

I. Einleitung

1. Allgemeines

In dieser Arbeit wurden zwei Grenzfälle der Adsorption an feste Phasen erforscht. Sie ist daher in zwei Teile gegliedert, die auf den ersten Blick wenig Gemeinsamkeiten aufweisen: zum einen geht es um die Adsorption aus organischer Lösung an einen Feststoff, und zum anderen um die Adsorption von Aromastoffen aus wässriger Lösung an Polystyren-Harze. Beim Lesen wird man feststellen, dass die Prinzipien der Adsorption trotz der unterschiedlichen Ansätze in beiden Fällen die gleichen sind. Alle Moleküle, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Adsorption eingesetzt wurden, haben eine ähnliche Molmasse und sind aufgrund einer geringen Zahl von Funktionalitäten mittelpolar. Darüber hinaus haben alle durchgeführten Arbeiten dasselbe Ziel: die selektive Adsorption des Zielmoleküls.

Es gibt viele Wege, um eine selektive Adsorption zu erreichen. Zwei davon werden in dieser Arbeit beschritten. Dabei sind Intention und Hintergrund der beiden Teile grundverschieden. Im einen Fall sollte das Ergebnis der Arbeit zur technischen Anwendung gelangen, im anderen Fall sollten grundlegende Forschungen zu einer Idee gemacht werden, die als vielversprechend für zukünftige Anwendungen erschien.

1.1. Das Prinzip der Adsorption

Bei der Adsorption im üblichen Sprachgebrauch handelt es sich um einen physikalischen Prozess, welcher ausschließlich auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen basiert. Exakter wäre hier die Bezeichnung Physisorption.¹ Als stärkste Wechselwirkung tritt dabei die anziehende oder abstoßende Kraft zwischen zwei geladenen Molekülen auf. Weitere Wechselwirkungen sind diejenigen zwischen Ladung und Dipol, Dipol-Dipol, Dipol-induzierter Dipol. Als schwächste, aber immer vorhandene Wechselwirkung treten schließlich auch Dispersionswechselwirkungen (London-Kräfte) auf. Spezielle Wechselwirkungen mit großem Einfluß auf die Adsorption sind Wasserstoffbrückenbindungen, Charge-Transfer- sowie Elektronen-Donor-Akzeptorkomplexe.

Trotz der Vielzahl an unterschiedlichen Wechselwirkungen ist eine Modellierung der Adsorption aus der Gasphase möglich. Bei der Adsorption aus der flüssigen Phase ist ein System aus Komponenten und deren Wechselwirkungen zu berücksichtigen, welche teilweise von einander abhängig sind (s. Abb. I-1). Daher entzieht sich dieses System einer *ab initio*-Modellierung. Denkbar wäre allerdings eine semiempirische Modellierung mit qualitativer Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (QSAR).

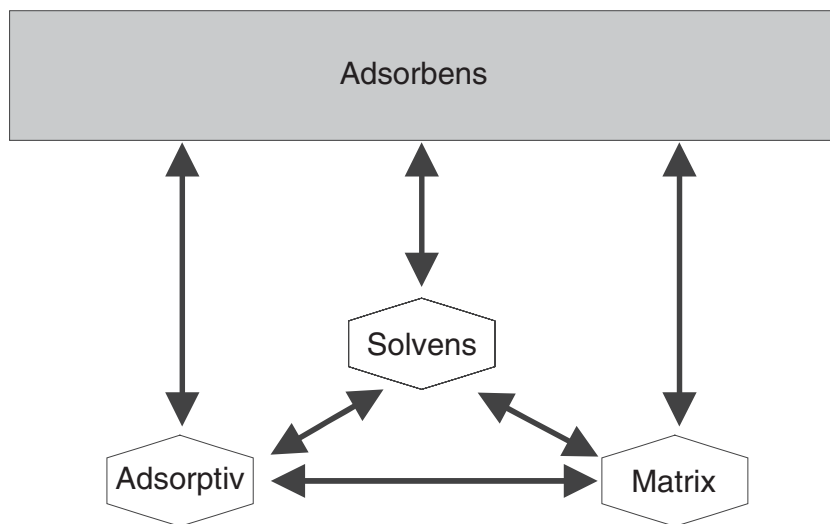


Abb. I-1 Wechselwirkungen bei der Adsorption aus flüssiger Phase

Bei einem Adsorbens handelt es sich um einen Feststoff, auf dem das Adsorptiv adsorbiert. Anschließend spricht man von einem Adsorbat. Als Matrixmoleküle sind in Abb. I-1 alle anderen gelösten Stoffe gemeint, welche bei der selektiven Adsorption nicht adsorbieren sollen.

