

BOŻENA N. KOLARZ^{*)}, IZABELA OWSIK

Politechnika Wroclawska

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Rola kopolimerów o strukturze porowatej jako nośników układów katalitycznych

Artykuł dedykowany Profesorowi Edgarowi Bortlowi z okazji Jego Jubileuszu.

THE ROLE OF POROUS STRUCTURE COPOLYMERS AS CATALYTIC SYSTEMS CARRIERS

Summary — The possibilities of using of crosslinked vinyl copolymers as the carriers of heterogenic catalysts (systems showing properties as of homogenic catalysts and the same time being easy to separate from the post-reaction mixture) have been generally characterized. Special attention had been paid to polystyrene-sulfo-cation exchangers (styrene/divinylbenzene copolymers) (Table 1), used in various types of chemical reactions, as well as to interfacial catalysts (Table 2) and, specially, to enzyme-like catalysts. From the last group, the catalysts containing coordinated metal ion, catalyzing the oxidation reactions, were discussed in details. The results of own investigations concerning the effect of the structure of enzyme-like catalysts, containing guanidine and carboxyl groups [coordinating Cu(II) ions] on the course of oxidation during model reaction of hydroquinone oxidation to *p*-benzoquinone (Figs. 1 and 2, Tables 3—5) were presented. In new directions of investigations in this field, the research works on molecularly imprinted polymers (MIP) seem to distinguish.

Key words: polymeric carriers of catalysts, heterogenic catalysts, enzyme-like catalysts, oxidation reaction catalyzing.

KOPOLIMERY JAKO NOŚNIKI UKŁADÓW KATALITYCZNYCH

Kopolimery styren/diwinylobenzen (St/DVB) oraz inne usieciowane kopolimery winylowe (np. zawierające mery akrylonitrylu), dzięki dużej odporności termicznej i chemicznej oraz możliwości regulowania struktury nadcząsteczkowej, stały się pożądanym tworzywem do wbudowywania układów katalitycznych. Stanowią one doskonale nośniki heterogenicznych katalizatorów, ponieważ wykorzystując dużą wytrzymałość polimeru wprowadza się ligandy w wyniku reakcji chemicznej, przebiegającej na rozwinętej powierzchni kopolimeru. Ligandy te oddalają układ katalityczny od powierzchni katalizatora, oddziałują z rozpuszczalnikiem, w którym prowadzi się katalizę i stanowią mikrośrodowisko reakcji. Z ich udziałem następuje np. immo-

bilizowanie układów biologicznie czynnych, w tym enzymów lub jonów metali. Ruchliwość i dostępność ligandów sprawiają, że układy takie wykazują cechy katalizatorów homogenicznych, są łatwe do oddzielenia w procesach periodycznych i znajdują zastosowanie w procesach ciągłych. Nazwano je katalizatorami heterogenizowanymi [1]. Wprowadzane grupy funkcyjne i ligandy powinny być bardzo trwałe i nie ulegać zużyciu.

Jako nośniki układów katalitycznych stosuje się głównie kopolimery St/DVB o małym stopniu usieciowania (2% DVB), o strukturze ekspandowanego żelu lub porowatej, otrzymywane metodą polimeryzacji suspensyjnej [2—4]. Struktury takie ułatwiają reakcje z udziałem kopolimerów, ponieważ zmniejszają opory dyfuzyjne w znacznie większym stopniu niż kopolimery żelowe.

Usieciowane kopolimery suspensyjne służące do produkcji jonitów były otrzymywane już od lat czterdziestych ubiegłego stulecia [5]. Dynamiczny rozwój tej technologii nastąpił w latach pięćdziesiątych i sześćdzie-

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję.

siątych, po opracowaniu metody wytwarzania porowatych kopolimerów, polegającej na modyfikowaniu struktury różnymi środkami obojętnymi typu SOL i NON-SOL [2]. Do tych badań włączył się prof. Edgar Bortel, który jako pierwszy opracował i szczegółowo scharakteryzował kopolimery St/DVB polimeryzowane w obecności alkoholu decylowego [6], a następnie otrzymywane z nich kationity [7] i anionity [8]. Duży wkład w poznanie procesu sieciowania oraz struktury usieciowanych polimerów wnieśli badacze czescy [9, 10]. Syntezy i właściwości porowatych kopolimerów dotyczą również nasze prace rozpoczęte w latach sześćdziesiątych [11—15].

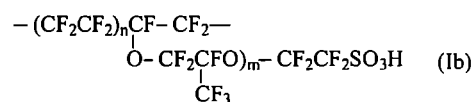
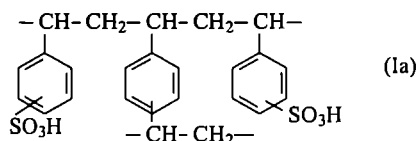
Kopolimery o strukturze porowatej używane jako nośniki układów katalitycznych to przede wszystkim kopolimery St/DVB zawierające 10—20% DVB o różnym zakresie wymiarów porów umożliwiającym skoordynowanie tych wymiarów z wymiarami substratów. Według [2] w porowatych kopolimerach pomiędzy mikro- i makrosferami należy wyróżnić mikropory (5—15 nm), pory przejściowe (20—50 nm) i makropory (> 50 nm). Wymiary te reguluje się rodzajem i ilością dodawanych do mieszaniny monomerów obojętnych rozpuszczalników, którymi rozcieńcza się monomery podczas polimeryzacji suspensyjnej.

