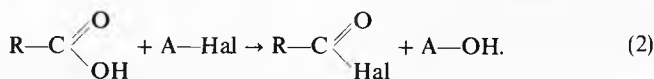
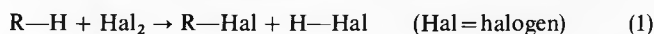


**HALOGENACIJA (halogeniranje)**, proces u organsko-kemijskoj sintezi kojim se halogeni element uvodi u molekulu organskog spoja. Pored širokih mogućnosti da u takvoj molekuli posluži za uvođenje različitih funkcionalnih grupa, prisutnost halogena daje organskim molekulama specifična fizička i kemijska svojstva. Spojevi proizvedeni halogeniranjem imaju zbog toga veliko značenje u industriji, poljoprivredi, medicini i drugim djelatnostima. Proces halogeniranja provodi se, npr., u proizvodnji plastičnih masa, umjetnih vlakana, insekticida, herbicida i pesticida, otapala i dr. Derivati klora zbog veće ekonomičnosti najvažniji su tehnički halogeni spojevi, premda ponekad prednost imaju spojevi broma ili joda zbog veće reaktivnosti ili drugih svojstava. Posebna su grupa derivati fluora koji se zbog niskog vrelišta i velike stabilnosti, između ostalog, upotrebljavaju kao rashladni fluidi i propelenti za aerosole (v. *Fluor*, TE5, str. 493).

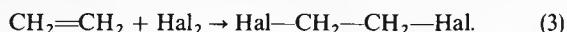
Prema jednoj od mogućih klasifikacija, halogeniranje se može svrstati u nekoliko vrsta:

a) Uvođenje halogena u organsku molekulu *supstitucijom* vodika, heteroatoma ili funkcionalne skupine. Kao agens za halogeniranje može se, već prema supstratu, upotrijebiti elementarni halogen ili pogodni spojevi koji sadrže halogen:



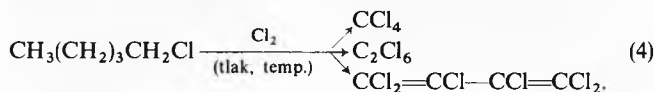
(A-Hal = PBr<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ClSO<sub>3</sub>H i sl.)

b) *Adicija* elementarnog halogena ili halogenih spojeva na organske molekule s višestrukim vezama:

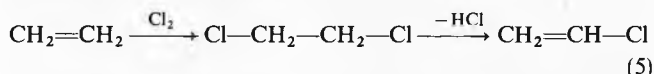


Uz direktnu halogenaciju alkana supstitucijom a), ovo je tehnički najvažnija metoda dobivanja organskih halogenih spojeva.

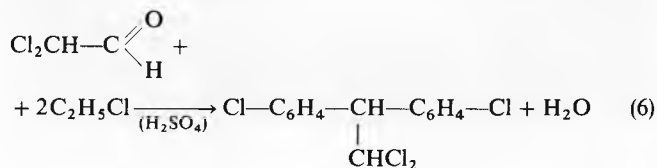
c) *Uvođenje halogena uz cijepanje C—C veze*. Na tom principu zasniva se npr., *proces klorolize*:



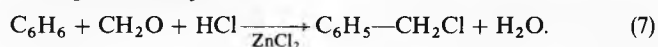
d) *Dehidrohalogenacija* je proces u kojem se tijekom ili nakon uvođenja halogena otcjepljuje halogenovodik:



e) *Halogenacija uz sintezu* jest postupak u kojem se molekula koja već sadrži halogen povezuje s drugom molekulom tvoreći spoj s halogenom, odnosno postupci u kojima se tijekom formiranja ugljikova skeleta uvodi i halogen. Takav je proces npr. sinteza insekticida *DDT*:

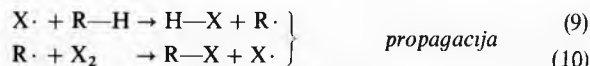


i halogenalkiliranje:

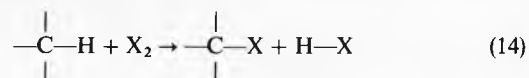


### MEHANIZAM, TERMODINAMIKA I KINETIKA HALOGENACIJE

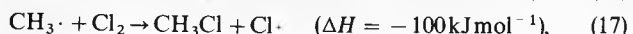
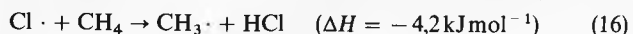
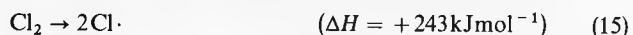
**Supstitucija** vodika u alkanima halogenim elementom (X) radikalska je lančana reakcija koja se može objasniti mehanizmom:



Jednom inicirana (8), reakcija se stupnjevima (9) i (10) mnogo puta ponavlja do prekida u stupnjevima (11), (12) ili (13). Termodinamički podaci za halogenaciju alkana supstitucijom pokazuju bitne razlike u promjeni entalpije ( $\Delta H$ ) ovisno o halogenu. U reakciji:

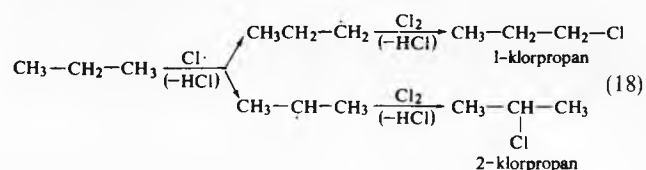


izračunata vrijednost za  $\Delta H$  iznosi  $-481$ ,  $-113$ ,  $-41,9$  i  $+50$  kJ mol<sup>-1</sup> za X = F, Cl, Br, odnosno I. Promjena je entropije ( $\Delta S$ ) u tim reakcijama mala. Reakcije fluoriranja vrlo su egzotermne, ali je egzotermnost reakcija s klorom i bromom manja. Reakcije s jodom su endotermne. Usporedba promjena entalpije pojedinih stupnjeva, npr. u kloriranju metana:

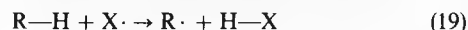


objašnjava činjenicu da ukupna reakcija, iako egzotermna, teče bez djelovanja svjetla tek pri visokim temperaturama.

