

des zweiten  $\pi$ -Elektronensystems unbeeinflußt. Ist das Molekül dagegen gekrümmt, so nähern sich die beiden  $\pi$ -Elektronensysteme auf der konkaven Seite, und das Potential wird auf dieser Seite im gleichen Abstand zum ersten  $\pi$ -Elektronensystem negativer. Die beteiligten  $\pi$ -Molekülorbitale müssen hierbei nicht signifikant unsymmetrisch werden in bezug auf die Ebene zwischen konkaver und konvexer Molekülseite und müssen keine Umhybridisierung erfahren.

Die hier vorgestellten theoretischen Untersuchungen stimmen hervorragend mit experimentellen Ergebnissen überein und verdeutlichen den Grund für die neuartigen und überraschenden Eigenschaften der Kohlenwasserstoffspinzetten **1a** und **1b** als synthetische Rezeptoren, die selektiv nur Acceptor-substituierte und kationische Substrate binden. Anders als bei den hier untersuchten nichtkonjugierten aromatischen Systemen ist bei gekrümmten konjugierten Molekülen wie Fulleren  $C_{60}$ <sup>[12a,b]</sup> sowie bei den Fullerenfragmenten  $C_{30}H_{10}$  **14** und Corannulen<sup>[12c]</sup> das negativeren Potential auf der konvexen Seite. Die Ursache hierfür ist die Umhybridisierung der C-Atome infolge der Nichtplanarität dieser konkav-konvexen Moleküle.<sup>[12]</sup>

Mit wenig aufwendigen semiempirischen Rechenmethoden können die auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhenden supramolekularen Eigenschaften von Molekülen visualisiert werden. Die hier beschriebenen Untersuchungen machen deutlich, daß neben der elektronischen Struktur besonders auch die Topologie von Rezeptormolekülen für ihre Bindungseigenschaften von entscheidender Bedeutung ist. Genaue Kenntnisse kooperativer Effekte räumlich getrennter Molekülteile sind sowohl für das Design und den Aufbau neuer effizienter Rezeptoren erforderlich als auch für die Selbstorganisation natürlicher und nichtnatürlicher Systeme,<sup>[13]</sup> templatgesteuerte Synthesen,<sup>[14]</sup> Kristall-Engineering<sup>[15]</sup> und die Herstellung neuer supramolekularer Materialien.

Eingegangen am 4. Juni 1998 [Z11946]

**Stichwörter:** Elektrostatische Potentialoberflächen • Molekulare Pinzetten • Semiempirische Rechnungen • Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; c) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; d) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; e) D. J. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**; f) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, 229, 23–28.
- [2] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534; C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101–109; b) P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3500–3506; c) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4777; d) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umbezawa, Y. Takeushi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665–8701.
- [3] a) D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168; b) J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.
- [4] a) J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann.* **1997**, 501–516; b) F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1195–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1130–1133; c) F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [5] Alle hier verwendeten Rechenmethoden sind implementiert im Programm paket SPARTAN 4.0, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman, Suite 370, Irvine, CA 92715 (USA).
- [6] Zur Verwendung semiempirisch berechneter EPSs zur qualitativen Voraussage der Stärke von Bindungen zwischen aromatischen Molekülen und Kationen siehe auch: a) S. Mecozzi, A. P. West, D. A. Dougherty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 10566–10571; b) S. Mecozzi, A. P. West, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2307–2308.
- [7] Die qualitative Beurteilung der EPSs zur Voraussage von Bindungseigenschaften ist auch bei anderen Gastmolekülen, über die wir hier nicht berichten, erfolgreich angewendet worden: F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, A. E. Wigger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] a) C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 542–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 528–549; b) T. Z. Mondasini-Denti, W. F. VanGunsteren, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6044–6051.
- [9] a) D. A. Stauffer, R. E. Barrans, D. A. Dougherty, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 953–956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 915–918; b) A. McCurdy, L. Jimenez, D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10314–10321; c) S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4355–4360.
- [10] Dies gilt strenggenommen natürlich nur für die Gasphase, da unterschiedliche Solvatisierung der Rezeptormoleküle diesen Effekt sicherlich kompensieren könnte.
- [11] a) L. E. Chirlian, M. M. Franel, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 894–905; b) C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373.
- [12] a) R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545–1550; b) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243–249; c) P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235–242.
- [13] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260.
- [14] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philip, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.
- [15] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *32*, 2328–2345.

