

## **Teilprojekt B1**

### **Selektive katalytische Oxidation nachwachsender Rohstoffe**

#### **UNIVERSITÄT**

**Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W.A. Herrmann**  
**Anorganisch-chemisches Institut der**  
**Technischen Universität München**

Lichtenbergstraße 4  
D-85747 Garching b. München  
Tel: (089) 289 13080  
(089) 289 13076  
Fax: (089) 289 13473

#### **INDUSTRIE**

**Dr. R. Fischer**  
**Celanese AG – Werk Ruhrchemie**  
**R&D Oxoprodukte**  
**Gebäude D310**

Postfach 13 10 60  
D-46128 Oberhausen

Tel.: (0208) 693 2596  
Fax: (0208) 693 2291

# Teilprojekt B1

## **Molekulare Katalysatoren für die Selektivoxidation nachwachsender Rohstoffe**

**W.A. Herrmann, J.P. Zoller, J. Gong**

**Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München  
in Kooperation mit der Celanese AG**

### **1. Einleitung**

#### **1.1 Stand der Technik**

Das immer weiter steigende Umweltbewußtsein im angebrochenen neuen Jahrtausend fordert die chemische Methodik an Hochschule und Industrie, sanfte, günstige und recyclebare chemische Verfahren zu entwickeln. Hierfür erscheint es zwingend notwendig, möglichst viele petrochemische Erzeugnisse durch Produkte, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, zu ersetzen.

Die deutsche chemische Industrie setzt momentan jährlich ca. 19 Millionen tato organische Rohstoffe ein. Davon entfallen mengenmäßig 75 % auf Erdöl und Erdgas, 15 % auf Kohle und 10 % auf nachwachsende Rohstoffe, wie z.B. Zucker, Stärke, Zellulose, Öle, Fette, erische Öle, Gewürz- und Heilpflanzen.<sup>[1]</sup>

Ein wichtiger Gesichtspunkt in der Chemie der Rohstoffveredelung ist die industrielle Durchführbarkeit. Daher werden noch heute Prozesse verwendet, die auf nicht mehr zeitgemäßen stöchiometrischen Oxidationsverfahren beruhen.<sup>[2]</sup> Hier ist es nun Aufgabe der Chemiker, gerade wegen des weltweiten öffentlichen Interesses an umweltfreundlichen chemischen Prozessen, diese Oxidationsverfahren auf katalytische Ebene zu heben und somit die nicht mehr zeitgemäßen stöchiometrischen Oxidationsmittel zu ersetzen.

Im Rahmen des FORKAT I und begonnenen FORKAT II Programmes, konnte in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolgreich demonstriert werden, daß Organorheniumoxide, insbesondere Methyltrioxorhenium ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , MTO) in Verbindung mit Wasserstoffperoxid ein umweltfreundliches und extrem günstiges katalytisches Oxidationsmittel darstellt, das sich sowohl in der klassischen Oxidationskatalyse von Olefinen als auch auf den Bereich der Chemie der nachwachsenden Rohstoffe, insbesondere in der selektiven katalytischen Oxidation von Stärke, beispielsweise zur Darstellung von auf nachwachsenden Rohstoffen basierender „Superabsorber“, anwenden läßt

## 1.2 Selektive Oxidation von Kohlenhydraten

Die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren ist eine fundamentale Reaktion der organischen Chemie<sup>[3]</sup>, die auch in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung war, wodurch einige neue Oxidationstechniken entwickelt werden konnten. Traditionell wurden solche Reaktionen unter stöchiometrischen Mengen mit anorganischen Oxidationsmitteln, wie Chrom(VI)-Verbindungen, durchgeführt.<sup>[2]</sup> Als Beispiele für die milde, selektive Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden sei zum einen die Verwendung von Oxalylchloridaktivierten Dimethylsulfoxid-Reagenzien (*SWERN-Oxidation*)<sup>[4]</sup>, und zum anderen die *DESS-MARTIN-Oxidation*<sup>[5]</sup> genannt.

Die regioselektive Oxidation von primären Alkoholen, in Gegenwart von sekundären Alkoholen, ist jedoch immer noch ein schwer zu erreichendes Synthesziel.

Kohlenhydrate stellen aufgrund ihrer Polyfunktionalität, sowie der thermischen Lab Moleküle, als Substrate spezielle Anforderungen an die Oxidationssysteme.