Pri halogenaciji alkana sa >2 ugljikova atoma treba voditi računa i o mogućnosti nastajanja izomera i o orijentaciji ulaska halogena. Prilikom kloriranja propana od dviju mogućnosti pretežno nastaje 2-kloropropan:



Relativni odnos produkata ovisi prvenstveno o brzinama stvaranja 1-propil-radikala i 2-propil-radikala, jer one određuju ukupnu brzinu reakcije. Lakoća otcjepljivanja vodika ovisi o karakteru ugljikova atoma na koji je vezan taj vodik. Najlakše se otcjepljuje vodik od tercijarnog, zatim od sekundarnog, a najteže od primarnog ugljikovog atoma. To je ujedno i slijed stabilnosti nastalih slobodnih radikala. Relativni odnos produkata ovisi i o halogenom elementu. Za reakciju:

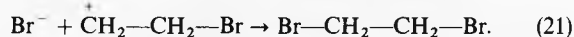
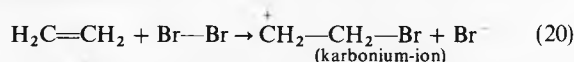


ti su odnosi prikazani u tabl. 1.

Tablica 1  
OVISNOST ENERGIJE AKTIVACIJE (kJ mol<sup>-1</sup>) O KARAKTERU UGLJIKOVOG ATOMA I O VRSTI HALOGENOG ELEMENTA

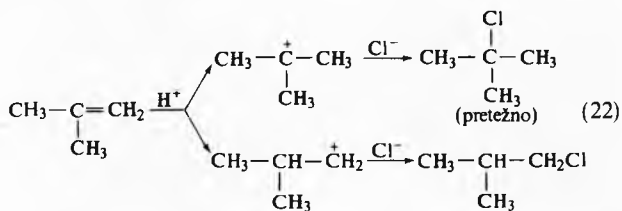
	R = CH <sub>3</sub> -	R = R' - CH <sub>2</sub> -	R = (R') <sub>2</sub> CH -	R = (R') <sub>3</sub> C -
X = Cl	16,8	4,2	2,1	1,47
X = Br	75,2	54,2	41,9	31,4

**Adicija** halogena na višestruke veze (osim u uvjetima koji pogoduju stvaranju slobodnih radikala) može se prikazati ionskim mehanizmom:



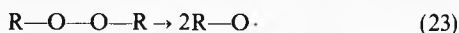
Pri halogenaciji adicijom *halogenovodika* treba voditi računa i o orijentaciji. Poznato je, npr., da se u polarnim uvjetima halo-

genovodici adiraju na nesimetrične alkene u skladu s *Markovnikovljevom pravilom*, tj. atom halogena veže se na ugljik koji ima manje vodikovih atoma:



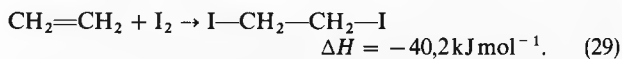
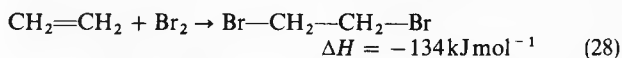
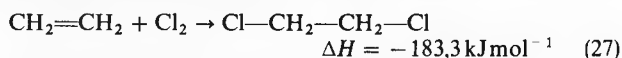
Različita stabilnost intermedijarnih karbonium-iona (tercijarni > sekundarni > primarni karbonium-ion) uzrok su takvoj orijentaciji.

U uvjetima koji stimuliraju stvaranje slobodnih radikala (npr. prisutnost tragova peroksida) nastupa lančana reakcija:

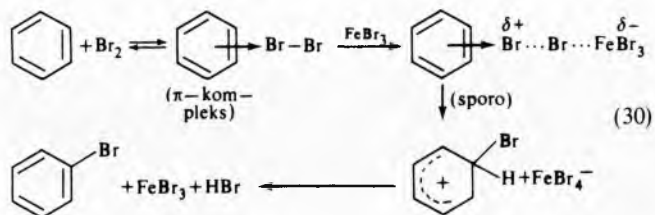


Orijentacija je suprotna *Markovnikovljevu pravilu* zbog razlike u stabilnosti dvaju mogućih intermedijarnih radikala (slijed stabilnosti: tercijarni > sekundarni > primarni metil-radikal).

Termodinamički podaci za halogenaciju adicijom halogenih elemenata na alkene pokazuju na egzoternost reakcije za sve halogene. Kao primjer služi halogenacija etena:



Halogenacija aromatskih ugljikovodika supstitucijom vodika u jezgri ionskog je tipa i uklapa se u elektrofilne aromatske supstitucije. Klor, brom i jod tvore s aromatskim ugljikovodicima komplekse. Unatoč tome, reakcija je najčešća tek u prisutnosti katalizatora kao što su npr.  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  i sl. Katalitička svojstva takvih metalhalogenida pripisuju se njihovoj sposobnosti da polariziraju vezu među atomima halogena, što olakšava elektrofilni napad.



