

„Pony tails“ als Trennmittel

Für das Recycling von Katalysatoren gibt es jetzt einen großen Fortschritt. Um Katalysatorsubstanzen aus dem Endprodukt zu entfernen, koppelt man die Löslichkeit der Katalysatoren eng an die Temperatur. Der Chemiker Marc Wende (Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Organische Chemie I von Prof. Dr. John A. Gladys) erreicht dies, indem er diesen Stoffen Molekülgruppen anhängt, die er „Pony tails“ oder „Pferdeschwänze“ getauft hat.

Feste, unlösliche Katalysatoren – wie die Geflechte aus Edelmetallen, die Schadstoffe aus den Autoabgasen entfernen – lassen sich leicht von den flüssigen oder gasförmigen Produkten trennen, doch sie sind wenig aktiv und verursachen oft Nebenreaktionen. Da die meisten organischen Chemikalien ölähnlich sind und sich nicht mit Wasser mischen, bieten sich wasserlösliche Katalysatoren an. Diese Reaktionen verlaufen oft sehr träge, und aus dem Abwasser müssen die Chemikalienreste mit viel Aufwand entfernt werden.

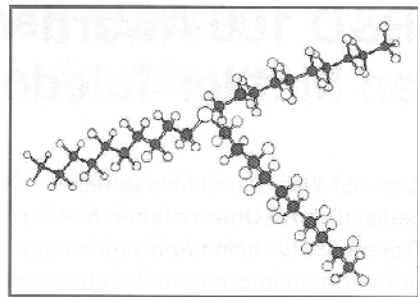
Neueste Katalysatoren lösen sich in ionischen Flüssigkeiten (siehe den Artikel auf Seite 457) oder hochfluorierten flüssigen Kohlenwasserstoffen, deren Mischbarkeit mit konventionellen organischen Reagenzien und Lösungsmitteln von der Temperatur abhängt. Schnelle Reaktionen bei höheren Temperaturen werden damit möglich. Vor allem die fluorhaltigen Lösungsmittel sind sehr teuer, zwar nicht giftig, doch äußerst haltbar, was die Abfallbeseitigung erschwert.

Dass Chemikalien bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliches Verhalten zeigen, nützt die in Erlangen entwickelte neue Methode auf andere Weise. Marc Wende fand heraus, dass extrem temperaturabhängige Löslichkeiten zu erzielen sind, wenn an einem Katalysator ausreichend lange und genügend viele „Pony tails“ einer bestimmten Zusammensetzung angebracht werden. Beispielsweise erhält man so einen phosphorhaltigen Katalysator, der in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur kaum löslich

ist, bei 100 Grad Celsius jedoch 150 mal besser. Die Reaktion wird bei einer günstigen, höheren Temperatur durchgeführt; anschließend kann man die Flüssigkeit einfach abkühlen lassen und den Katalysator herausfiltrieren. Das Produkt bleibt in der Lösung.

Die „Pferdeschwänze“ sind nach der Formel $(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_{n-1}\text{CF}_3$ aufgebaut, wobei der Betrag für die Zahl m typischerweise zwischen 0 und 3 und der Betrag für n zwischen 6 und 10 liegt. Die chemische Zusammensetzung ist der von Teflon sehr ähnlich.

Um einen solchen Katalysator wieder und wieder zu verwenden, sind weder ein weiteres Lösungsmittel noch exotische Zusätze oder eine spezielle Ausrüstung nötig. Als Variante dieser Methode beschreibt ein entsprechender Artikel der Erlanger Forscher in „Journal of the American Chemical Society“, Ausgabe November 2002, die Verwendung von Teflon-Spänen, auf deren Oberfläche sich der ausfallende Katalysator abscheidet. Dies erleichtert das Abfiltrieren und damit das Recycling der sehr kleinen Mengen. In einer zweiten Variante wird komplett auf ein Lösungsmittel verzichtet, der Katalysator fällt beim Abkühlen wieder aus. Eine Vielzahl von Versuchen



Molekülbeispiel für einen Pony tail-Katalysator (Abb.: Universität Erlangen)

wurde durchgeführt, um sicherzustellen, dass der Katalysator zurückgewonnen und nicht mit dem Lösungsmittel oder den Produkten entfernt wird.

Christian Rocaboy vom Lehrstuhl für Organische Chemie I der FAU stellte kürzlich thermomorphe Katalysatoren mit Übergangsmetallen als reaktivem Zentrum her. Darüber sind Publikationen in Vorbereitung. Außerdem wurden sowohl die von Wende und Rocaboy entdeckte generelle Methode als auch spezifische Daten zu ihren Anwendungen patentiert. Dank der breiten Anwendbarkeit des Phänomens und der Möglichkeit, die Löslichkeit der Katalysatoren durch Verlängern, Verkürzen oder Verzweigen der „Pferdeschwänze“ sehr genau einzustellen, ist zu erwarten, dass industrielle Anwender beträchtliches Interesse zeigen.

Römische Forscher entdecken O_4

Eine neue Form des Sauerstoffs haben jetzt italienische Wissenschaftler um Fulvio Cacace von der Universität Rom entdeckt: O_4 .

Schon seit den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde solch ein Allotrop vorausgesagt. Die heutigen massenspektrometrischen Methoden ermöglichten die Entdeckung. Die Forscher kombinierten im Massenspektrometer O_2 -Moleküle und positive O_2 -Ionen, um O_4 -Ionen zu erhalten. Diesen vermuteten Produkten fügten sie ein Elektron zu, um ein neutrales Molekül zu erhalten. Wenn solch ein O_4 -Molekül stabil genug sein sollte, erwarteten die Wissenschaftler, einen O_4 -

Massenpeak im Spektrometer zu sehen, nachdem man zuvor für die massenspektrometrische Detektion wieder ein Elektron von dem Molekül entfernt hatte. Genau dieses Ergebnis konnten sie darstellen.

Die Struktur von O_4 ist noch unklar. Frühere theoretische Rechnungen wiesen auf zwei Möglichkeiten: ein rhombusartiges Molekül mit einem Atom an jeder Ecke oder ein Moleküldreieck mit einem Atom in der Mitte. Keine dieser Möglichkeiten passt jedoch besonders gut zu bisherigen Ergebnissen. Vielmehr nimmt man zur Zeit an, dass O_4 aus zwei hantelförmigen O_2 -Molekülen zusammengesetzt ist, die relativ lose miteinander verbunden sind.