

Andrzej Biłyk, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz

## Przemiany naftalenu, acenaftyleny i antracenu w procesie utleniania chlorem

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią znaną grupę rakotwórczych i mutagennych związków chemicznych. Źródłami WWA są procesy spalania paliw stałych i płynnych, ścieki z przemysłu petrochemicznego i koksowniczego, spływy wód deszczowych z terenów zurbanizowanych, spaliny z silników benzynowych i dieslowskich, a także naturalne pożary roślinności lub rozkład substancji organicznych w warunkach beztlenowych [1–6]. W ekstraktach organicznych z wód stwierdzono obecność WWA o różnej budowie i składzie chemicznym. Podstawową grupę WWA stanowią węglowodory niepolarne zbudowane z 2+8 pierścieni, a także ich pochodne alkilowe. Drugą grupę stanowią węglowodory wielopierścieniowe o charakterze polarnym, który nadają cząsteczce np. podstawniki nitrowe, chlorowe, hydroksylo- we, kwasowe, aldehydowe itp. [7].

Obecność w cząsteczce WWA podstawników polarnych zwiększa ich aktywność biologiczną. Silną mutagenność stwierdzono dla pochodnych chlorowych pirenu, perylenu, antracenu, chlorochryzenu [8–10]. Do silnie aktywnych należą dinitropochodne pirenu. Wysoki potencjał chinonów i hydrochinonów WWA może powodować utlenianie DNA i w konsekwencji kancerogenność. W przeprowadzonych testach Amesa wykazano znacznie wyższą mutagenność pochodnych chlorowych antracenu, fluorenu, fluorantenu i benzo(a)pirenu niż substancji wyjściowych [11].

Uzdatnianie wód powierzchniowych, zawierających wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, z zastosowaniem chloru może prowadzić do powstawania chlorowych i utlenionych pochodnych WWA [12,13], przy czym w wielu wodach wodociągowych stwierdzono występowanie chlorowanych WWA w ilościach nanogramowych [14]. W badaniach nad tworzeniem chlorowanych WWA w wodach o małej i dużej zawartości substancji humusowych zaobserwowano tworzenie się pochodnych mono-, di- i trichlorofluorantenu, di- i trichlorobenzo(a)pirenu oraz dichlorofluorenu [11]. W wodach o małej zawartości humusów wysoce reaktywny antracen ulegał rozkładowi nie tworząc chloropochodnych. W wodach bogatych w humusy nie stwierdzono obecności pochodnych chlorowych WWA, gdyż chlor zużywany był w reakcjach z substancjami humusowymi.

### Mechanizm reakcji chlorowania WWA

Układ pierścieni w wielopierścieniowych węglowodorach aromatycznych jest chemicznie stabilny. Reaktywność poszczególnych związków uzależniona jest od liczby pierścieni, sposobu ich połączeń w cząsteczce oraz obecności podstawników. Tendencja

do zachowania aromatyczności prowadzi podczas przebiegu reakcji halogenowania do podstawiania atomu chloru w pozycji  $\alpha$  – w przypadku naftalenu i w pozycjach 9,10 – w przypadku antracenu i fenantrenu. Badania procesu bromowania, w środowisku kwasu octowego, fenantrenu, pirenu, 1,2-benzoantracenu, chryzenu i antracenu wskazują na preferowane miejsca ataku w substytucji elektrofilowej. Jako główne produkty reakcji zidentyfikowano 3-bromofluoranten, 9-bromofenantren, 6-bromochryzen, 7-bromo-1,2-benzoantracen, 1-bromopiren i 9-bromoantracen. W małych ilościach stwierdzono obecność dibromopochodnych oraz chinonów [15].