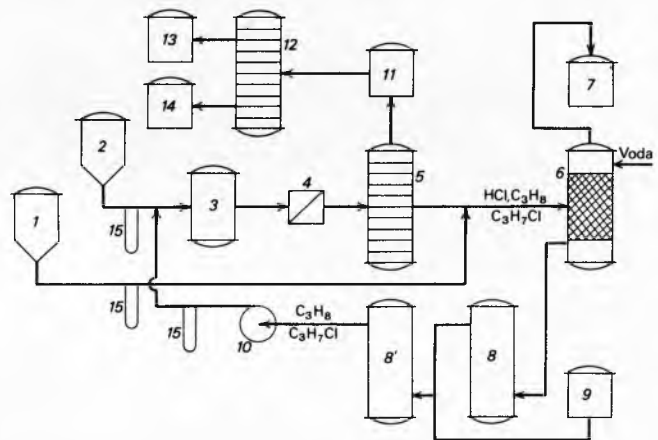
Redoslijed reaktivnosti halogena u tim reakcijama jest *fluor > klor > brom > jod*. Fluor je, međutim, suviše reaktivan, a jod nedovoljno reaktivan, tako da se arilfluoridi i ariljodidi u praksi pripremaju drugim, indirektnim metodama (v. *Fluor*, TE5, str. 504). Kao i u drugim aromatskim supstitucijama, za halogeniranje važna je eventualna prisutnost supstituenata, koji elektronskim efektima određuju reaktivnost i orijentaciju ulaska halogena u jezgru. Aromatsko-alifatski ugljikovodici halogeniraju se, već prema uvjetima, u jezgri ili u lancu.

**KLORIRANJE**

Kloriranje se u praksi provodi elementarnim klorom, klorovodikom ili drugim spojevima klora, kao što su npr. fosfor-kloridi, tionilklorid, sulfurilklorid, fozgen, benzotriklorid i dr. Među najčešćim je reakcija alkana s *elementarnim klorom*

u parnoj fazi. U skladu s mehanizmom kloriranja brzina reakcije, nakon što je jednom inicirana, funkcija je samo molarnog sastava smjese. Pri određenim omjerima *alkan: klor*, reakcija je tolika brza da se zbog nedovoljnog odvoda topline pojavljuje pregrijavanje, pa čak i samozapaljenje ili detonacija smjese. Zato treba prilikom projektiranja postrojenja za svaki konkretni slučaj utvrditi granice sigurnog rada. Za usporenje i kontrolu reakcije često se radi s velikim suviškom alkana ili se reakcijska smjesa razrijedi s dušikom, klorovodikom ili drugim za tu reakciju inertnim plinom. Inicijacija lančane reakcije kloriranja alkana postiže se bilo termički ili apsorpcijom ultraljubičastog zračenja (v. *Fotokemijska tehnologija* TE5, str. 605). Za neke postupke predloženi su i katalizatori (jod, aktivni ugljen, kloridi bakra, željeza i antimona), kojima se snižuje temperatura reakcije i izbjegava piroliza.

Kloriranjem alkana redovito nastaje smjesa produkata, koju je često teško razdvojiti. Termičko kloriranje alkana može se provesti u aparaturi (sl. 1), u kojoj se klorira propan na povišenom tlaku pri temperaturi 150·200°C.



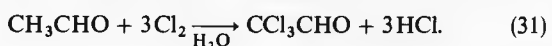
Sl. 1. Kloriranje propana. 1 spremnik propana, 2 spremnik klora, 3 reaktor, 4 kondenzator, 5 rektifikacijska kolona (kontinuirani rad), 6 uređaj za apsorpciju HCl, 7 spremnik klorovodične kiseline, 8 i 8' sušionici, 9 gazometar, 10 pumpa za recirkulaciju, 11 spremnik kloriranih derivata, 12 rektifikacijska kolona (diskontinuirani rad), 13 spremnik 1,3-dikloropropana, 14 spremnik sporednih produkata, 15 mjerac protoka

Benzen (kao primjer aromatskog ugljikovodika) može se lako klorirati uvođenjem plinovitog klora u suhi benzen uz  $\text{FeCl}_3$  kao katalizator. Reakcija se provodi u željeznim reaktorima. Optimalna temperatura održava se hlađenjem (monoklorbenzen proizvodi se pri 30·40°C). Pri višim temperaturama nastaje smjesa *o*- i *p*-diklorbenzena, 1,2,4-triklorbenzena i poliklorbenzena. Kloriranje benzena može se provesti i u parnoj fazi (najbolje iznad 500°C), no tada su i produkti drugačiji. Takvim radom nastaje pretežno *m*-diklorbenzen i 1,3,5-triklorbenzen.

Kloriranje ugljikovodika s kondenziranim aromatskim jezgrama provodi se također uz katalizator. Reakcije se redovito odvijaju u otopinama, a kao otapala upotrebljavaju se tetraklorugljik, tetrakloretna, octena kiselina i dr.

Pri kloriranju alifatsko-aromatskih ugljikovodika klor može supstituirati bilo vodikove atome u prstenu ili one u pobočnom lancu. Opće je pravilo da pri nižim temperaturama (30·50°C) uz katalizatore nastaje supstitucija u prstenu, a alkilna skupina je važan *o*- i *p*-orijentirajući supstituent. Pri višim temperaturama (120·130°C) ili uz UV-zračenje nastaje supstitucija u lancu.