Industriell ist seit längerer Zeit die Verwendung von Stickstoffoxiden als Oxidationsmittel für Kohlenhydrate insbesondere Stärke bekannt. Der Einsatz von Stickoxiden ist jedoch ökologisch sehr bedenklich. Darüber hinaus tritt bei diesem Verfahren ein Abbau des

eküls ein<sup>[6]</sup>.

Des weiteren ist die selektive Oxidation nativer Stärke zu  $\alpha$ -Polyglucuronat bzw.  $\alpha$ -Polyglucuronsäuren mittels Chlorbleichlauge bekannt, wobei als Katalysator eine Mischung eines Ditertiäralkylnitroxyls und NaBr verwendet wird. So wird beispielsweise die Oxidation von in Wasser gelöster bzw. suspendierter Stärke unter Verwendung von Chlorbleichlauge in Gegenwart eines Ditertiäralkylnitroxyls\NaBr-Katalysators beschrieben<sup>[6-8]</sup>.

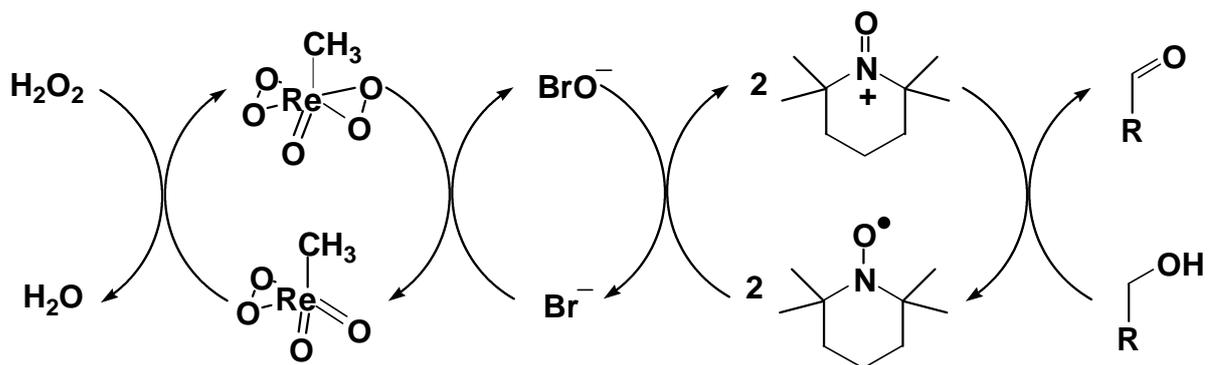
Aus umweltgesichtlichen Aspekten ist jedoch die Verwendung von Chlorbleichlauge äußerst bedenklich.

## 2. Ergebnisse

### 2.1 Selektive Oxidation terminaler Alkohole als Modellsysteme

Zur selektiven Oxidation der C6-Hydroxymethyl-Einheit im Stärkemolekül konnte im ersten Forschungsabschnitt von Forkat II ein neues Katalysatorsystem mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel entwickelt werden.

Das neuentwickelte vier Komponenten Oxidationssystem besteht aus ca. 5 mmol Alkohol, 2 mol% MTO, 2 mol% TEMPO, 10 mol% HBr gelöst in ca. 5 ml Essigsäure und Wasserstoffperoxid (Stöchiometrie abgestimmt auf gewünschte Chemoselektivität) und wirkt in einem in sich geschlossenen Kaskadenmechanismus (Abb.1).



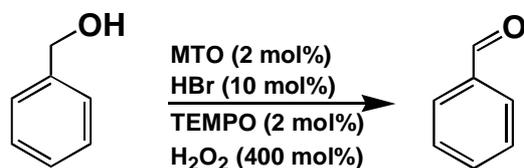
**Abb. 1:** Mechanismus der MTO/HBr/TEMPO katalysierte Oxidation

Die Ergebnisse zeigen schon nach kurzer Zeit extrem hohe Umsätze der Alkoholäquivalente <sup>[10]</sup>.

Das überraschendste Ergebnis konnte bei der Verwendung des Modellsystems Benzylalkohol erzielt werden (Abb. 2). Hierbei konnten nahezu quantitative Umsätze und eine Selektivität von >99% erzielt werden.