W środowisku wodnym mechanizm reakcji halogenowania WWA zależy od orientacji elektronów w pierścieniach oraz od formy występowania chloru. W zależności od pH w reakcji może brać udział chlor w postaci cząsteczkowej, HOCl, OCl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>O jak również rodnik H<sub>2</sub>OCl<sup>+</sup> [16,17]. W badaniach nad kinetyką tworzenia w wodzie chlorowych pochodnych fenantrenu, fluorenu i fluorantenu stwierdzono, że prędkość reakcji chlorowania wybranych WWA przy pH=3+ 5 jest wprost proporcjonalna do stężenia chloru cząsteczkowego [11]. Przy odczynie zasadowym (pH≥8,8), w którym przeważają jony podchlorawe, kinetyka reakcji przebiega według reakcji pseudopierwszorzędowej. Przy niskim pH środowiska dominującymi produktami reakcji były fenantren 9,10-dion, 9-chlorofenantren, 2-chlorofluoren i 3-chlorofluoranten. W zakresie pH≥8,8 głównymi produktami reakcji były 9,10-epoksyfenantren, fenantren 9,10-dion oraz 9,10-dihydrofenantrendiol. W całym zakresie pH stężenia powstających chloropodstawionych WWA były bardzo małe. Postuluje się przebieg reakcji chlorowania przez szereg produktów pośrednich reagujących z kwasem podchlora- wym. Pierwszym etapem reakcji jest atak elektrofilowy chloru cząsteczkowego z utworzeniem karbokationu, a następnie addycja chlorowodoru i hydroksylowanie. Możliwa jest także reakcja WWA z tlenem *in statu nascendi* tworząca w pierwszym etapie procesu utleniania hydrodiol, następnie zaś formę epoksy i w końcu formy hydroksychinonu i chinonu.

### Metodyka badań

Dla zachowania naturalnego składu mineralnego wody roztwory badawcze przygotowano na bazie wody wodociągowej wstępnie filtrowanej przez złożo granulowanego węgla aktywnego. Filtracja miała na celu dechlorację wody oraz usunięcie substancji organicznych. Następnie odczyn wody korygowano przy użyciu roztworów NaOH i HCl do uzyskania pH=4, pH=7 oraz pH=8,4. Tak spreparowaną wodę wlewano do ciemnych butelek o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, do których dodawano w nadmiarze badany WWA. Zamknięte butelki umieszczano na 30 min w płucze ultradźwiękowej. Po 24 godzinach roztwory sączono w celu usunięcia nierozpuszczonego

związku. Do butelek z doszlifowanym korkiem wlewano roztwory zawierające odpowiednio naftalen, acenaftylen lub antracen i dawkowano do nich roztwór podchlorynu sodu w ilości  $10 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ . Po wymieszaniu zawartości, butelki odstawiano w ciemne miejsce. Po czasie odpowiednio 4, 8, 12, 24, 36 i 48 h odlewano  $250 \text{ cm}^3$  wody, którą dechlorowano dawkując  $2 \text{ cm}^3$  10%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Roztwory badawcze przed ich analizą były zatężane przy użyciu kolumnienek SPE z fazą Envi-18 (Supelco). Przez wstępnie kondycjonowaną fazę przepuszczano  $250 \text{ cm}^3$  roztworu badanego z prędkością  $8\text{--}10 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Po zakończeniu sorpcji kolumnienka była przemywana  $5 \text{ cm}^3$  wody destylowanej, a następnie suszona powietrzem. Zasorbowane WWA wymywano  $1 \text{ cm}^3$  metanolu i odwadniano bezwodnym siarczanem sodowym.

Stężenie WWA w próbkach określano przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (GC/MS QP-2000, Shimadzu). Do analiz zastosowano kolumnę kapilarną PTE5 (Supelco)  $30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$ . Na kolumnę w układzie splitless wprowadzano 1 mikrolitr próby i poddawano analizie w programie temperaturowym  $35^\circ\text{C}/4 \text{ min}/10^\circ\text{C}/\text{min}/320^\circ\text{C}/25 \text{ min}$ . Przyjęto, iż miarą stężenia każdego z badanych WWA jest pole powierzchni pików chromatograficznych dla m/z równego pikowi bazowemu danego związku. W przypadku określania ilości powstających produktów reakcji miarą ich stężenia było pole powierzchni pików chromatograficznych ( $A_T$ ). Do identyfikacji substratów i produktów reakcji wykorzystano bibliotekę spektrogramów masowych (NBS-Library, Shimadzu).