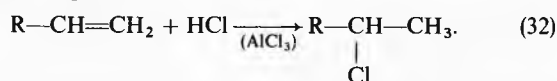
Kloriranje elementarnim klorom primjenjuje se u industrijskom mjerilu i u proizvodnji različitih funkcionalnih derivata ugljikovodika. Tako se npr. kloral (trikloroacetaldehid) može dobiti djelovanjem klora na acetaldehid u prisutnosti vode:



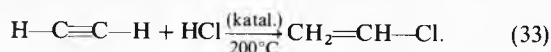
Kloriranje nezasićenih ugljikovodika adicijom elementarnog klora važno je osobito za dobivanje industrijski važnih dihalo-

genderivata i polihalogenderivata ugljikovodika. Reakcije se obično provode u otopinama. Otapala su najčešće poliklorirani ugljikovodici (npr.  $\text{CCl}_4$ ) ili krajnji produkti reakcije koja se provodi.

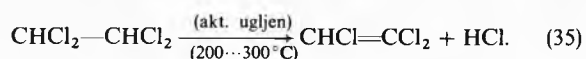
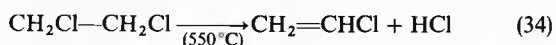
Kloriranja *klorovodikom* jesu reakcije adicije i supstitucije. Klorovodik se na alkene adira obično uz katalizatore Friedel-Craftsova tipa:



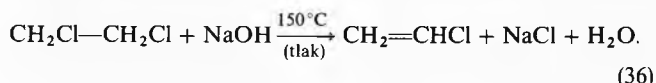
Industrijske sinteze tog tipa baziraju se na obradi olefina s klorovodikom pod tlakom uz katalizator. Razrađeni su i postupci u kojima se pare alkena i klorovodika u reakcijskoj komori pri oko  $100^\circ\text{C}$  provode preko katalizatora (npr.  $\text{ZnCl}_2$ /aktivni ugljen). Reakcija adicije klorovodika primjenjuje se i u industrijskim postupcima za dobivanje kloralkena. Među najvažnijim je dobivanje vinilklorida iz acetilena:



Postupak se bazira na provođenju smjese acetilena i klorovodika kroz reakcijsku komoru ispunjenu aktivnim ugljenom ili silikagelom impregniranim smjesom  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  i  $\text{HgCl}_2$  (2:1:0,1). Klorolefini mogu se dobiti i *dehidrokloriranjem* dikloralkana, odnosno polikloralkana:



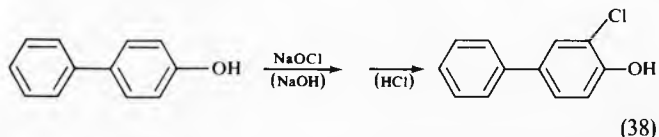
Primjenjuje se i dehidrokloriranje s otopinama alkalijskih hidroksida. Tako se, npr., vinilklorid može dobiti iz diklorotana obradom s razrijeđenom otopinom  $\text{NaOH}$  pri  $150^\circ\text{C}$  pod tlakom:



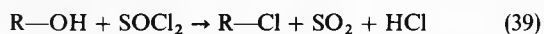
Kloriranja se uspješno mogu provesti i brojnim drugim spojevima klora. Tako se, npr., adicijom hipokloraste kiseline na etilen može dobiti etilenklorhidrin:



Reakcija se provodi pod tlakom 0,2–0,3 MPa (2–3 at) ili uz površinski aktivna sredstva. Alkalne otopine hipoklorita mogu se upotrijebiti i za kloriranje pojedinih aromatskih spojeva:



Kloriranje pomoću *fozgena* ( $\text{COCl}_2$ ) ili *benzotriklorida* ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$ ) vrlo su djelotvorna u nekim industrijskim sintezama, npr. u dobivanju klorida karboksilnih kiselina. *Tionilklorid* ( $\text{SOCl}_2$ ) često se upotrebljava za dobivanje klorida kiseline i za zamjenu različitih funkcionalnih skupina ( $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  i sl.) s klorom. Npr.



Važan agens za kloriranje je i *sulfurilklorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ). Lako reagira sa zasićenim i nezasićenim ugljikovodicima, a proces kloriranja lakše se kontrolira nego kada se klorira s elementarnim klorom. *Fosforpentaklorid* ( $\text{PCl}_5$ ) je također odlično sredstvo za kloriranje. Pri povišenim temperaturama oslobađa klor. Slično fosfortrikloridu ( $\text{PCl}_3$ ) i fosforoksikloridu ( $\text{POCl}_3$ ) često služi za dobivanje klorida karboksilnih kiselina:



## FLUORIRANJE

Fluoriranje elementarnim fluorom brza je lančana reakcija radikalnog tipa. Reakcije su redovito vrlo žestoke jer se stvaranjem veza  $\text{C}-\text{F}$  i  $\text{H}-\text{F}$  oslobađa znatna toplina, pa se zbog toga ne mogu upotrijebiti za direktno fluoriranje. Za uvođenje fluora u organsku molekulu najčešće se primjenjuju postupci, u kojima se već prisutni halogen (najčešće klor) zamjenjuje fluorom pomoću  $\text{HF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{SF}_4$  ili nekih drugih spojeva fluora. Dalja mogućnost fluoriranja zasniva se na supstituciji vodika pomoću metalfluorida (npr.  $\text{CoF}_3$ ). Supstitucija elementarnim fluorom može se ipak provesti razrjeđivanjem inertnim otapalom ili u plinskoj fazi razrjeđivanjem inertnim plinom ( $\text{N}_2$ ), te uz posebnu brigu za odvođenje topline. Fluorirati se može i adicijom fluorovodika na alkene i alkine, odnosno njihove derivate. Aromatski spojevi mogu se fluorirati primjenom modificirane Sandmeyerove reakcije, tj. termičkim cijepanjem arildiazoniumfluorida. Primjenjuje se i obrada perkloriranih aromatskih spojeva s brom-fluoridom i antimon-pentafluoridom. Više o fluoriranju organskih spojeva v. *Fluor*, TE5, str. 500.