Eine selektive Adsorption lässt sich prinzipiell auf zwei Wegen erreichen, wobei durchaus eine Mischung der beiden Wege zur Erhöhung der Selektivität möglich ist. Zum einen können Moleküle mit einer funktionellen Gruppe über eine chemische Reaktion kovalent an ein Adsorbens gebunden werden. Man spricht dabei von einer Chemisorption. Dabei muss die Reaktion ausschließlich mit dem Zielmolekül erfolgen oder die Reaktion von Adsorbens mit anderen gelösten Stoffen deutlich benachteiligt sein.

Die zweite Möglichkeit besteht in einer selektiven Adsorption aufgrund physikalischer Wechselwirkungen, der Physisorption. Da die physikalischen

Wechselwirkungen deutlich schwächer und unspezifischer als die chemische Bindung sind, muss hier durch geschickte Kombination mehrerer Wechselwirkungen die nötige Selektivität erreicht werden. Der aussichtsreichste Ansatz dazu ist die Synthese molekular geprägter Polymere.

Die deutlich stärker Chemisorption hat zum Nachteil, dass auch chemisch desorbiert werden muss. Das Produkt liegt dann meist mit einem weiteren Reagenz in Lösung vor, während bei der Physisorption gerade von flüchtigen Verbindungen auch eine Erwärmung des Adsorbens zur Desorption ausreicht. Nach Kondensation erhält man beispielsweise den Aromastoff als Reinprodukt.

1.2. Selektive Adsorption

Für das Ziel dieser Arbeit, die selektive Adsorption, sind bisher kaum Adsorbentien bekannt. Eine Ausnahme bildet die Adsorption mit Zeolithen. Zeolithe sind hochporöse, kristalline Alumosilikate. Das Kristallgitter der Zeolithe baut sich aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern auf, die über Sauerstoff-Brücken verknüpft sind. Dabei entsteht eine räumliche Anordnung gleichgebauter Hohlräume, welche über einheitliche Porenöffnungen bzw. Kanäle zugänglich sind. Daher kann zum einem über den Molekularsiebeffekt aufgrund der Porengröße zwischen den passenden Molekülen mit kleinem Raumbedarf und den größeren Molekülen getrennt werden. Zum anderen kann aufgrund der unterschiedlichen Polarität sowohl zwischen einzelnen Aromastoffen als auch zwischen verschiedenen Zeolithen eine gute Trennung erzielt werden.² Leider kristallisieren Zeolithe in relativ kleinen Partikeln bzw. die großen Partikel sind sehr spröde. Das pulvrige Adsorbens ist daher schwer filtrierbar und sorgt in Adsorptionskolonnen für einen hohen Druckabfall. Daher gibt es Zeolithgranulate mit einem Binder. Da als Binder amorphe Alumosilikate eingesetzt werden, haben diese Zeolithe wieder gänzlich andere Adsorptionseigenschaften. Das Granulat besteht nun aus amorphen und kristallinen Strukturen. Für eine selektive Adsorption in Niederdruckadsorptionssäulen sind diese Materialien nur bedingt einsetzbar.

Die Intention dieser Arbeit war daher, kommerziellen Adsorbentien durch Einführung geeigneter funktioneller Gruppen die gewünschte Selektivität zu verleihen. Dabei sollte sowohl der Weg über die Chemisorption als auch über die Physisorption beschritten werden. Gesucht wird nach einem Satz von allgemeinen

Regeln, nach denen ohne empirische Versuche ein geeignetes Adsorbens für ein vorhandenes Trennproblem ermittelt und synthetisiert werden kann.