## Wyniki badań

### Chlorowanie naftalenu

Chlorowanie naftalenu prowadzi do powstawania pochodnych chlorowych oraz form utlenionych i hydroaromatycznych. Przeprowadzona analiza pozwoliła na zidentyfikowanie wielu produktów reakcji, które przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zidentyfikowane produkty chlorowania naftalenu

Związek chemiczny	Charakterystyczne m/z
Naftalen, 1-chloro	162
1,4-Naftalendion	158
Naftalen, 1-bromo	206, 208
Naftalen, 1,4-epoksy, 1,4 dihydro	115
1-Naftalenol	115
Naftalen, 2,3-epoksy, 2,7-dion, 1,7-dihydro	105, 144
Naftalen, 1,4-epoksy	115
Naftalen, 1,4-dichloro	196
Ftalan dietylu	149
Naftalen, 1,4-dion, 2-chloro	129
1-Naftalenol, 4-chloro	115
1-Naftalenol, 2,4-dichloro	196, 212

Ubytek naftalenu zależał przede wszystkim od pH, w którym prowadzono proces, a w mniejszym stopniu od czasu reakcji. Największy (>80 %) ubytek naftalenu zaobserwowano już po 4 go-

dzinach reakcji przy pH=4. W odczynie obojętnym i zasadowym ubytek ten był zdecydowanie niższy i wahał się w granicach 10-20 %. Przy odczynie zasadowym (pH=8,4) ubytek był nieco wyższy i wynosił około 23 %. Wśród produktów reakcji zdecydowanie dominował naftalen, 1-chloro. Maksymalne stężenie tego związku przy pH=4 osiągnięte zostało po 8+12 godzinach reakcji, a następnie obserwowano jego ubytek i stabilizację stężenia po czasie 24 h. W odczynie obojętnym stwierdzono około 4-krotnie mniejszą ilość tego produktu oraz stabilizację jego stężenia po 12 h reakcji. Przy najwyższym badanym pH ilość powstałego produktu stanowiła około 10 % ilości powstałej przy pH=4.

Kolejnym znaczącym produktem prowadzonej reakcji chlorowania był naftalen, dichloro. W odczynie kwasowym przebieg reakcji był podobny jak dla naftalenu, 1-chloro. Przy odczynie obojętnym maksymalne stężenie naftalenu, dichloro, zaobserwowano po 36 h i było ono zbliżone do stężenia stwierdzonego po tym samym czasie przy pH=4. Dłuższy czas chlorowania powodował ubytek analizowanego związku. Przy pH=8,4 wytwarzała się najmniejsza ilość naftalenu, dichloro, a wpływ czasu kontaktu na ilość powstałego produktu był nieznaczący. Wśród produktów reakcji wyróżnić można także naftalen, 1-bromo. Jego obecność stwierdzono jedynie przy odczynie kwasowym i obojętnym, a przebieg reakcji był zbliżony do obserwowanego w przypadku powstawania naftalenu, 1-chloro.

### Chlorowanie acenaftyenu

Wśród produktów chlorowania acenaftyenu wyróżnić można wiele pochodnych chlorowych oraz form utlenionych zawierających grupy karboksylowe i aldehydowe (tab.2).

Tabela 1. Zidentyfikowane produkty chlorowania acenaftyenu

Związek chemiczny	Charakterystyczne m/z
Acenaften, dichloro	152
Acenaften, chloro, hydroxy	139, 169
Naftalen, 1-metyl, 8-karboksy	140, 168, 186
Pochodna naftalenu, 1,8-karboksy	171, 199, 230
Acenaften, chloro, chinon	188
1,8-Naftalenokarboksyaldehyd	126, 154, 198
1-Karboksy, chloro, 8-naftalenol	160, 188, 232
Naftalen, 1,8-al, dichloro	194, 225, 250