## BROMIRANJE

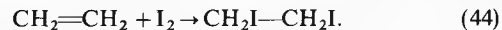
Postupci za bromiranje najčešće su vrlo slični onima koji se upotrebljavaju za kloriranje. Tipovi reakcija i njihov mehanizam su analogni, ali je brom manje reaktivan od klora. U praksi se u bromiranju elementarnim bromom primjenjuju reakcije supstitucije i adicije, a obično se provode u otapalima koja istovremeno otapaju i brom i organski supstrat (voda, ledena octena kiselina, alkoholi, sumporna kiselina, ugljik-disulfid, tetraklorugljik i dr.). Izbor otapala u mnogim slučajevima bitno utječe na bromiranje. Nezasićeni organski spojevi mogu adirati u bromovodik. Adicija je kontrolirana uvjetima rada, pa iz ranije razmatranih mehaničkih razloga orijentacija ulaska broma ovisi o tome radi li se s peroksidima ili bez njih. Za bromiranje upotrebljavaju se i neki drugi spojevi broma, npr. N-bromosukcinimid.

## JODIRANJE

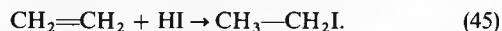
Supstitucija s jodom jest endoterman proces. Reakcije alkana s elementarnim jodom suviše su spore i uz primjenu poznatih katalizatora za halogeniranje. Pored toga uspostavlja se nepovoljna ravnoteža:



Zbog toga se za dobivanje alkiljodida mnogo češće primjenjuje adicija ili zamjena već postojećih funkcionalnih skupina. Uvođenjem etilena u alkoholnu otopinu joda nastaje tako 1,2-dijodetan:



Etilen adira jodovodik uz nastajanje etiljodida:



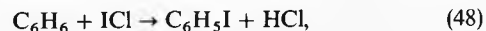
Pogodna metoda za dobivanje alkiljodida je esterifikacija odgovarajućih alkohola jodovodičnom kiselinom. Alkoholi se u alkiljodide mogu prevesti i primjenom drugih pogodnih spojeva joda, npr.:



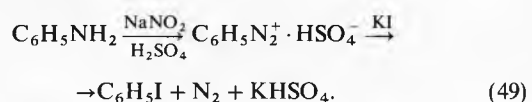
Benzen i drugi aromatski spojevi mogu se direktno jodirati samo u prisutnosti oksidansa ( $\text{HgO}$  ili dušične kiseline):



Za jodiranje aromatskih spojeva može se primijeniti i jodmonoklorid:



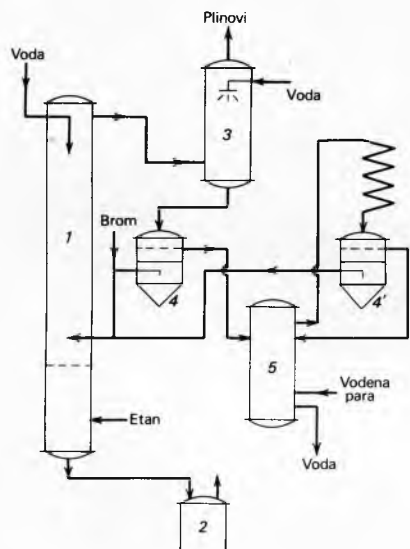
čime se često postižu zadovoljavajuća iskorištenja. Ariljodidi mogu se pripraviti i Sandmeyerovom reakcijom iz arildiazoniumsulfata i kalij-jodida



## INDUSTRIJSKI VAŽNI SPOJEVI DOBIVENI HALOGENIRANJEM

Radi objašnjenja procesa halogeniranja opisane su sinteze samo nekih industrijski važnih spojeva. Više takvih spojeva obrađeno je u člancima o pojedinom halogenom elementu (v. *Brom*, TE2, str. 539; *Fluor*, TE5, str. 493; *Jod*, *Klor*).

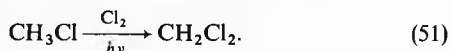
**1,2-Dibrometan**,  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Taj najjeftiniji organski spoj broma (v. *Brom*, TE2, str. 542) proizvodi se u velikim količinama. Dobiva se bromiranjem etena u parnoj fazi (sl. 2):



Sl. 2. Proizvodnja 1,2-dibrometana. 1 reaktivna kolona, 2 spremnik 1,2-dibrometana, 3 kolona za ispiranje plinova, 4 i 4' odjeljivači, 5 kolona za izdvajanje broma

Pri ulasku u reaktivnu zonu, u kojoj se uštrcavanjem vode održava temperatura oko  $100 \dots 120^\circ\text{C}$ , brom se isparava i u gornjoj polovici kolone 1 reagira s etenom koji se upušta pri dnu reaktivne kolone. Nastali 1,2-dibrometan kondenzira se i teče niz punilo donje polovice kolone, gdje se strujom etena oslobađa od broma i sakuplja u spremniku 2. Brom se dodaje takvom brzinom da s vrha kolone izlaze plinovi koji sadrže još mali višak broma koji nije reagirao. Pare se kondenziraju i ispiru u koloni 3. U odjeljivaču 4 odvaja se sloj koji sadrži brom i dibrometan te vraća u reaktivnu komoru. Sloj bromne vode uvodi se u kolonu 5 gdje se pomoću vodene pare izdvaja brom koji se nakon kondenzacije i separacije vraća u reaktivnu kolonu 1. Hidrolitički nastali bromovodik može se oksidirati uvođenjem klora u kolonu 5. Sirovi 1,2-dibrometan čisti se frakcijskom destilacijom.

