

## 5 Zusammenfassung

Die Nickel-Komplexe Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> und Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> (Abb. 23) haben sich als effiziente Mediatoren für die indirekte Elektrolyse chlorierter Aromaten in Methanol erwiesen. Verglichen mit der direkten Elektroreduktion ist die indirekte wesentlich selektiver. Vor allem die Bildung hydrierter Spezies, welche bei der direkten Elektrolyse manchmal sogar als Hauptkomponente entstehen und für Mikroorganismen toxisch sind, konnte in einer geteilten Batchzelle durch den Einsatz der Mediatoren vermieden werden.

Die indirekte Elektrolyse chlorierter Benzole führt zum Monochlorbenzol **32** als Endprodukt, welches sich durch indirekte Elektrolyse nicht weiter zum Benzol reduzieren lässt.

Chlorierte Naphthaline, Dibenzofurane oder Dibenzo-*p*-dioxine mit niedrigem Chlorgehalt werden ganz enthalogeniert und führen ausschließlich zu den enthalogenierten Grundgerüsten **10**, **13** und **47**.

Bei der Elektrolyse des hochchlorierten Naphthalins **12**, tritt die Kupplungsreaktion als Konkurrenzreaktion auf, und so findet man im Elektrolyseprodukt neben dem erwarteten **10** auch einen kleinen Prozentsatz der enthalogenierten Kupplungsprodukte **27**, **29** und **31**.

Als weiterer Vorteil gegenüber der direkten Elektrolyse erwies sich auch die Verwendbarkeit besser geeigneter Katoden. Die direkte Elektrolyse verwendet eine Bleikatode, welche eine geringe Lebensdauer hat, weil sie nach nur wenigen Elektrolysen korrodiert ist. Die Bildung toxischer Bleiorganyle ist hier nicht auszuschließen. Bei den hier vorgestellten indirekten Elektrolysen wurde dagegen eine Graphitplatte als Katode eingesetzt, welche nach mehr als 150 Elektrolysen keinerlei Abnutzungserscheinungen aufwies.

Als Lösungsmittel kann technisches Methanol eingesetzt werden, und TEAB kann durch günstigeres Kaliumhydroxid ersetzt werden. Als Anolyt ist Natronlauge geeignet. Außerdem kann man eine Kationenaustauschermembran anstelle der meist teureren Anionenaustauschermembran verwenden.

Auf Basis dieser Ergebnisse ist es durchaus denkbar, die indirekte Elektrolyse als eine alternative Methode zur Dekontamination einzusetzen, wenn es gilt Schadstoffe abzubauen deren Ursprung chlororganischer Natur ist. Besonders in einem Verbund mit einem nachgeschalteten mikrobiellen Abbau wäre dieses realisierbar.

Ein Vergleich der beiden Mediatoren Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> und Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> zeigt, dass Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> in der Lage ist, noch Substrate zu enthalogenieren, welche mit Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> keine Reaktion mehr zeigen. Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> weist dafür eine besonders hohe Selektivität gegenüber einigen der untersuchten Substrate auf. Die mit Methylgruppen modifizierten Derivate von Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> und Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> führten in der Regel zu schlechteren Enthalogenerungsgraden.

Die Enthalogenerungsreaktion in der Durchflusszelle führte aufgrund von technischen Problemen nur zu einem Teilerfolg. Prinzipiell gelang zwar die Chlorabspaltung, aber Material- und Stromausbeuten waren viel niedriger als beim Batchverfahren. Wenn die vorgestellte Konstruktion um einen Ionenaustauscher erweitert und auch die anderen beschriebenen Mängel beseitigt würden, so sollten sich die Ergebnisse von denen, die man in einer Batchzelle erzielen kann, nicht wesentlich unterscheiden.

Interessant ist auch der Einsatz der indirekten Elektrolyse für Deuterierungsreaktionen. Ohne weitere Optimierung konnte in diesem Fall eine Isotopenreinheit von über 90% erreicht werden. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund wichtig, dass es sich bei der indirekten Elektrolyse um eine sehr schonende und selektive Methode handelt. Durch eine miniaturisierte Bauweise können die Kosten hier sehr gering gehalten werden.