2. Adsorption von 3-Methylcatechol aus organischen Lösungen

Ein synthetisch interessantes Zwischenprodukt in der chemisch-pharmazeutischen Produktion sind Catecholderivate mit Substituenten am aromatischen Ring. Ein einfaches Synthon für diese Gruppe von physiologisch wichtigen Molekülen ist 3-Methylcatechol. Da die organische Synthese umständlich ist, sucht man nach Möglichkeiten der Synthese mit Biokatalysatoren.^{3,4} Allerdings sind sowohl Edukt als auch Produkt für Mikroorganismen toxisch. Dabei beruht die Toxizität in vielen Fällen auf der Hydrophobie dieser Produkte ($\log P$ ca. 2,5). Diese ist vergleichbar mit derjenigen der Zellmembran. Die resultierende Akkumulation in der lebensnotwendigen Zellmembran zerstört deren Integrität. Seit der Entdeckung eines toluentoleranten *Pseudomonas putida* Stammes durch Inoue und Horikoshi⁵ gibt es Bestrebungen diese Lösungsmitteltoleranz zu verbessern und auf andere Stämme zu übertragen. Mit der Aufklärung des Mechanismus' der Lösungsmittelrestistenz und der Bestimmung der Nucleotidsequenz der verantwortlichen Gene⁶ rückt die Anwendung für die biotechnologische Produktion in greifbare Nähe. In einem Pilotprojekt mittels Zweiphasenreaktor soll *Pseudomonas putida* S12⁷ zur Produktion von 3-Methylcatechol aus Toluol eingesetzt werden. Durch den Einsatz von zwei Phasen – wässrig mit den Bakterien für die Transformation und organisch mit besserer Löslichkeit für Edukte und Produkte – kann die Produktion in einem Bioreaktor betrieben werden. Mit Octan ($\log P = 4,6$) als organische Phase wurde das System erfolgreich zur biotechnologischen Produktion von hydrophoben Substanzen ($\log P > 3,5$) eingesetzt.⁸ Durch die Lösungsmittelrestistenz der Bakterien ist es nun möglich, dasselbe mit mittelpolaren Verbindungen ($\log P$ ca. 2,5) durchzuführen.

2.1. Problemstellung Teil 1

In einem kontinuierlichen Bioprozess werden die beiden Phasen außerhalb des Reaktors getrennt und das Produkt aus der organischen Phase gewonnen. Für die organische Phase wurde 1-Octanol verwendet. 1-Octanol weist, verglichen mit den anderen mittelpolaren Lösungsmitteln, die geringsten Gefährdung für die Gesundheit des Menschen auf, ist relativ viskos und besitzt einen geringeren

Dampfdruck. Die Wahl eines Lösungsmittels aufgrund der sicherheitstechnischen Aspekte in der Produktion hatte den Nachteil, dass die Abtrennung des Produktes durch Destillation unökonomisch war. Daher sollte das Produkt mittels Adsorptionskolonnen aus dem Prozess gewonnen werden. Durch systematische Screenings sollte ein Adsorbens identifiziert werden, welches spezifisch 3-Methylcatechol aus 1-Octanol von den anderen gelösten Stoffen, hauptsächlich Toluol, abtrennt.

3. Adsorption von Aromastoffen an Biomimetika des olfaktorischen Rezeptors

Aromastoffe sind ein unentbehrlicher Bestandteil von Lebensmitteln. Die gustatorischen und olfaktorischen Wahrnehmungen beim Verzehr eines Lebensmittels werden durch die Aromastoffe geprägt. Der von Natur aus vorhandene Gehalt an Aromastoffen nimmt bei der technischen Verarbeitung, Transport und Lagerung von Lebensmitteln ab. Um die Erwartungshaltung des Verbrauchers bezüglich Geschmack und Geruch nicht zu enttäuschen, muss gegebenenfalls der Verlust an Aroma durch Aromastoffzusatz wieder ausgeglichen werden. In einigen Produkten, zum Beispiel Kaugummi oder Brausepulver, wird das Aroma ausschließlich durch zugesetzte Aromastoffe bestimmt.⁹