Im letzten Statusbericht wurde gezeigt, dass nur die Verwendung aller Komponenten die Ergebnisse in Selektivität, Umsatz und Zeit hervorrufen kann.

Das **drei Komponentensystem (MTO/HBr/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**, zeigt hierhin gegen deutliche Einbrüche, insbesondere bei der Chemoselektivität bezüglich der Bildung von Aldehyd aus der Alkoholvorstufe.



Substrat	Zeit [min]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	Selektivität [%] <sup>a</sup>
Benzylalkohol	1	51	>99
Benzylalkohol	15	70	>99
Benzylalkohol	120	91	>99

<sup>a</sup>gaschromatographisch ermittelt

**Abb. 2:** Katalyseergebnisse am Modellsystem Benzylalkohol

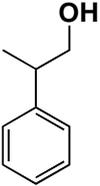
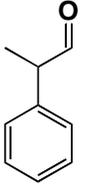
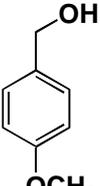
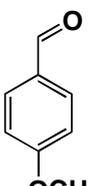
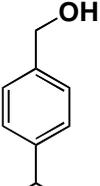
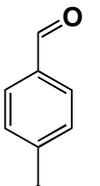
Als Anwendungsbeispiele des Katalysatorsystems MTO/HBr/TEMPO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure wurden einige Naturstoffe zu ihren korrespondierenden Aldehyden oxidiert, die industriell bekannte und verwendete Aromastoffe darstellen (Abb. 3). Hierin wird wiederum die Notwendigkeit des Vier-Komponenten-Systems im Vergleich zum Drei-Komponenten-System aufgezeigt, um Umsatzoptimierung bei gleichzeitiger Selektivitätssteigerungen zu erreichen.

Die Oxidationen verliefen mit unterschiedlichen Ausbeuten. So wurde 2-Phenyl-1-propanol nur unter Verwendung aller Komponenten selektiv zum Aldehyd oxidiert, während im TEMPO-freien System eine ausschließliche Bildung der Säure zu beobachten war.

Beim Anisalkohol wurde das Ergebnis bestätigt, wobei in beiden Fällen ein Großteil an zweifach bromierten Aromaten gebildet wurde, was auf die Präsenz von Hypobromit in Gegenwart aktivierter Aromaten zurückzuführen ist.

Die Oxidation von 1-Dodecanol unterstützt wiederum die Notwendigkeit des TEMPO-haltigen Systems. Das Drei-Komponenten-System erzielt hierbei keine Umsätze zum Aldehyd. Der Selektivitätsrückgang im TEMPO-haltigen System erfolgt durch eine schnelle Veresterung des freien Alkohols mit der als Lösungsmittel anwesenden Essigsäure.

Die besten Resultate werden bei der Oxidation von 4-Isopropyl-benzylalkohol erhalten. Das Vier-Komponenten-System erzeugt Cuminaldehyd bei dieser Reaktionsführung in einer Ausbeute von 95 % und einer Selektivität größer 99 %. Hier zeigt sich die Überlegenheit des kompletten Systems gegenüber Teilsystemen, wie dem Drei-Komponenten-System, das nur Umsätze von 54 % mit einer Selektivität von 74 % erreicht.

Edukt	Produkt	Vier-Komponenten-	Drei-Komponenten-
		System	System
		MTO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HBr/TEMPO	MTO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HBr
 2-Phenyl-1-propanol	 2-Phenyl-1-propanal	Umsatz: 23% Selektivität: 95%	Umsatz: 33% Selektivität: 0%
 Anisalkohol	 Anisaldehyd	Umsatz: 48% Selektivität: 60%	Umsatz: 45% Selektivität: 0%
 Cuminalkohol	 Cuminaldehyd	Umsatz: 95% Selektivität: >99%	Umsatz: 54% Selektivität: 74%
1-Dodecanol	Laurinaldehyd / 1-Dodecanal	Umsatz: 59% Selektivität: 50%	Umsatz: 35% Selektivität: 0%

**Abb. 3:** Darstellung von Duft und Aromastoffen. Die Selektivitäten beziehen sich auf den gebildeten korrespondierenden Aldehyd. Als Nebenprodukt bildet sich die entsprechende Carbonsäure

Die Ergebnisse machen deutlich, daß die Umsätze merklich von der Aromatizität der verwendeten Alkohole, sowie von dem Substitutionsmuster der betreffenden Aromaten abhängen.