Przy pH=4 następował gwałtowny ubytek acenaftyenu, tak że po 4 godzinach reakcji chlorowania nie stwierdzono obecności tego związku w badanej próbce. Przy pH=7 po 4 godzinach reakcji zaobserwowano 99-procentowy ubytek analizowanego związku, zaś po 24 h stwierdzono jego całkowity zanik w próbce. Przy pH=8,4 4-godzinny czas kontaktu spowodował ponad 50-procentowe zmniejszenie stężenia acenaftyenu i dalszy jego powolny ubytek wraz z upływem czasu reakcji. Wśród dominujących produktów reakcji wyróżnić można naftalen, 1-metyl, 8-karboksy. Dla wszystkich analizowanych odczynów zaobserwowano jego maksymalne stężenie po czasie reakcji 48 godzin. Najwyższe stężenia stwierdzono przy pH=7 i pH=8,4. W środowisku kwasowym stężenie tego produktu nie przekraczało 10 % stężenia obserwowanego przy wyższych odczynach. Podobną tendencję stwierdzono dla niezidentyfikowanej pochodnej naftalenu, 1,8-karboksy.

## Chlorowanie antracenu

Analiza przebiegu reakcji chlorowania antracenu wykazała bardzo szybki, prawie 100-procentowy jego ubytek, gdy reakcja przebiegała w odczynie kwasowym lub obojętnym. W roztworze zasadowym 96,8-procentowy ubytek antracenu zaobserwowano po 8 godzinach przebiegu reakcji. Jedynym zidentyfikowanym podczas analiz produktem chlorowania antracenu był antracen 9,10-dion. W środowisku kwasowym ilość powstałego związku była o 50 % mniejsza, niż stwierdzona w przypadku prowadzenia reakcji w środowisku zasadowym.

## Dyskusja wyników

Dodanie podchlorynu sodu do wody zawierającej naftalen, acenaftylen lub antracen prowadzi do wytworzenia chloro-, epoksy- i chinonowych pochodnych tych związków. Reakcja naftalenu z chlorem w wodzie ma charakter substytucji elektrofilowej i następuje w charakterystycznej dla tego związku pozycji 1. Obsadzenie tej pozycji powodowało, że dalsze podstawienia odbywały się w tym samym pierścieniu z uprzywilejowaniem pozycji 4. Najwyższa wydajności reakcji w pH=4 świadczy o wpływie formy, w której chlor bierze udział w reakcji, narodzaj powstałych produktów. W niskim odczynie dominującą formą jest niezdisocjowany kwas podchloryny, a także znaczący jest udział wolnego chloru. Potwierdzeniem tego wpływu jest duża wydajność reakcji tworzenia naftalenu, 1-chloro, a następnie dichloro przy pH=4, mniejsza przy pH=7 i jego brak w produktach reakcji przy pH=8,4. Tworzenie się pochodnych naftalenu: 1,4-epoksy-, 1,4-epoksy-1,4-dihydro- oraz 1,4-naftochinonu przy wyższym odczynie zdaje się przebiegać w reakcji z tlenem *in situ nascendi*. Taki przebieg reakcji był postulowany w pracach [15,16].

Acenaftylen, posiadający grupę etylenową podstawioną w pozycji 1,8 do pierścienia naftalenu, wykazywał wysoką reaktywność. W procesie chlorowania w pierwszym rzędzie atakowane było wiązanie podwójne grupy etylenowej. W wyniku pęknięcia jednego wiązania tworzyły się pochodne chlorowe acenaftyenu. W środowisku kwasowym, w obecności kwasu podchlorynego i wolnego chloru, powstawały pochodne mono- i dichloroacenaftyenu oraz acenaften, -chloro, -on. W wyższym odczynie atak na podwójne wiązanie doprowadzał do zerwania obu wiązań pomiędzy atomami węgla etylenu i utlenienie powstałych grup metylenowych. W wyniku reakcji jako główne produkty występowały naftalen, 1-metylo, 8-karboksy, i nie w pełni zidentyfikowana pochodna 1,8-dikarboksynaftalenu i naftalen, 1,8-karboksyaldehyd. Zależność rodzaju powstałych produktów reakcji acenaftyenu z chlorem od pH jeszcze bardziej, aniżeli w reakcjach z naftalenum, wskazuje na odmienny mechanizm reakcji w odczynie kwasowym i zasadowym. W odczynie kwasowym dominuje reakcja substytucji elektrofilowej, zaś w odczynie obojętnym i zasadowym reakcja utleniania. Zgodnie z przewidywaniami, antracen w reakcji z chlorem bardzo łatwo ulegał rozkładowi. Stwierdzona obecność 9,10-antracendionu

świadczy o zachodzeniu reakcji utleniania. Końcowym efektem procesu utleniania może być rozerwanie pierścienia i utworzenie dwóch cząsteczek kwasu ftalowego.

