Catalyzed Intermolecular Olefin Hydroamination: Scope, Limitation, and Mechanism. *Eur. J. Org. Chem.* (2008) 1929–1936.
[123] Huang X.-T., Long Z.-Y., Chen Q.-Y.: Fluoroalkylation of aromatic compounds with per(poly)fluoroalkyl chlorides initiated by sodium dithionite in DMSO. *J. Fluorine Chem.* 111 (2001) 107-113.
[124] Carrion, M.C., Cole-Hamilton, D.J.: Halide-free ethylation of phenol by multifunctional catalysis using phosphinite ligands. *Chem. Commun.* 43 (2006) 4527-4529.
[125] Weidlich T., Opršal J., Krejčová A., Jašúrek B.: Effect of glucose on lowering of Al-Ni alloy consumption in dehalogenation of halogenoanilines. *Monatsh. Chem.;* zaslané 7.7.2014.
[126] Weidlich T.: Způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů. PV 2014-367 (28.5.2014).
[127] Singer H., Muller S., Tixier C., Pillonel L.: Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4998-5004.
[128] Latch D.E., Packer J.L., Stender B.L., Van Overbeke J., Arnold W.A., McNeill K.: Aqueous photochemistry of triclosan: Formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and oligomerization products. *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 517-525.
[129] Greyshock A.E., Vikesland P.J.: Triclosan Reactivity in Chloraminated Waters. *Environ. Sci. Technol.* 40, (2006) 2615-2622.
[130] Howe P., Dobson S., Malcolm H., 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.
[131] Nyholm J.R., Norman A., Norrgren L., Haglund P., Andersson P.L.: Uptake and biotransformation of structurally diverse brominated flame retardants in zebrafish (*Danio Rerio*) after dietary exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 1035-1042.
[132] Na Y-C., Kim K.J., Park C.-S., Hong J.: Formation of tetrahalogenated dibenzo-*p*-dioxins (TXDDs) by pyrolysis of a mixture of 2,4,6-trichlorophenol and 2,4,6-tribromophenol. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 254-261.
[133] Wollenberger L., Dinan L., Breitholtz M.: Brominated flame retardants: Activities in a crustacean development test and in an ecdysteroid screening assay. *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 400-407.
[134] Ríos J.C., Repetto G., Jos A., del Peso A., Salguero M., Camean A., Repetto M.: Tribromophenol induces the differentiation of SH-SY5Y human neuroblastoma cells in vitro, *Toxicol. In Vitro* 17 (2003) 635–641.

[135] EPA, Organobromine production wastes; Identification and listing of hazardous waste; Land disposal restrictions; Listing of CERCLA hazardous substances, reportable quantities. [online]. USA; Environmental Protection Agency http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/state/revision/frs/fr165.rtf. 1998. (citováno 16.12.2013).

[136] An T., Liu J., Li G., Zhang S., Zhao H., Zeng X., Sheng G., Fu J.: Structural and photocatalytic degradation characteristics of hydrothermally treated mesoporous TiO2, *Appl. Catal., A: General* 350 (2008) 237-243.

[137] Marková E., Smyslová P., Macíková P., Skopalová J., Barták P.: Studium anodické oxidace 2,4,6-tribromfenolu. *Chem. Listy* 106 (2012) 195-199.

[138] Contreras D., Oviedo C., Valenzuela R., Freer J., Rojo K., Rodríguez J.: Tribromophenol degradation by a catechol-driven Fenton reaction, *J. Chil. Chem. Soc.* 54 (2009) 141-143.

[139] Agarry S.E., Durojaiye A.O., Solomon B.O.: Microbial Degradation of Phenols: A review. *Int. J. Environ. Pol.* 32 (2008) 12-28.

[140] Agarry S.E., Durojaiye A.O., Yusuf R.O., Aremu M.O., Solomon B.O., Mojeed O.: Biodegradation of phenol in refinery wastewater by pure cultures of Pseudomonas aeruginosa NCIB 950 and Pseudomonas fluorescence NCIB 3756. *Int. J. Environ. Pol. (IJEP)* 32 (2008) 3-11.

[141] Neruda J.: Kam s ním? kniha fejetonů, Česká grafická unie a.s., II. vydání, 1941.

[142] http://www.bochemie.cz/materialy-pro-aku/ (citováno 16.12.2013).

[143] Lee J.Y., Rao S.V., Kumar B.N., Kang D.J., Reddy B.R.: Nickel recovery from spent Raneynickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 1122-1125.

[144] Weidlich T., Krejčová A.: Problematika zpracování Raneyova niklu použitého v procesu chemické redukce vod kontaminovaných AOX. *Odpady* 9 (2010) 24-28.