## 2.2 Selektive Oxidation sekundärer Alkohole

Ebenfalls von Bedeutung ist die selektive Oxidation sekundärer Alkohole. Die gängige, neuere Literatur befaßt sich eingehend mit den Vorteilen der TEMPO-katalysierten Oxidation von sekundären Alkoholen<sup>[11,12]</sup>. So wurde unsererseits die Wirkung des Rhenium-basierten Katalysatorsystems auch an dieser Stoffklasse untersucht. Hierzu wurden die unten aufgeführten Alkohole als Modellsysteme gewählt (Abb. 4)

Bei der Oxidation von sekundären Alkoholen zeigt sich schnell das Potential des Vier-Komponenten-Systems gegenüber dem TEMPO-freien Pendant. Obwohl es bei dieser ~~Reaktion nicht auf eine Selektivitätsbeeinflussung ankommt, sind hier vor allem Steigerungen~~ im zeitlichen Umsatz sowie den Ausbeuten zu verzeichnen. Das TEMPO-haltige System hat schon nach 5 min Reaktionszeit annähernd 90 % des entsprechenden Produkts gebildet, und ist nach 30 Minuten vollständig abreagiert. Diese hohe Reaktivität kann das TEMPO-freie System nicht erreichen (Abb. 4). Die Abbildung 4 beschreibt die Umsätze nach einer Stunde.

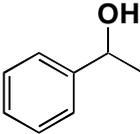
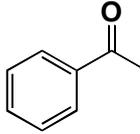
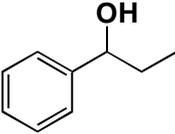
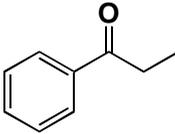
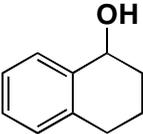
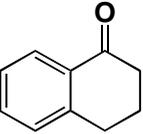
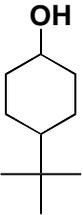
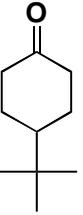
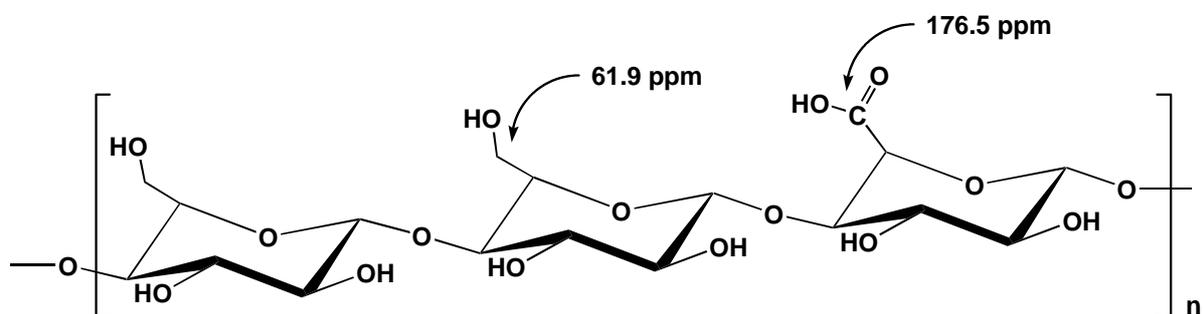
Edukt	Produkt	Vier-Komponenten-System	Drei-Komponenten-System
 <b>1-Phenyl-1-ethanol</b>	 <b>1-Phenyl-1-ethanal</b>	Umsatz: >99%	Umsatz: 51 %
 <b>1-Phenyl-1-propanol</b>	 <b>1-Phenyl-1-propanal</b>	Umsatz: >99%	Umsatz: 14 %
 <b>1, 2, 3, 4-Tetrahydro-1-naphthol</b>	 <b>1, 2, 3, 4-Tetrahydro-1-naphthal</b>	Umsatz: 96%	Umsatz: 90 %
 <b>4-tert-Butylcyclohexanol</b>	 <b>4-tert-Butylcyclohexanal</b>	Umsatz: 92%	Umsatz: 46 %