## Chemisches Recycling von Kunststoffen durch oxidativen Abbau zu wertvollen organischen Verbindungen\*\*

Anne Pifer und Ayusman Sen\*

Angesichts einer steigenden Polymerproduktion und des immer knapper werdenden Deponieraums wird es immer wichtiger, Verfahren zu entwickeln, mit denen die Menge zu deponierender Kunststoffabfälle verringert werden kann. Kunststoffe nehmen ungefähr 20 % des Deponievolumens in den USA ein. Aus diesem Grund und wegen ihrer ökologischen Unverträglichkeit ist das Interesse an Möglichkeiten zur besseren stofflichen Verwertung von Polymeren oder zu

[\*] Prof. Dr. A. Sen, A. Pifer  
Department of Chemistry  
The Pennsylvania State University  
University Park, PA 16802 (USA)  
Fax: (+1) 814-863-8403  
E-mail: asen@chem.psu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy gefördert.

ihrem chemischen Abbau zu Treibstoffen oder nützlichen organischen Verbindungen stark gestiegen.<sup>[1]</sup>

In den letzten Jahren wird dazu verstärkt das chemische Recycling angewendet. Man versteht darunter den Abbau polymerer Abfälle zu Materialien, die als Treibstoffe oder Chemikalien (einschließlich der Monomere) genutzt werden können.<sup>[1a,c,d, 2]</sup> Meist basiert dieses chemische Recycling auf Raffinerieprozessen und liefert Kohlenwasserstoffe. Daneben wird auch die Depolymerisation von Polykondensaten wie Polyethylenterephthalat zu wieder einsetzbaren Monomeren angewendet.<sup>[3]</sup> Von den 27 Millionen jato Kunststoffen, die in den Vereinigten Staaten produziert werden, sind 25 Gew.-% Polykondensate und 75 Gew.-% Polyaddukte.<sup>[4]</sup> Die Polyaddukte können durch Raffination recycelt werden, der Preis der erhaltenen Rohöl/Kohlenwasserstoff-Gemische muß allerdings, damit das Verfahren wirtschaftlich ist, mit dem Ölpreis konkurrieren können. Ferner besteht bei Verwendung gemischter Plastikabfälle das Risiko eines Schadens an den Raffinerieanlagen.<sup>[2, 5]</sup> Dufaud und Basset berichteten über ein mildes Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Polyolefinen.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben hier eine neuartige Methode zum oxidativen Abbau, mit der die häufigsten (Additions-) Polymere wie Polystyrol, Polyethylen und Polypropylen zu Monomeren für andere Polymerisationen sowie zu anderen wertvollen Verbindungen abgebaut werden. Ein Recycling dieser Polymere ist zur Zeit wegen der hohen Sammel- und Sortierkosten, des geringen Preisunterschieds zwischen neuem und recyceltem Material und der Beeinträchtigung der Polymereigenschaften aufgrund der Unvereinbarkeit unterschiedlicher Kunststoffsorten schwierig.<sup>[7]</sup> Diese ökonomischen Hürden können überwunden werden, wenn Kunststoffgemische eingesetzt werden könnten, wodurch die Kosten für eine Sortierung entfallen würden, und wertvollere Abbauprodukte erhalten würden.

