

Kurzzusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden perfluorierte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C₂ bis C₈ und PFOS in Wasser bei 172 nm (VUV-Bereich) photolytisch behandelt. Dabei wurden die Abbaugeschwindigkeit sowie der –mechanismus anhand von ¹⁹F-NMR Spektroskopie untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass mit zunehmender Kettenlänge innerhalb des gleichen Zeitraums die Zersetzung steigt. Die PFOA konnte zu 100 % abgebaut werden im Vergleich zu der PFPA, welche nach der Photolyse zu 70 % unverändert war. TFA und PFOS haben eine Sonderposition aufgrund ihrer Struktur und folgen nicht dem allgemeinen Abbaumechanismus. Sie konnten zu einem geringen Prozentteil abgebaut werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Arylacetate sowie poly- und perfluorierte Carboxylate in Gegenwart von verschiedenen Photokatalysatoren bei 300 nm (UV-Bereich) photolytisch behandelt. Einzig der Einsatz von Phthalimiden als Photosensibilisator erwies sich als erfolgreich. Bei den Reaktionen mit Rhodamin-6G, Methyleneblau und Riboflavintetraacetat konnten die Substrate unverändert reisoliert werden. Dies ist auf die unterschiedlichen Redoxpotentiale der Photokatalysatoren zurückzuführen. Für den Reaktionsablauf konnten zwei Reaktionspfade je nach Substrat nachgewiesen werden: zum einen die stöchiometrische, decarboxylative Addition und zum anderen katalytische Decarboxylierung (s. Abbildung 1).^[179]

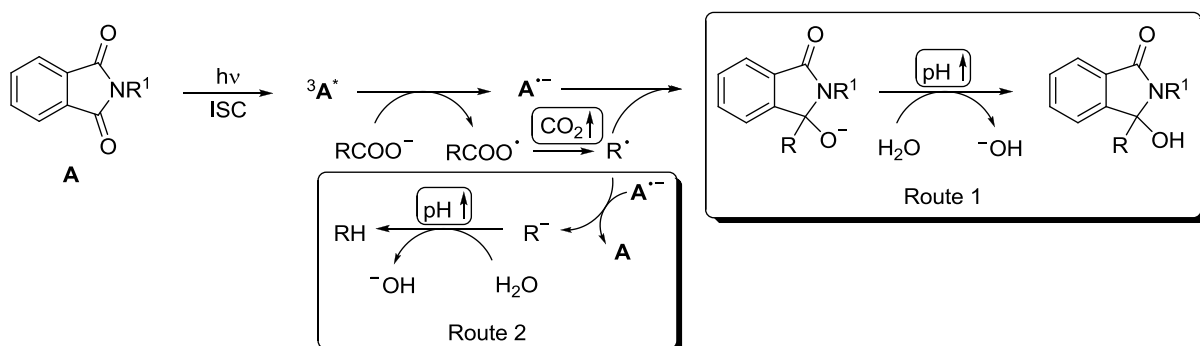
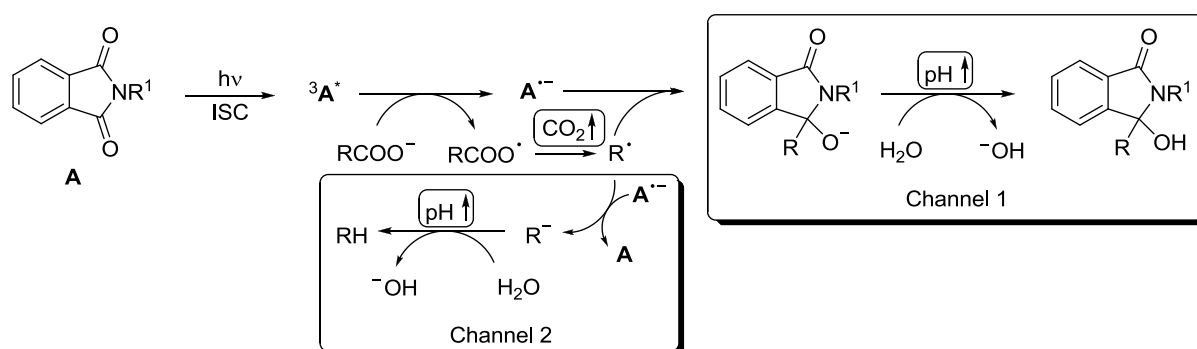


Abbildung 1: Photochemische, Phthalimid-induzierte Addition/Reduktion (Route 1) und Decarboxylierung (Route 2)

Abstract

In the first part of this thesis perfluorinated carboxylic acids with chain lengths of C₂ to C₈ and PFOS were photolyzed at 172 nm (VUV range) in water. The degradation rate as well as the degradation mechanism was examined, based on ¹⁹F-NMR spectroscopy. It was found, that with increasing chain length the decomposition rate increases within the same time period. The PFOA could be reduced to 100 % in comparison to PFPA, which was still present to 70 % after photolysis. TFA and PFOS are special because of their structure no CF₂ group in TFA and no carboxylic group in PFOS and do not follow the general degradation mechanism. They are decomposed only to a small percent.

In the second part of the thesis arylacetates as well as poly- or perfluorinated carboxylates were irradiated at 300 nm (UV range) in the presence of phthalimides, methylene blue, riboflavin tetraacetate and rhodamine 6G. Only the photolyses with phthalimides were successful. In the other cases the substrate could be reisolated unchanged. This is due to the redox potential of the photocatalysts. For the reaction process two pathways could be established, depending on the substrate; on the one hand the stoichiometric addition/reduction (channel 1) and on the other hand the phthalimide-induced photodecarboxylation (channel 2) (see Scheme 1).^[179]



Scheme 1: Photoinduced phthalimid-induced decarboxylation (channel 2) and competing addition/reduction (channel 1)