Abb. 4: Oxidation sekundärer Alkohole

## 2.3 Selektive Oxidation von Stärke

Wie in der ersten Phase von Forkat II schon berichtet, lag unsere Hauptaufgabe in der vollständigen Oxidation der C6-Hydroxymethyl-Gruppe der Stärkemoleküle, um so die superabsorbierende Wirkung desselben zu erreichen. Aufbauend auf den oben beschriebenen Arbeiten an den Modellsubstraten konnten wir im Rahmen unseres Versuchs- und Optimierungsprogrammes zeigen, daß die selektive Carboxylierung der C6-Hydroxymethylgruppe bereits durch die Verwendung des Dreikomponentensystems (MTO, HBr, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) auf einfache Weise realisiert werden kann:

Das charakteristische Signal der carboxylierten Stärke wurde bei 176.5 ppm im <sup>13</sup>C-NMR beobachtet (Abb.5).



**Abb. 5:** Partielle Oxidation der C6-Gruppe im Stärkemolekül

Hervorzuheben ist, daß im Gegensatz zum „state of the art“ bei dem vorliegenden System im Bereich der selektiven Stärkeoxidation (Zielprodukt ist die carboxylierte Form der Stärke) auf den Einsatz von TEMPO als Co-Katalysator verzichtet werden kann. Dies vereinfacht das Verfahren und reduziert die Herstellkosten.

Derzeit steht im Bereich der Katalysatorverbesserung (u.a. Verminderung der Katalysatoreinsatzkonzentration) die Übertragung der Stärkeoxidation von Essigsäure auf Wasser als Reaktionsmedium im Vordergrund. Parallel dazu wird im Rahmen des Themas Stärkeoxidation eine effiziente Methode zur Aufarbeitung des Katalysators (inklusive Rückführung in die aktive Form) nach Deaktivierung entwickelt.

### 2.3.1 Anwendungstechnische Tests oxidierte Stärke - Absorptionsvermögen

Es sollte, neben weiteren Arbeiten am Scale Up und den Reaktionsbedingungen der Oxidation, in Kooperation mit dem Industriepartner die superabsorbierende Wirkung der

carboxilierten Stärke überprüft werden, um somit eine Aussage über die anwendungstechnischen Eigenschaften der modifizierten Stärke machen zu können. Um ausreichende Mengen an oxidierte Stärke einer repräsentativen Charge zur Verfügung zu haben, wurde die Laborvorschrift umgearbeitet und ein scale up Faktor von 15 gewählt (ca. 100 g Stärke). Grundsätzlich konnte von der Laborvorschrift ausgegangen werden, allerdings n hinsichtlich Reaktionszeit, Lösungsmittelvolumina und Aufarbeitung nötig, was Optimierungsbedarf erforderte.

Zur Bestimmung des Absorptionsvermögens der durch Oxidation modifizierten Stärke wird der TA-Wert (Total Absorbancy) und der CRET-Wert (Absorptionsvermögen nach Schleudern) bestimmt. Diese Werte dienen als Vergleichswerte zu schon gemessenen, auf Stärke basierenden Superabsorbent. Hierzu werden ca. 340 mg (Masse **m1**) des gemahlten und gesiebten Produkts (0.5 – 0.315 mm Korngröße) in einen Teebeutel eingewogen. Der Beutel wird mit drei Klammern verschlossen und erneut gewogen (Masse **m2**). Nun läßt man den Beutel 20 Minuten lang in 50 ml einer NaCl-Lösung (0.9 g/l NaCl) quellen. Anschließend läßt man den gequollenen Beutel drei Minuten abtropfen und ermittelt die Masse des feuchten Teebeutels (Masse **m3**). Der TA-Wert wird entsprechend folgender Gleichung bestimmt:

$$TA = \frac{(m3 - m2)}{m1}$$

Danach wird der Beutel 3 Minuten lang in einer Wäscheschleuder zentrifugiert (1400 U/min) und erneut gewogen (Masse **m4**). Der CRET-Wert wird entsprechend folgender Gleichung bestimmt:

$$CRET = \frac{(m4 - m2)}{m1}$$

Die erreichten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

#### Absorbierende Wirkung der oxidierten Stärke:

Stärke	m1	m2	m3	m4	TA	CRET

natürlich	300 mg	780 mg	2130 mg	970 mg	4.50	0.633
oxidiert:						
mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	200 mg	690 mg	2938 mg	1170 mg	11.24	2.40
vgl.						
mit NaOCl	200 mg	695 mg	2795 mg	1595 mg	10.5	4.5

Diese Ergebnisse verlaufen im Einklang zu schon bekannten Oxidationsversuchen an Stärke, die unter Verwendung von Bleiche als Oxidationsmittel durchgeführt wurden (was aus umweltgesichtlichen Aspekten ein Problem darstellt).