Unser Ansatz basiert auf dem oxidativen Abbau der Polymere durch eine Reaktion mit Stickoxiden und Disauerstoff bei 170 °C. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Polystyrol mit einer mittleren relativen Molekülmasse  $M_w$  von 280 000 wurde unter Standardreaktionsbedingungen (170 °C, 16 h; Partialdrücke: 275 kPa NO, 690 kPa O<sub>2</sub>, 3170 kPa N<sub>2</sub>) zu einer Mischung aus Benzoesäure, 4- und 3-Nitrobenzoësäure und gasförmigen Kohlenstoffoxiden umgesetzt. Polymerreste waren nach der Reaktion <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen. Das Verhältnis von Benzoesäure zu den Nitrobenzoësäuren hing stark vom Gehalt an NO und O<sub>2</sub> ab, bei Abwesenheit dieser beiden Gase trat keine Reaktion ein. Bei hohen NO-Partialdrücken (690 kPa) entstand keine Benzoesäure, 4-Nitrobenzoësäure war dann das Hauptprodukt, und andere Nitroverbindungen traten nur in Spuren auf. Bei niedrigen NO-Partialdrücken (175 kPa) dominierten Benzoesäure sowie nicht umgesetztes Polystyrol, die Nitrobenzoësäuren traten nur in Spuren auf. Bei niedrigeren Partialdrücken von NO (140 kPa) und höheren von O<sub>2</sub> (1035 kPa) wurde das Polymer restlos abgebaut; das Molverhältnis von Benzoesäure, 4-Nitrobenzoësäure und 3-Nitrobenzoësäuren betrug dabei 7:1:1. Generell war ein O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $\geq$  690 kPa für einen vollständigen Umsatz notwendig. Benzoesäure, 4-Nitrobenzoësäure und 3-Nitrobenzoësäure können sehr einfach durch

Tabelle 1. Oxidativer Abbau von Polymeren mit NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>.<sup>[a]</sup>

Polymer	Menge an Ausgangsmaterial [g]	Menge an nichtflüchtigen Produkten [g]	Produkte	Menge [g]
Polystyrol ( $M_w = 280\,000$ )	0.26	0.19	Benzoesäure 4-Nitrobenzoësäure 3-Nitrobenzoësäure 3,5-Dinitrobenzoësäure	0.08 0.02 0.02 Spuren
Polyethylen (HDPE) <sup>[b]</sup>	0.27	0.21	Bernsteinsäure Glutarsäure Adipinsäure Pimelinsäure unbek. (org.)	0.08 0.07 0.02 0.03 Spuren
Polyethylen (LDPE) <sup>[b]</sup>	0.26	0.22	Bernsteinsäure Glutarsäure Adipinsäure Pimelinsäure unbek. (org.)	0.08 0.06 0.02 0.01 Spuren
Polypropylen <sup>[c]</sup> ( $M_w = 250\,000$ )	0.26	0.15	Essigsäure unbek. (org.)	0.01 Spuren
Polymethylmethacrylat ( $M_w = 96\,200$ )	0.26	0.15	Oligomere ( $M_w = 985$ )	0.01
Polyacrylsäure <sup>[d]</sup> ( $M_w = 450\,000$ )	0.25	0.10	Oligomere	0.01
Nylon-6,6 <sup>[d]</sup>	0.26	0.16	Bernsteinsäure Glutarsäure Adipinsäure Essigsäure	0.01 0.01 0.06 Spuren

[a] Standardbedingungen: 275 kPa NO, 690 kPa O<sub>2</sub>, 3170 kPa N<sub>2</sub>; 170 °C; 16 h.

[b] Umsetzung mit 1035 kPa O<sub>2</sub>. [c] Umsetzung mit 480 kPa NO. [d] Reaktion bei 135 °C

Sublimation getrennt werden. Für die meisten Experimente wurden standardisierte Muster aus Polystyrol verwendet, mit Bechern und Verpackungsmaterial aus aufgeschäumtem Polystyrol wurden aber ähnliche Ergebnisse erhalten (Abb. 1).

Die Nitrobenzoësäuren und Benzoesäure werden offenbar auf zwei parallelen, unabhängigen Wegen aus Polystyrol gebildet. Erstere entstehen durch einen Angriff auf das Aren