Die Ergebnisse der indirekten Enthalogenerung lassen sich leider nicht ohne weiteres auf die indirekte Carboxylierung übertragen. Die indirekte Elektrocboxylierung ist eine wesentlich komplexere Reaktion, die unter ganz anderen Bedingungen stattfindet, nämlich in einer ungeteilten Zelle mit Kohlenstoffdioxid als Reagenz und unter Mitwirkung einer Magnesiumopferanode. Die Elektrolyse von **42** zeigte, dass die Carboxylierung zunächst sehr selektiv verlief, solange die Zellspannung unter einem gewissen Grenzwert blieb. Sobald dieser Wert überschritten wurde, trat die direkte Katodenreaktion ein, und es kam zur Bildung hydrierter Verbindungen **51**. Es konnte nicht ganz geklärt werden, was den plötzlichen Anstieg der Zellspannung verursacht, so dass die gewünschte Carbonsäure **50** nur in 50% Ausbeute erhalten wurde. Dennoch ist auch bei dieser Reaktion durch den Einsatz von

Mediatoren eine Erhöhung der Selektivität zu verzeichnen, verglichen mit der direkten Carboxylierung, bei der von Beginn an hydrierte Produkte gebildet werden.

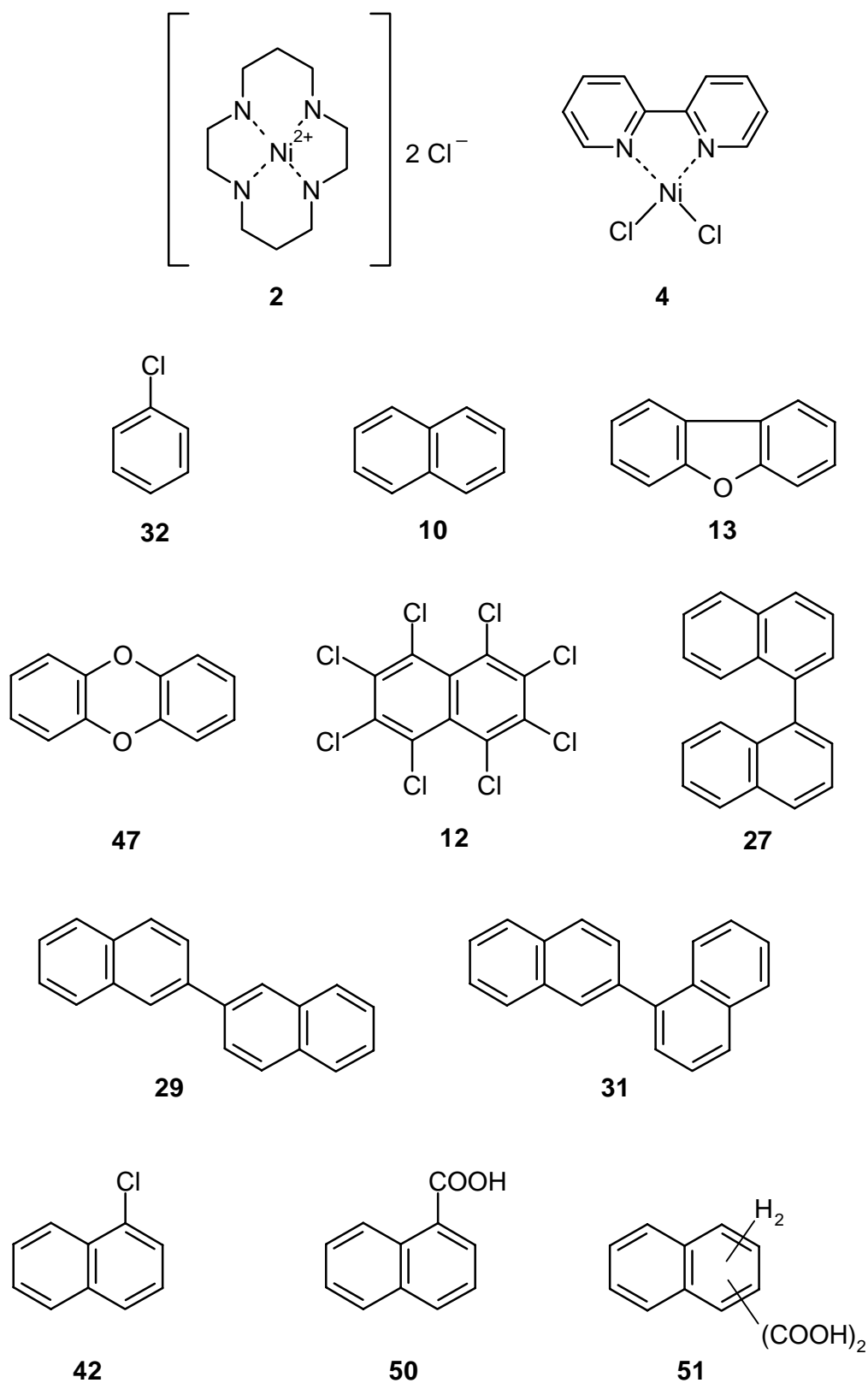


Abb. 23: Abbildung der in der Zusammenfassung erwähnten Verbindungen.

## 6 Summary

The nickel complexes Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> and Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> have turned out to be suitable and efficient mediators for the indirect electrolysis of chloroarenes in methanol. As compared with the direct electroreduction the indirect electrolysis shows a higher selectivity. The production of hydrogenated species, which are toxic for microorganisms and which are in some cases the main products of direct electroreduction, was totally suppressed, when mediators were used in a separated batch cell.

The indirect electrolysis of chlorinated benzenes led to chlorobenzene **32** as product, which could not be further reduced to benzene by the indirect method.

Chlorinated naphthalenes, dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins with low degree of chlorination could be dehalogenated to the unsubstituted compounds **10**, **13** and **47**.

When the electrolysis was performed with the highly chlorinated naphthalene **12**, a coupling reaction occurred in addition to the hydrodechlorination. Besides **10**, also the coupling products **27**, **29** and **31** were found in the product mixture.

The applicability of a more suitable cathode material represents a further advantage over the direct method. For the direct electrolysis a lead cathode was used, which had a low lifetime because of its corrosion during electrolysis. Furthermore, the formation of toxic organolead compounds could not be excluded. For the indirect electrolysis a graphite plate was installed, which showed no signs of consumption after more than 150 times of usage.