Es läßt sich durch den Vergleich der beiden Absorptionswerte TA und CRET zwischen der oxidierten Stärke, eine deutliche Absorptionssteigerung erkennen. Die bisher erreichten Werte liegen mit klassisch oxidierte Stärke (s.o.) auf vergleichbarem Niveau.

Mit NaOCl/KBr/TEMPO oxidierte Stärke liefert TA Werte zwischen 1,2 und 10,5 bzw. CRET-Werte zwischen 0,3 und 4,5. Optimierte Systeme (Variation des pH-Wertes im Bereich 8 - 8,5; NaOCl als Oxidanz) liefern höhere TA und CRET-Werte. Die Güte der erreichbaren TA- und der CRET-Werte hängt stark vom Oxidationsgrad (und dieser muß nicht zwingend sehr hoch sein um optimale Werte zu erreichen) und vom eingestellten pH-Wert ab. Es ist davon auszugehen, daß dies auch mittelbar für MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidierte Systeme gilt. Damit wird die nächste Projektphase insbesondere die Optimierung der Reaktionsparameter Solvent, pH-Wert, Temperatur und vor allem auch Oxidationsgrad der Hydroxymethyl-Einheiten sowie den weiteren Scale Up des Verfahrens im Fokus haben. Darüber hinaus soll durch weitere Modifizierung der oxidierten Stärke, z.B. durch Umsetzung mit Diolen unterschiedlicher Kettenlänge wie Glycol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, das Absorptionsverhalten gezielt beeinflußt werden.

### 2.3.2 Scale up beim Katalysatorrecycling

Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung haben für die sich mit Wasserstoffperoxid bildenden Peroxokomplexe CH<sub>3</sub>ReO<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>ReO(μ<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O eine Zersetzung unter Bruch der Rhenium-Kohlenstoffbindung ergeben. In beiden Fällen ist Perrheniumsäure das Endprodukt. Die Abtrennung der Perrheniumsäure in Form von Perrhenat aus der

Reaktionslösung ist einfach und wurde an dem oben beschriebenen System durchgeführt: Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionslösung (Lösungsmittel: Essigsäure oder auch Wasser) bei Raumtemperatur neutralisiert und mit zwei Äquivalenten Kaliumcarbonat versetzt. Dabei bildet sich unlösliches (in Essigsäure, bei Wasser wird eingengt) Kaliumperhenat, das als kristalliner Niederschlag einfach abgetrennt werden kann. Je nach Substrat- bzw. Produktbeschaffenheit und Löslichkeit sind diese entweder vor oder nach der Reaktionslösungsmittelsystem zu entfernen. Das erhaltene Perrhenat wird zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und ist analysenrein. Das so gewonnene Perrhenat wird dann anschließend mittels TMSCl und Zinntetramethyl wieder in die Katalysatorvorstufe überführt. Diese Verfahrensweise konnte im Scale Up (Faktor 12) auf den 100g Maßstab (Ausbeute > 85 %) übertragen werden. Dies ist ein wichtiger Schritt um das Verfahren in eine wirtschaftliche Variante überführen zu können. Ebenfalls in der Austestung befindet sich eine Zweiphasen-Variante: Der Katalysator wird in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gehalten, das Substrat (Stärke) befindet sich in der wässrigen Lösung. Diese Vorgehensweise soll die Abtrennung der Reaktionsprodukte erleichtern sowie die Katalysatorlebensdauer erhöhen. Erste Versuche zeigen Erfolg, allerdings sind die Umsätze gemessen am homogenen System deutlich niedriger (normiert auf das homogene System liegt man im Zwei-Phasen-System bei etwa 50 % Umsatz). Weitere Bemühung dies zu optimieren sind im Gange, Patentanmeldungen sind in Vorbereitung.

