

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektroreduktion elektronenreicher Chloraromaten in Methanol systematisch untersucht. Die Elektronenübertragung an der Kathode ist bei den eingesetzten chlorierten Toluol-, Anisol- und Phenolderivaten aufgrund der hohen Elektronendichte des aromatischen Systems erschwert, so daß sehr negative Reduktionspotentiale erforderlich sind. Polarographische und cyclovoltammetrische Messungen zeigten entsprechend der Anzahl der Chlorsubstituenten irreversible Halbstenpotentiale, die sich mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu weniger negativen Werten verschoben.

Bei den präparativen Elektrolysen in Methanol nahm die Reduzierbarkeit in der Reihenfolge **Chlortoluole** > **Chloranisole** > **Chlorphenole** ab. Insbesondere bei den Chlorphenolen konnte auch mit sehr hohen experimentellen Ladungsmengen nur eine partielle Enthalogenerung erreicht werden.

Anhand der Produktverteilungen in den Elektrolysaten wurde eine regioselektive Chlorabspaltung festgestellt. Bei den Anisol- und Phenolderivaten ließ sich der *para*-ständige und bei den Chlortoluolen der *ortho*-ständige Chlorsubstituent am schwierigsten abspalten. Bevorzugt die *meta*-Verbindung wurde bei den Anisolen und Toluolen enthalogeniert, bei den Phenolen war der Umsatz des 2-Chlorphenols am höchsten.

Elektrolysen ausgewählter höher chlorierter Kongenere bestätigten im wesentlichen die bei den Monochlorverbindungen beobachteten Regioselektivitäten. Für Pentachloranisol und Pentachlorphenol konnten durch Variation des Reduktionspotentials und aufwendige Produktanalytik bevorzugte Abbauewege bei der sukzessiven Chlorabspaltung festgestellt werden. Das Monitoring der Elektrolysen von Pentachlorphenol erfolgte mittels cyclodextrinunterstützter Kapillarzonenelktrophorese, die eine Auftrennung von 18 der 19 kongeneren Chlorphenole in nur 13 Minuten erlaubte.

Theoretische Strukturindizes, die mit semiempirischen Methoden und Dichtefunktional-Rechnungen ermittelt wurden, zeigten teilweise eine Übereinstimmung mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen aus den Elektrolysen. Reaktionspfade der Chlorabspaltung, die

ebenfalls mit der DFT-Methodik berechnet wurden, erlaubten eine begrenzte Vorhersage der experimentell beobachteten Regioselektivitäten.

Mit chlorierten Anisolen als Modellsubstanzen wurden verschiedene Elektrolysebedingungen erprobt. Kathoden aus Kohlefasermaterialien, die üblicherweise als Verbundwerkstoffe eingesetzt werden und somit relativ preisgünstig zur Verfügung stehen, und methanolische Kalilauge als Elektrolyt zeigten zwar geringere Umsatzraten und Stromausbeuten als das überwiegend eingesetzte Elektrolysesystem (Bleikathode/ Tetraethylammoniumbromid/ Methanol), sind jedoch im Hinblick auf eine praktische Umsetzung der Elektroreduktion als Abbaumethode für chlorierte Aromaten interessante Alternativen.

Bei den Elektrolysen ausgewählter chlorierter Dibenzofurane entstanden wie bei *Altrogge*^[2] und *Waller*^[116] neben dem unsubstituierten Grundkörper hydrierte Spezies. Insbesondere die zum Sauerstoff *para*-ständige Ringposition ließ sich schlecht reduzieren. So führten 2-Chlordibenzofuran und 2,4,8-Trichlordibenzofuran im wesentlichen zu hydrierten Monochlorderivaten. Mit veränderten Elektrolyseparametern (Kohlefaserkathode und methanolische Kaliumhydroxidlösung als Elektrolyt) konnte bei geringeren Umsatzraten der Anteil der hydrierten Produkte verringert werden.