## LITERATURA

1. R.E. LAFLAMME, R.A. HITES: The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, No. 3, (42), pp. 289-303.
2. S.G. WAKEHAM, C. SCHAFFNER, W. GIGER: Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, No. 3(44), pp. 403-430.
3. H.V. GELBOIM, P.O.P. TSIO: Polycyclic Hydrocarbons and Cancer Environment; Chemistry and Metabolism. *Academia*, New York 1984.
4. J. DOJLIDO: *Chemia wody*. Arkady, Warszawa 1987.
5. J. KARŁOWSKA, E. RZEWUSKA: On the occurrence of carcinogenic polycyclic aromatic compounds (PAH) in some polish rivers. *Env. Prot. Engng.*, 1977, No. 1/2(3), pp. 145-157.
6. H. ZAWADZKA i in.: Występowanie policyklicznych węglowodorów aromatycznych w wodach powierzchniowych w Polsce. *Gospodarka Wodna*, 1980, nr 8-9(40), ss. 264-266.
7. M. ZANDER: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. E. Dekker, New York 1983.
8. A. COLMSJO, U. RANNUG: Some chloroderivatives of PAH are potent mutagens in *Salmonella thyphimurium*. *Mutat. Res.*, 1984, 135, pp. 21-29.
9. A. COLMSJO et al.: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Battelle Press, Columbus 1988.
10. J.C. BALL, W.C. YOUNG: Evidence for a new class of mutagens in diesel particulate extracts. *Env. Sci. Technol.*, 1992, 26, pp. 2181-2183.
11. S. JOHNSEN, I.S. GRIBBESTAD, S. JOHANSEN: Formation of chlorinated PAH - a possible health hazard from water chlorination. *Sci. Tot. Env.*, 1989, Vol. 81/82, pp. 231-238.
12. A.R. OYLER et al.: Chlorine "disinfection" chemistry of aromatic compounds. *Polynuclear aromatic hydrocarbons: rates, products, and mechanisms*. *Env. Sci. Technol.*, 1983, Vol. 17, pp. 334-339.
13. A.R. OYLER et al.: Implications of treating water containig PAH with chlorine. *A GC/MS study*. *Env. Helth Persp.*, 1982, Vol.46, pp. 73-86.
14. H. SHIRATHSHI et al.: Occurrence of chlorinated PAH in tap water. *Env. Sci. Technol.*, 1985, Vol. 19, pp. 585-590.
15. L. ALTSCHULER, E. BERLINOR: Rate of bromation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1966, Vol.88, pp. 5837-5845.
16. D.M. ROSENBLATT, G.M. BROOME: Direct epoxidation of o-chlorobenzylidenemalonitrile with hypochlorite ion. *Journal Org. Chem.*, 1963, No. 5(28), pp. 1290-93.
17. E. SNIDER, F.C. ALLEY: Kinetics of the chlorination of biphenyl under conditions of waste treatment processes. *Env. Sci. Technol.*, 1979, Vol. 13, pp. 1244-1248.

## CONVERSION OF NAPHTHALENE, ACENAPHTHYLENE AND ANTHRACENE DURING CHLORINATION

*Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), as well as their cancero- and mutagenic implications to human organisms, have been referred to in literature a great number of times. When PAHs are present in the water to be treated, chlorine disinfection may produce their oxy- or chlorine derivatives. In this study, naphthalene, acenaphthylene and anthracene were chlorinated under conditions similar to those of the disinfection process. The experiments were run at three pH levels: 4.0; 7.0 and 8.4. The duration*

*of the process varied from 4 to 48 h. Chlorination products were concentrated and identified in solid-phase extraction - GC/MS mode. At pH=4.0, the mechanism governing the reaction was that of electrophilic substitution, yielding chloro-derivatives of PAHs as the reaction products. At pH=7.0 and pH=8.4, oxidation reaction dominated, producing epoxy-, quinon-, aldehyde- or acid-derivatives.*