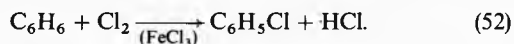
**Diklormetan** (metilenklorid),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tehnički se dobiva bilo separacijom iz smjese koja nastaje pri kloriranju metana ili kloriranjem klormetana:



Fotokloriranje klormetana može se provesti kontinuiranim postupkom u tekućoj fazi (sl. 3) u reaktoru opremljenom miješalicom, uređajem za hlađenje i imerzijskom visokotlačnom živinom sijalicom (v. *Fotokemijska tehnologija*, TE5, str. 605). Temperatura se održava na približno  $-20^\circ\text{C}$ . Smjesa monoklormetana i diklormetana kontinuirano se odvodi u kolonu za separaciju 4. Diklormetan se sakuplja na dnu kolone, a monoklormetan, koji nije reagirao, vraća se preko hladila za djelomičnu kondenzaciju 5 u reaktor 1. U tom procesu nastaje najviše 2...3% triklormetana. Diklormetan je tehnički važno, praktički nezapaljivo otapalo niskog vrelišta ( $40,1^\circ\text{C}$ ). Odlično otapa mineralna, biljna i životinjska ulja i masti, eterična ulja, alkaloida, smole, kaučuk i brojne sintetske polimere. Zbog tih

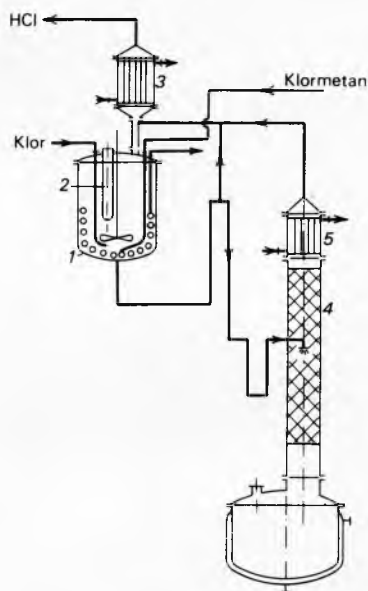
svojstava vrlo se često upotrebljava u industriji kao otapalo i sredstvo za ekstrakciju.

**Klorbenzeni** mogu se dobiti kloriranjem benzena s klorom ili smjesom klorovodika i zraka. S elementarnim klorom benzen se klorira u prisustvu  $\text{FeCl}_3$  ili drugih već spomenutih katalizatora:



Proces može biti kontinuiran ili diskontinuiran. Iako aparativno složeniji, kontinuirani proces se češće primjenjuje jer se lakše odvodi toplina. Time se reakcija bolje kontrolira i opasnost od požara je manja, jer se u reaktivskom prostoru u svakom trenutku nalazi samo ograničena količina zapaljivog benzena. Da se kontinuiranim procesom kao glavni produkt dobije monoklorbenzen (uz manje količine višekloriranih derivata), benzen se propušta kroz reaktor sa željeznim kontaktnim površinama (žičane spirale ili Raschigovi prstenovi) uz uvođenje upravo toliko klora da benzen bude u stalnom suvišku. Struja benzena treba da bude tolika, da se nastali monoklorbenzen odvodi iz reaktivne zone brzinom koja ne dozvoljava stvaranje znatnijih količina dikloriranih i polikloriranih derivata. Sirovi klorbenzen (sadržaj klorbenzena do 95%) separira se od benzena u posebnoj koloni, iz koje se benzen vraća u reaktor na kloriranje. Proces se može voditi i tako da pretežno nastaju diklorbenzen, odnosno poliklorbenzeni. To se postiže smanjenjem brzine strujanja reaktanta, čime se produžava njihovo vrijeme zadržavanja u reaktivskoj zoni. Izborom pogodnih okolnosti reakcije može se utjecati i na povećanje udjela pojedinog izomera u smjesi *o*- i *p*-diklorbenzena.