Die an Modellsubstanzen erprobten Elektrolysebedingungen wurden auf eine komplizierte Real-Life-Probe übertragen. Bei einem stark mit chlorierten Phenolen und Nitroaromaten belasteten Bodenextrakt konnte eine partielle Enthalogenerung erreicht werden. Bei *Nitrofen*[®] erfolgte zunächst eine Reduktion der Nitrofunktion und dann eine sukzessive Chlorabspaltung.

Elektrolysen eines Gemisches aus chlorierten Propylethern wurden unter den an den Chloraromaten ermittelten Elektrolysebedingungen zu einer komplizierten Produktpalette leicht flüchtiger, jedoch vollständig enthalogenerter Substanzen umgesetzt. Die Produktanalytik erfolgte hier über die Methode der Festphasenmikroextraktion (SPME).

9 Summary

The electroreduction of chlorinated toluenes, anisoles and phenols in protic media was systematically investigated. The electron transfer at the cathode is hindered by the high electron density at the aromatic moiety of these components. Therefore the electroreduction occurs at very negative reduction potentials. Polarographic and cyclovoltammetric measurements show irreversible reduction steps at halfwave potentials which depend on the number of chlorine substituents. With increasing degree of chlorination the potentials shift to less negative values.

In preparative electrolyses the reducibility decreases in the sequence **chlorotoluenes** > **chloroanisoles** > **chlorophenols**. Especially the chlorophenols led to a mixture of partially dechlorinated compounds even after the consumption of large amounts of electricity.

A pronounced regioselectivity of the chlorine abstraction can be deduced from the distribution of the electrolysis products. In the case of the chlorinated anisoles and phenols, the removal of the chlorosubstituent in the *para*-position was the most difficult whereas in the case of chlorotoluenes the *ortho*-chlorosubstituent was the most resistant. On the other hand, chlorosubstituents in the *meta*-position of anisoles and toluenes and in the *ortho*-position of phenols were reduced preferentially.

The results of electrolyses of higher chlorinated congeners are mainly in accordance with the results obtained in the series of the monochlorinated compounds. The dechlorination pathways of pentachloroanisole and pentachlorophenol were studied by variation of the reduction potentials and comprehensive analyses of the products. The electrolyses of pentachlorophenol were monitored by cyclodextrin-supported capillary zone electrophoresis. By use of this analytical method 18 of the 19 possible chlorophenols were separated within 13 min.

Structural parameters calculated with semiempirical and density functional methods were found to be at least partially in accordance with the experimental results. Reaction pathways of the chlorine abstraction facilitated the prediction of the observed regioselectivity in some cases.

Chlorinated anisoles were used as model compounds to prove and optimize the electrochemical conditions. Carbon fibers and cloths usually applied as materials for aviation and model construction were tested as cathodes. More practical supporting electrolytes like potassium and sodium hydroxide were used. In these cases the turnover and the current efficiencies were lower than the results achieved under the standard conditions (lead cathode/ tetraethylammonium bromide/ methanol). Nevertheless, the tested conditions represent interesting alternatives with regard to a practical application of electroreduction as a degradation method for chlorinated organic waste.

In accordance with the results of *Altrogge*^[2] and *Waller*^[116] the electroreduction of selected chlorinated dibenzofurans led to dibenzofuran and hydrogenated species. In particular the abstraction of a chlorosubstituent from the *para* position to the oxygen was hindered. 2-Chlorodibenzofuran and 2,4,8-trichlorodibenzofuran yielded hydrogenated monochlorinated compounds as main products. Under modified conditions (carbon cloth cathode and methanolic potassium hydroxide as electrolyte) the amount of hydrogenated products was decreased.

A soil extract which was highly contaminated with chlorinated phenols and nitroarenes was electrolysed and a partial dechlorination was achieved. In case of the main contaminant 2,4-dichloro-4'-nitro diphenyl ether (*Nitrofen*[®]) the nitro substituent was first transformed to an amino group. Subsequently, a stepwise chlorine abstraction occurred.

Electrolyses of chlorinated propylethers under standard conditions yielded a complex mixture of volatile and completely dehalogenated products, which were analysed by solid phase microextraction (SPME).