Bei den Aromastoffen oder Aromen handelt es sich um kleine, flüchtige Verbindungen, welche einen Geruchs- und teilweise auch einen Geschmackseindruck hervorrufen. Dafür müssen die Stoffe bestimmte molekulare Voraussetzungen erfüllen, wie z.B. hoher Dampfdruck, gute Lipidlöslichkeit, Oberflächenaktivität, niedrige Polarität und Wasserlöslichkeit. In Anlehnung an die Historie der Aromen unterscheidet man natürliche, naturidentische und künstliche Aromastoffe sowie Aromastoffgemische, dazu zählen Aromaextrakte, Reaktionsaromen und Raucharomen. Zur Zeit gibt es etwa 600 natürliche und etwa 4200 naturidentische Aromastoffe für die Nahrungsmittel- und pharmazeutische Produktion.¹⁰ Dabei ist die Klassifizierung eines Aromastoffes entscheidend für dessen Marktpreis. Natürliche Aromastoffe dürfen ausschließlich oder nahezu ausschließlich durch geeignete physikalische oder enzymatische bzw. mikrobiologische Verfahren oder herkömmliche

Lebensmittelzubereitungsverfahren (einschließlich Trocknen, Rösten und Fermentierung) aus dem Lebensmittel oder Aromaträger isoliert worden sein.¹¹ Das limitiert die mögliche Jahresproduktion und treibt den Preis in die Höhe. Werden natürliche Aromastoffe durch chemische Synthese oder durch Isolierung mit chemischen Verfahren gewonnen, dann dürfen sie lediglich als naturidentische Aromastoffe bezeichnet werden. Dies hat einen teilweise recht deutlichen Preisabschlag gegenüber den natürlichen Aromastoffen zur Folge. Mit künstlichen Aromastoffen werden auf dem Markt die geringsten Gewinnspannen erzielt. Dabei handelt es sich um synthetische Verbindungen, wie das Ethylvanillin (Ersatz für Vanillin), welche wie Aromastoffe wirken, aber keinen pflanzlichen oder tierischen Ursprung haben und auch nicht bei einem herkömmlichen Lebensmittelzubereitungsverfahren entstehen.

3.1. Problemstellung Teil 2

Traditionell erfolgt die industrielle Gewinnung von natürlichen Aromastoffen und Aromen aus Naturprodukten, und zwar durch Zerkleinern, Auspressen, Extrahieren und/oder Destillieren von pflanzlichen oder tierischem Material. Die Ausbeuten liegen selten über 1%. Der Verbrauch an Ausgangsmaterial ist demnach extrem hoch, gerade bei Aromen mit Produktion in Kilogrammmaßstab. Man geht zudem davon aus, dass nur beim Ablauf der aromabildenden Stoffwechselprozesse die für das entstehende Aroma verantwortlichen Zwischen- und Endprodukte in optimaler Zusammensetzung synthetisiert werden. Aus diesen Gründen versuchen die Forschungs- und Entwicklungsabteilungen der Aromenfirmen seit den achtziger Jahren, die alten Produktionsprozesse durch Methoden der Biotechnologie zu ersetzen. Dazu muss zunächst ein Mikroorganismus gefunden werden, welcher mittels einfacher C- und/oder N-Quellen (*De novo* Synthese) oder durch Biotransformation aus geeigneten Vorläufern (Precursoren) die gewünschten Aromen synthetisiert. Gegebenenfalls reicht es dann, das entsprechende Enzym zu isolieren. Andernfalls wird die Kultivierung und Fütterung des Organismus optimiert. Die anschließende Produktion erfolgt im Bioreaktor, z. B. im Batch-Verfahren. Nach einer Anpassungsphase vermehren sich die Organismen und bilden die gewünschten Produkte. In der Regel wird das exponentielle Wachstum durch Substratmangel oder durch gebildete toxische Substanzen gehemmt. Die Kultur gerät in eine