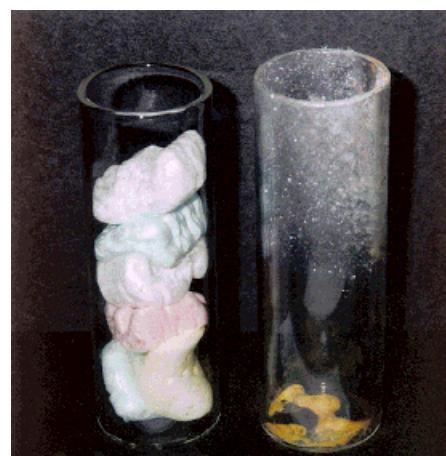


Abb. 1. Verpackungsmaterial aus Polystyrol vor (links) und nach der Reaktion (rechts) unter den Standardbedingungen (170 °C, 16 h; Partialdrücke: 275 kPa NO, 690 kPa O<sub>2</sub>, 3170 kPa N<sub>2</sub>). Das Polymer wurde vollständig umgesetzt, das Produktgemisch hat sich z. T. als Sublimat auf der Gefäßwand niedergeschlagen.

vor der Spaltung der Polymerkette; letztere wird dagegen bei der Oxidation der Polymerkette gebildet. Die Carboxygruppe desaktiviert den Ring gegenüber einer Nitrierung. Benzoesäure reagiert daher nach der Bildung nicht weiter. Diese Erklärung wird durch den Befund gestützt, daß Isopropylbenzol unter den gleichen Reaktionsbedingungen ausschließlich Benzoësäure liefert.

Sowohl Kugelchen aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE, *high density polyethylene, d = 0.962 g cm<sup>-3</sup>*) als auch LDPE-Pulver (LDPE, *low density polyethylene, d = 0.915 g cm<sup>-3</sup>*) lieferten unter Standardreaktionsbedingungen Mischungen kurzkettiger  $\alpha,\omega$ -Disäuren (Pimelinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure) in guten Ausbeuten (73 bzw. 65 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsverbindung), daneben entstanden Kohlenstoffoxide. Malonsäure wurde wegen dessen Zersetzung bei Temperaturen oberhalb von 135 °C nur in Spuren gefunden. Polymerreste waren <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar, massenspektrometrisch wurden Oligomere mit Molekülmassen unterhalb von 350 in Spuren detektiert. Die Entstehung von  $\alpha,\omega$ -Disäuren ist bemerkenswert, weil diese als Monomere bei der Polykondensation zu kommerziell wichtigen Polyamiden und Polyestern dienen.<sup>[8]</sup>

Ausgehend von Adipinsäure wurde unter den Standardreaktionsbedingungen ein Gemisch aus Glutarsäure, Bernsteinsäure und einem Rest nicht umgesetzter Adipinsäure erhalten. Dies läßt sich mechanistisch durch den Verlust von Kohlendioxid aus einem Carboxylradikal und die Oxidation des entstehenden Alkylradikals zur nächstkürzeren Carbonsäure erklären. Die gute Ausbeute an  $\alpha,\omega$ -Disäuren schließt allerdings eine Produktbildung überwiegend durch sukzessive Decarboxylierungen einer langkettigen Carbonsäure aus. Der Hauptteil der  $\alpha,\omega$ -Disäuren entsteht vielmehr durch eine Reißverschluß-Depolymerisation über eine Reihe cyclischer Übergangszustände, die durch Angriff des Carboxylradikals auf die Kette gebildet werden (backbiting mechanism). Dieser Ablauf wurde auch für die Photooxidation von LDPE postuliert, das Produktgemisch ist hier allerdings viel komplexer.<sup>[9]</sup>

Die Reaktion von isotaktischem Polypropylen ( $M_w = 250000$ ) unter den Standardbedingungen führte zu einer komplexen Mischung aus Oligomeren, Polymeren und niedermolekularen organischen Verbindungen. Bei Erhöhung des NO-Partialdrucks auf 480 kPa vereinfachte sich das Produktgemisch zu organischen Verbindungen mit Molekülmassen < 155 (MS), und das Polymer war nicht mehr nachzuweisen; die Produkte waren (anders als das Ausgangsmaterial oder die bei 275 kPa NO gebildeten Produkte) in Aceton vollständig löslich, es handelte sich hierbei um Ketone und Carbonsäuren einschließlich Essigsäure. Auch diese Reaktion verläuft möglicherweise wie die Photooxidation von Polypropylen<sup>[10]</sup> nach einem radikalischen Backbiting-Mechanismus.