### 2.3.3 Evaluierung der Anwendungsgebiete

Die industrielle Nutzung des nachwachsenden Rohstoffes Stärke und auf Stärke basierender Produkte umfaßt ein weites Feld verschiedenster Anwendungsgebiete (Abb. 6):

Stärke als Hilfsstoff wie z.B. Bindemittel, Kleber, Dickungsmittel, Schutzkolloid, Füllstoff mit funktionellen Eigenschaften in synthetischen Polymeren (PE, PP, PS, PVC, etc.). Stärke als Reaktivkomponente (Vernetzer), als Rohstoffquelle für Polyole, Säuren, Polysaccharide; Stärke als aktive Verbindung die selbst direkte Funktionalität besitzt, beispielsweise als Bleichverstärker oder als Synthesebaustein für chirale Wirkstoffe in der Pharma- oder Agrarindustrie. Siehe hierzu auch die Aufstellung in untenstehender Tabelle. Besonderes Augenmerk im Rahmen des FORKAT-Projektes wird auf die Absorptionseigenschaften der oxidierten Stärke, sowie deren Verwendung im Bereich Nahrungsmittelzusatz (u.a. Gelatineersatzstoffe) bzw. als Zusatzstoff in Polymeranwendungen liegen.

Charakterisierung des Stärkeverbrauches in der Chemischen Industrie.

<b>Typologie des Stärke- einsatzes</b>	<b>Verfahrensart</b>	<b>Produkte</b>
<b>Hilfsmittel</b> (Prozeßvereinfachung)	Prozeßunterstützung	Binder, Verdicker, Formulierungen, Schutzkolloide etc.
<b>Rohstoff</b> (Ausgangsmaterial für neue Produkte)	Biotechnologie (Fermentation)	Polyole, Organische Säuren, Polysaccharide etc.
<b>Funktionelle Additive</b> (physikalische Wechselwirkungen)	Processing synthetischer Polymere	Polyethylene, Polypropylene Polystyrol, PVC, Urethane, etc.
<b>Komponenten</b> (chemische Inkorporierung in Produkte)	Inkorporation in synthetische Polymere	Harze, Spezialpolymere
<b>Aktivkomponenten</b> (Einbringen von Funktionalität)	Zwischenprodukte	Builder, Tenside, Bleichaktivatoren, chirale Bausteine

**Abb. 6.:** Charakterisierung des Stärkeverbrauches in der Chemischen Industrie.

### **3. Zusammenfassung**

Das vier Komponentensystem MTO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HBr und TEMPO in Essigsäure, das seinen entscheidenden Vorteil in der enormen Selektivität zeigt, konnte sich als hoch effizientes Katalysatorsystem zur Oxidation von terminalen und sekundären Alkohole bestätigen. Das drei Komponentensystem MTO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HBr erlaubt eine selektive Oxidation der C6-Gruppe im Makromolekül Stärke zur carboxilierten Form, und macht somit die Verwendung von Bleiche (NaOCl) als primäres Oxidationsmittel bei dieser Reaktionsführung überflüssig.

Wir konnten erfolgreich demonstrieren, daß die oxidierte Stärke eine deutliche superabsorbierende Wirkung erfahren hat und somit einem breitgefächerten Anwendungsspektrum von industriellen Anwendung zur Verfügung steht.

Gegenwärtig werden die Möglichkeiten einer weiteren Optimierung des Katalysatorsystems und einer hiermit verbundenen Steigerung der superabsorbierenden Wirkung untersucht. Einflüsse im Bereich der Reaktionsparameter Solvenz, pH-Wert, Temperatur sowie ein Scale Up Verfahren liegen hierbei im Vordergrund. Die Möglichkeit der Katalysatorrückgewinnung soll ebenfalls in diese Betrachtungsweise aufgenommen werden.

### **4. Literatur**

- [1] H.-G. Nordmann; *research - das BAYER-Forschungsmagazin* **1992**, 6, 54.
- [2] G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidation in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1984**.
- [3] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [4] A.J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.
- [5] D.B. Dess, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277.
- [6] A. de Nooy, Dissertation Technische Universität Delft **1997**.
- [7] A. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 165.
- [8] A. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1995**, 269, 89.
- [9] W.A. Herrmann, T. Weskamp, J.P. Zoller, R.W. Fischer, *J. Mol. Catal.* **2000**, 153, 49.
- [10] W.A. Herrmann, J.P. Zoller, R.W. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 404.

- [11] A. Dijkstra, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Chem. Commun.* **1999**, 1591.
- [12] S.D. Rychnovsky, R. Vaidyanathan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 310.