

Fluorierte Katalysatoren belasten die
Umwelt weniger N2

Grüne Chemie mit schonenden Katalysatoren

Fluoratome erhöhen Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten / Rückgewinnung durch Phasentrennung

Katalysatoren spielen in der Chemie in vielerlei Hinsicht eine herausragende Rolle. Sie vereinfachen die Herstellung zahlreicher Chemikalien und Alltagsmaterialien beträchtlich. Sie verringern die Gefährlichkeit von Abgasen beispielsweise in Kraftfahrzeugen. Da klingt es fast paradox, daß so mancher katalytische Prozeß selbst einer ökologischen Optimierung bedarf. Denn zum einen ist die Rückgewinnung der teuren Reaktionsbeschleuniger oft schwierig. Zum anderen werden mitunter umweltschädliche Lösungsmittel benötigt, auf die man lieber verzichten möchte. Nun haben Marc Wende, Ralf Meier und John A. Gladysz vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen neue Katalysatoren entwickelt, deren Wiedergewinnung recht einfach ist und die sogar ohne Lösungsmittel auskommen. Damit rückt eine sogenannte „Grüne Chemie“, die auf Lösungsmittel weitgehend verzichtet, ein Stück näher.

Die chemische Umwandlung von zwei Ausgangsstoffen in ein Produkt läßt sich durch Zufuhr von viel Energie bei hoher Temperatur erzwingen. Dabei entstehen aber leicht unerwünschte Nebenprodukte. Mit weniger Energie und niedrigeren Temperaturen kommt man aus, wenn ein Katalysator verwendet wird. Er tritt mit den Ausgangsstoffen in Wechselwirkung, aktiviert sie und erleichtert damit die Reaktion, ohne sich selbst dabei zu verändern. Auf diese Weise ermöglicht er die Bildung unzähliger Produktmoleküle.

Die Wahl des geeigneten Katalysators ist allerdings eine schwierige Aufgabe. Manche sind leicht wiederzugewinnende Feststoffe, die sich nicht in dem Medium lösen, in dem die chemische Reaktion abläuft. Der katalytische Prozeß, der dann nur an der Oberfläche des Feststoffs erfolgt, verläuft in der Regel vergleichsweise langsam. Anders als diese „heterogenen“ Katalysatoren zeichnen sich die „homogenen“ Reaktionsbeschleuniger durch eine gute Löslichkeit aus, was eine rasche Reaktion bewirkt. Allerdings haben auch die homogenen Katalysatoren einen Nachteil. Gerade die gute Löslichkeit sorgt dafür, daß sie oftmals nur schwer vom Reaktionsprodukt abgetrennt und zurückgewonnen werden können.

Mit sogenannten „hochfluorierten“ Lösungsmitteln lassen sich die Vorteile

der heterogenen und homogenen Katalyse – gute Löslichkeit und einfaches Recycling – nutzen. Dabei handelt es sich um Kohlenwasserstoffe, die statt Wasserstoff Fluor enthalten. Die hochfluorierten Lösungsmittel sind dadurch in hohem Maße unpolar und können unter normalen Bedingungen wie herkömmliche Kohlenwasserstoffe mit den meisten organischen Lösungsmitteln nicht vermischt werden. Fluorierte und organische Lösungsmittel verhalten sich wie Salatöl und Wasser. Doch während Öl und Wasser auch bei Hitze getrennt bleiben, vermischen sich die Kohlenwasserstoffe und die hochfluoriertes Lösungsmittel beim Erwärmen vollständig. Beim Abkühlen trennen sich die beiden Flüssigkeiten wieder.

Diese Tatsache wird seit einigen Jahren für die Katalysatorchemie genutzt. Katalysatoren lösen sich in fluorhaltigen Lösungsmitteln, wenn man sie mit Molekülketten versieht, die ebenfalls Fluoratome enthalten. Befindet sich der fluorhaltige Katalysator in dem hochfluorierten Lösungsmittel, die umzusetzenden Ausgangsstoffe aber in einem herkömmlichen Kohlenwasserstoff, so schwimmen die beiden Flüssigkeiten bei Raumtemperatur zunächst wie Öl und Wasser übereinander. Sobald man Wärme zuführt, mischen sie sich. Da alle Komponenten nun in homogener Lösung vorliegen, erfolgt ein rascher Stoffumsatz. Ist die Reaktion beendet, kühlt man das Gemisch ab, und die Flüssigkeiten trennen sich wieder. Das Produkt befindet sich im Kohlenwasserstoff, der Katalysator steht im fluorierten Lösungsmittel für den nächsten Einsatz zur Verfügung.

Trotz ihrer Ungiftigkeit haben auch die hochfluorierten Flüssigkeiten einige Nachteile. Sie sind nicht nur recht teuer, sondern auch biologisch extrem schwer abbaubar. Die Erlanger Chemiker haben nun einen Weg gefunden, wie man fluorierte Lösungsmittel ersetzen kann. Dazu verwenden die Forscher einen Katalysator, in den fluorhaltige Gruppen eingebaut sind. Bei Raumtemperatur ist das Material in dem Kohlenwasserstoff Oktan praktisch unlöslich. Wie John A. Gladysz und seine Kollegen in der Zeitschrift „Journal of the American Chemical Society“ (Bd. 46, S. 11490) 11berichten, steigt beim Erwärmen die Löslichkeit auf das Hundertfünzigfache. Beim Abkühlen fällt der Katalysator wieder aus und kann leicht abgetrennt werden. Der „thermomorphe“ fluorhaltige Katalysator verhält sich somit wie die hochfluorierten Lösungsmittel.

Mit dem neuen Verfahren kann in bestimmten Fällen sogar auf das noch immer erforderliche organische Lösungsmittel verzichtet werden, etwa wenn zwei flüssige Ausgangsstoffe mit dem Katalysator umgesetzt werden. Das wertvolle wissenschaftliche Meilenstein auf dem Weg hin zu einer „Grünen Chemie“ ohne Lösungsmittel. Weil sich die Löslichkeit der Katalysatoren durch Variation der fluorhaltigen Gruppen in weitem Ausmaß verändern läßt, wird zudem erwartet, daß das Verfahren auch bald für industrielle Anwendungen genutzt werden kann.

REINHOLD KURSCHAT