Auch Nylon-6,6 wurde unter den Standardreaktionsbedingungen (allerdings bei 135 °C) abgebaut: Es bildete sich eine Mischung aus den  $\alpha,\omega$ -Disäuren Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure. Wurde die Reaktion bei 110 °C durchgeführt, entstanden neben einem unlöslichen, schwarzen Feststoff in Spuren Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniumionen. Diese Verbindungen entstehen offenbar bei der Oxidation der Diaminkomponente von Nylon-6,6, da ähnliche Produkte auch bei der Oxidation von Hexamethylenediamin unter Standardbedingungen erhalten werden.

Polymethylmethacrylat und Polyacrylsäure werden unter den Standardbedingungen oxidiert und zu Oligomeren mit wesentlich geringerer Molekülmasse abgebaut. So wurden aus einer Polymethylmethacrylatprobe ( $M_w = 96200$ ) mit einer Polydispersität von 1.5 (Gelpermeationschromatographie, Chloroform) Produkte mit einer Molekülmasse von 985 und einer Polydispersität von 1.7 gebildet.

Zahlreiche Additions- und Kondensationspolymere können also oxidativ unter relativ milden Bedingungen mit einer Mischung aus Stickoxiden und Sauerstoff abgebaut werden. Insbesondere aus Polystyrol, Polyethylen niedriger und hoher Dichte sowie Polypropylen werden wertvolle niedermolekulare organische Verbindungen in befriedigenden bis guten Ausbeuten gebildet. Das Verfahren eignet sich weniger gut für Kondensationspolymere wie Nylon-6,6, allerdings können diese Polymere in der Regel zu den Ausgangsmonomeren hydrolysiert werden.

## Experimentelles

Die Reaktionen wurden in einem 125 mL-Parr-Druckreaktor mit einem Glaseinsatz durchgeführt. In einem typischen Experiment wurde das Polymer (ca. 0.25 g) in den Glaseinsatz und dieser in den Reaktor gegeben, der dann verschlossen und mit N<sub>2</sub> gespült wurde. Dann wurde der Reaktor mit NO auf 275 kPa, mit N<sub>2</sub> auf 3445 kPa und schließlich mit O<sub>2</sub> auf einen Druck von 4135 kPa gefüllt. Der Reaktor wurde 16 h auf 170 °C erhitzt, dann wurde er abgekühlt und der Druck abgelassen. Das Produktgemisch wurde entnommen und durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Gelpermeationschromatographie analysiert.

Eingegangen am 22. Mai 1998 [Z11891]

**Stichwörter:** Oxidationen • Polymere • Sauerstoff • Stickoxide

- [1] Übersichten: a) C. P. Rader, S. D. Baldwin, D. D. Cornell, G. D. Sadler, R. F. Stockel, *Plastics, Rubber, and Paper Recycling*, American Chemical Society, Washington, **1995**; b) G. D. Andrews, P. M. Subramanian, *Emerging Technologies in Plastics Recycling*, American Chemical Society, Washington, **1992**; c) F. P. La Mantia, *Recycling of Plastic Materials*, ChemTec, Toronto-Scarborough, **1993**; d) R. D. Leaversuch, *Mod. Plast.* **1991**, 68, 40–43; e) R. S. Stein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 835–838.
- [2] W. Kaminskiy, *J. Phys. IV* **1993**, 3, 1543–1552.
- [3] a) W. De Winter in Lit. [1c], S. 1–15; b) Lit. [1d].
- [4] G. Mackey in Lit. [1a], S. 161–169.
- [5] M. W. Meszaros in Lit. [1a], S. 170–182.
- [6] V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 848–852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 806–810.
- [7] C. P. Rader, R. F. Stockel in Lit. [1a], S. 2–10.
- [8] Übersicht: H. R. Kricheldorf, *Handbook of Polymer Synthesis, Part A*, Marcel Dekker, New York, **1992**, Kap. 11, 14.
- [9] S. Karlsson, M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, *Macromolecules* **1997**, 30, 7721–7728.
- [10] S. Girois, L. Audouin, P. Delprat, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 51, 133–141.