Benzen se može klorirati i pomoću klorovodika i zraka. U tu se svrhu smjesa para benzena, zraka, klorovodika i vode zagrije na  $300^\circ\text{C}$  i provodi preko kontaktnog katalizatora, čija se temperatura održava na  $220 \dots 260^\circ\text{C}$ . Katalizator se sastoji od smjese bakar-oksida i drugih oksida metala III...VIII grupe periodnog sustava (npr. smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{CoO}$  ili  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

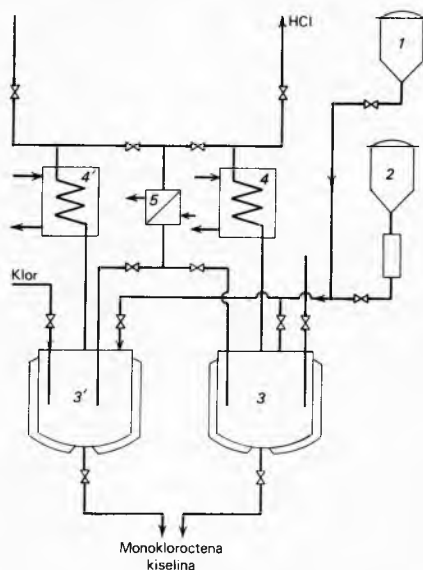


Sl. 3. Fotokloriranje klormetana. 1 reaktor, 2 imerzijska živina sijalica, 3 hladilo, 4 kolona za izdvajanje diklormetana, 5 hladilo za kondenzaciju diklormetana

Izlazni plinovi djelomično se kondenziraju, pri čemu se odvaja klorbenzen i nešto klorovodične kiseline, a zatim se daljom kondenzacijom izdvaja benzen koji nije reagirao i vraća u reaktor. Sirovi klorbenzen čisti se destilacijom s vodenom parom ili frakcijskom destilacijom. Ostatak nakon destilacije sadrži pored višekloriranih derivata pretežno *o*- i *p*-diklorbenzen, koji se izdvajaju vakuumskom destilacijom i separiraju kristalizacijom *p*-izomera. Taj se izomer zatim čisti rekristalizacijom,

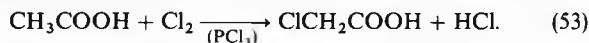
a tekući *o*-izomer prečišćava se frakcijskom destilacijom uz sniženi tlak.

**Monokloroocetna kiselina**,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Ta se kiselina može pripraviti brojnim postupcima od kojih su dva važna za tehničku proizvodnju: šaržno ili kontinuirano kloriranje octene kiseline, te hidroliza 1,1,2-trikloretana. Prema prvom postupku,



Sl. 4. Sinteza monokloroocetne kiseline. 1 spremnik octene kiseline, 2 spremnik fosfortriklorida, 3 i 3' reaktori, 4 i 4' hladila, 5 kondenzator

(sl. 4), octena se kiselina klorira u prisutnosti fosfortriklorida koji služi kao katalizator:



Jedan od grijanih emajliranih reaktora, koji se pune naizmjenično, napuni se octenom kiselinom uz dodatak fosfortriklorida. Iz susjednog reaktora, u kojem je reakcija u toku, u prvi se reaktor uvode izlazni plinovi, koji se sastoje od smjese otparene octene kiseline i reakcijom nastalih acetilklorida i klorovodika. Nakon njihove apsorpcije reakcijska smjesa se zagrije na  $100^\circ\text{C}$  i tada uvodi klor. U proizvodnji tehničkog produkta reakcija se provodi uz utrošak jednog mola klora po molu octene kiseline. Produkt tada sadrži oko 5 molarnih postotaka dikloroocetne kiseline. Želi li se dobiti čišći produkt, reakcija se provodi uz utrošak samo 0,5 mola klora po molu octene kiseline.

LIT.: M. Coenen, Halogenierung, i R. Criege, Halogenverbindungen — Organische, u djelu: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 8. Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin 1957. — J. S. Sconce, P. H. Groggins, H. P. Newton, Halogenovanje, u djelu: P. H. Groggins (red.), Tehnološki procesi u organskoj sintezi (prijevod s engleskog). Građevinska knjiga, Beograd 1967. — H. O. House, Modern synthetic reactions — Halogenation. W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, 1972. — M. F. Ansell, Preparation of acyl halides, u djelu: S. Patai edit., The chemistry of acyl halides. Interscience Publ., London 1972. — R. T. Morrison, R. N. Boyd, Organic Chemistry. Allyn and Bacon, Inc., Boston 1973.

K. Jakopčić

**HELIKOPTER**, dinamička letjelica sposobna da vertikalno poleti, sleti i lebdi ili krivolinijski manevrira u atmosferi, vlastitom pogonskom grupom, motorom i obrtnim krilima — rotorom, ostvaruje aerodinamičnu uzgonsku i vučnu silu savlađujući svoju težinu, aerodinamični otpor i inercijalne sile ubrzanog ili krivolinijskog kretanja kroz atmosferu. Helikopter služi za prijevoz ljudi i tereta u određenim uvjetima. Može vertikalno polijetati, slijetati i lebjeti na određenoj visini, a može se kretati bočno i unazad, okretati se u mjestu i penjati

se, odnosno spuštati pod željenim kutom prema horizontu. Specijalne konstrukcije mogu izvoditi i složenije manevarske letove.

Naziv helikopter izveden je prema grčkom  $\epsilon\lambda\iota\zeta$  heliks vijak, i  $\pi\tau\epsilon\gamma\omega\nu$  pteron krilo.