The use of technical methanol as solvent is possible. TEAB could be substituted by cheaper potassium hydroxide and caustic soda solution worked well as anolyte. Instead of anodic exchange membranes the inexpensive cathodic exchange membranes could be used.

On the basis of these results it seems to be possible to apply the indirect electrolysis as alternative for the decontamination of chloroarenes. Subsequently a further degradation by microorganisms is possible. A comparison of Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> and Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> showed, that

Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> is the more powerful mediator whereas Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> possesses a higher selectivity on the examined substrates.

Derivatives of Ni(cyclam)Cl<sub>2</sub> and Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>, which were modified by additional methyl groups did not show a better performance.

The results obtained in the flow cell were not very convincing, even if the problems are mostly of technical nature. As could be demonstrated, in principle the dechlorination works. The experimental set-up has to be supplemented by an ion exchanger and some minor faults have to be eliminated to reach the same results as in the batch cell.

The application of the indirect electrolysis was also interesting for deuterations. Without further improvement an isotopic purity of over 90 % was reached. This is important, because the indirect reaction is a very selective and mild method as compared with other reagents. It was also possible to perform the electrolysis in a micro batch cell, so that only small amounts of solvents were necessary.

The method of indirect dehalogenation could not be easily transferred to the indirect carboxylation. The latter is a much more complex reaction, which works under considerably different conditions. Carbon dioxide serves as an additional reagent and also the use of a magnesium sacrificial anode is necessary.

The electrolysis of **42** shows, however, that the carboxylation works very well, if the cell voltage does not exceed a certain limit. Above this limit direct cathodic reaction occurs and the formation of hydrogenated products **51** becomes the dominating reaction. The reason for the increase of the cell voltage could not be determined. The yield of the carboxylic acid **50** was only 50%. Nevertheless the selectivity was also increased by the use of mediators as compared with the direct carboxylation, where from the beginning hydrogenated products were being formed.