Ideju o helikopteru prvi je pismeno formulirao Leonardo da Vinci (1475) svojim crtežom sprave za vertikalno penjanje okretanjem zavojnih ploha koje pokreće čovjek snagom svojih mišića (sl. 1). Ruski znanstvenik M. V. Lomonosov (1754) predložio je model aparata težeg od zraka sa dva koaksijalna rotora. Prvi model helikoptera sposobnog za vertikalno penjanje (1784) prikazali su Lounoy i Bienvenu Francuskoj akademiji znanosti. U Velikoj Britaniji W. H. Phillips prvi je predložio da se lopatice rotora pokreću reakcijom plinskog mlaza koji istječe na njihovim vrhovima, a stvara se izgaranjem mješavine ugljene prašine, salitre i sadre. Model izgrađen prema ovom prijedlogu dostigao je određenu visinu i preletio 1842. priličnu udaljenost. H. Bright je 1859. prvi dobio patentno pravo za shemu kontrarotirajućih koaksijalnih rotora. Ta je ideja kasnije prihvaćena od mnogih pionira kao što su T. von Karman, C. d'Ascanio i L. Breguet. C. Persons (1893) eksperimentirao je s rotorima koje pokreće parni stroj. Za uravnoteženje obrtnog momenta upotrijebljeno je vertikalno kormilo. Sustav rotora sa šest dvokrakih elisa promjera 7,60 m bio je iskorišten za helikopter koji je izradio Denny 1905. Postoji izvještaj da se ovaj helikopter odvojio od tla.

Na početku ovoga stoljeća braća W. i O. Wright su uspjeli letjeti pomoću letjelice s nepomičnim krilom, dok su 1907. Francuzi L. Breguet i L. C. Richet uspjeli letjeti s helikopterom. U SAD prvi je E. Berliner 1908. letio na svom helikopteru s koaksijalnim rotorima. U Rusiji je I. Sikorsky 1910. izgradio helikopter s koaksijalnim rotorima koji je polijetao bez pilota, dok je B. Jurjev za svoj jednorotorni helikopter 1912. dobio međunarodna priznanja.

Brzi razvoj aviona, letjelica s fiksnim krilima, donekle je odvratilo pozornost konstruktora od koncepcije helikoptera. Rotirajući kraci (lopatice) unosili su vrlo složene probleme pri projektiranju i gradnji zbog teškoka oko uravnoteženja sila i momenata koji su uzrokovali snažne vibracije, osobito u režimima progresivnog, horizontalnog leta.

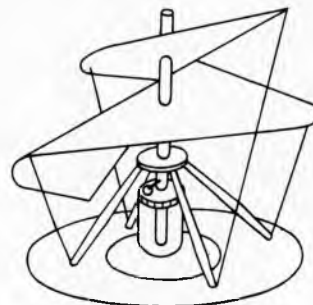
Mnogobrojni pioniri, kao Danac J. Ellehammer (1912), S. Petroczy (1916), Mađar u Austro-Ugarskoj i Ivan Sarić (1917) iz Subotice, doprinijeli su razvoju konstrukcija letjelica, prema tome i helikoptera. Talijan V. Isacco 1920. ispitivao je helikopter koji je na krajevima krakova imao motore s elisama.

Razvoj autogira otpočeo je Španjolak J. de la Cierva 1920, a već 1923. preselivši se u Veliku Britaniju, uspješno je letio zahvaljuju primjeni slobodnog mahanja lopatica koje je omogućilo i brz razvoj helikoptera. Promjena skupnog, kolektivnog koraka ili nagibnog kuta lopatica, također je prvi put upotrijebljena u autogiru, koji je imao pogonsku grupu s motorom i elisom za neovisno generiranje vučne sile, dok je uzgon ostvarivao slobodni rotor u režimu jedrenja, odnosno autorotacije lopatica.

L. Brennan je izgradio i ispitao svoj helikopter u Farnboroughu 1925. Taj helikopter imao je rotor promjera 18,3 m, a dvije elise na vrhovima krakova, povezane sa središnjim motorom koji se također okretao, pokretali su rotor. Postoje dokazi da je taj helikopter preletio 60 metara neposredno iznad tla.

H. Glauert je 1927. priopćio Kraljevskom aeronautičkom društvu u Londonu svoj poznati rad o teoriji rotora sa slobodnim mahanjem krakova, omogućivši tako brži razvoj helikoptera.

Španjolak P. Pescara 1928. izradio je više helikoptera opremivši ih sustavima za upravljanje, a C. d'Ascanio već je 1930. izvršio više uspješnih letova u Italiji, od kojih je jedan trajao 5 minuta i 40 sekunda preletjevši 1 km. Iste godine je letio Danac A. Baumhaur, a u Francuskoj su 1936. L. Breguet i R. Dorand uveli sustav upravljanja pokretnim krakovima na koaksijalnim rotorima. Grupa stručnjaka u SSSR, u godinama prije drugoga svjetskog rata, postigla je zapažene rezultate s nekoliko konstrukcija od kojih je jednorotorni jednosjed 1-EA dostigao visinu od 605 m.



Sl. 1. Skica helikoptera Leonarda da Vincija iz 1475.

Nijemac H. Focke prvi je konstruirao helikopter koji je 1936. poletio (FW 61), a kasnije je bio dugo u praktičnoj upotrebi. Letio je do visine od 3427 m, brzina mu je bila 122 km/h, autonomija leta 1 sat i 20 minuta, a dolet 230 km. I. Sikorsky u SAD izgradio je helikopter VS-300 koji je letio 1939. da bi nakon modifikacija 1941. nadmašio FW 61 na trajanju leta za jednu minutu i 26 sekundi. Iste godine helikopter Sikorskog je uspješno poletio i sletio na vodu. U toku drugoga svjetskog rata Sikorsky je razvio nove tipove helikoptera u SAD, I. P. Bratuhin i B. N. Jurjev u SSSR, a u Njemačkoj H. Focke i A. Flettner. Prvi mlazni helikopter izgrađen je 1943. u Njemačkoj, a konstruirao ga je F. von Doblhoff.

Poslije 1945. nastaje era razvoja suvremenih helikoptera. Sve su bitne komponente i ideje razrađene, te je ostalo samo