KATALIZATORY TYPU KATIONITÓW POLISTYRENOSULFONOWYCH

Kationity silnie kwasowe otrzymuje się w wyniku sulfonowania kopolimerów [5]. Firmy handlowe oferują wiele gatunków kationitów, różniących się porowatością, rozkładem wymiarów porów oraz, w mniejszym stopniu, stężeniem grup kwasowych, które powinno wynosić ok. 4,5—5 mmol/g suchego jonitu. W procesach dynamicznych i przemysłowych bardziej użytecznym parametrem jest stężenie grup wyrażane w mmol/cm³, uwzględniające pęcznienie jonitu. Stężenie wewnętrzne jonów wodorowych maleje ze wzrostem pęcznienia i dlatego do katalizy kwasowej zaleca się kationity o dużym stopniu usieciowania, w których

stężenie jonów wodorowych w roztworze wewnętrznym wynosi właśnie kilka mmol/cm³ [5]. Najczęściej stosowane są Amberlysty porowate 15, 16, 35 i 36 i żelowa 19 (tabela 1).

Zalety kationitów polistyrenosulfonowych [wzór (1a)] to odporność termiczna (do temp. 130°C) oraz możliwość wielokrotnego użycia. Jeszcze większą odpornością, sięgającą temp. 200°C, charakteryzuje się polimer perfluorowany znany jako „Nafion” [wzór (1b)].

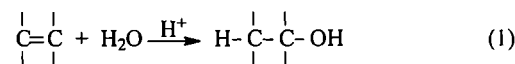


n, m = 5—12

Silnie kwasowe kationity sulfonowe katalizują wiele reakcji, zastępując z powodzeniem kwas *p*-toluenosulfonowy. Największą korzyścią wynikającą z ich stosowania jest łatwość oddzielania czystych produktów reakcji. Niektóre technologie katalizowane kwasowymi katalizatorami udaje się realizować dynamicznie, w reaktorach cyrkulacyjnych.

Kationity sulfonowe katalizują m.in. takie reakcje chemiczne, jak [16, 17]:

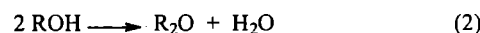
— Hydratacja olefin [równanie (1)]



W wyniku elektrofilowej addycji H₃O⁺ do wiązania nienasyconego tworzy się karbokation, którego stabilność zwiększa się z liczbą podstawników przy atomie węgla. Reaktywność wyjściowych olefin zmniejsza się więc w szeregu izobuten > 2-buten > 1-buten > propen > eten. Największe znaczenie przemysłowe spośród produktów powstających w reakcji (1) ma *tert*-butanol służący jako główny dodatek do benzyn silnikowych, zwiększający liczbę oktanową.

— Dehydratacja alkoholi

Metanol i inne alifatyczne alkohole pierwszorzędowe ulegają dehydratacji do eterów [równanie (2)], natomiast alkohole o wyższej rzędowości — głównie do olefin.



— Przyłączanie alkoholi do olefin

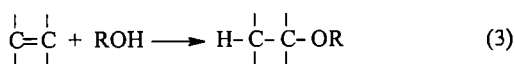
Przyłączanie to, przebiegające w homogenicznej mieszaninie, jest reakcją elektrofilową, prowadzącą do powstawania eterów [równanie (3)]. Zastosowanie przemysłowe znalazła synteza eteru metylowo-*tert*-butylowego, służącego jako dodatek do paliw oraz jako rozpuszczalnik.

T a b e l a 1. Charakterystyka porowatych kationitów polistyrenowych — „Amberlyst” firmy Rohm and Haas Co.

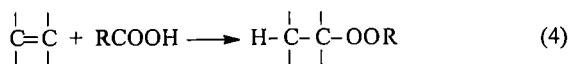
T a b l e 1. Characteristics of the porous polystyrene cation exchangers — „Amberlysts” by Rohm and Haas Co.

Typ katalizatora „Amberlyst”	Struktura	Zawartość DVB %	Zawartość wody %	Z _c ⁾ mmol/g	S ⁾ m ² /g	Średnica porów nm
19	żelowa	8	50—55	4,4	—	—
15	porowata	—	53	4,9	45	25
16	porowata	12	55—60	5,0	35	20
35	porowata	20	54—58	4,2	44	30
36	porowata	12	55—59	5,5	35	13

⁾ Z_c — zdolność wymienna kationitu, S — powierzchnia właściwa.

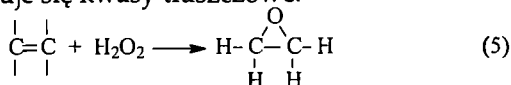


— Przyłączenie kwasów karboksylowych do olefin
W wyniku tego przyłączenia otrzymuje się różne estry [równanie (4)].



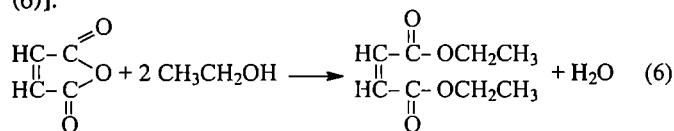
— Synteza epoksydów na drodze utleniania olefin lub innych związków o wiązaniu podwójnym

Utlenianie zachodzi tu z udziałem nadtlenu wodoru [równanie (5)]; np. w skali przemysłowej w ten sposób epoksyduje się kwasy tłuszczowe.

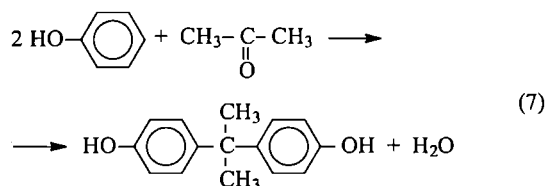


— Estryfikacja

W procesach przemysłowych tą drogą otrzymuje się akrylany, metakrylany, maleiniany i ftalany, które służą jako plastyfikatory. Synteza maleinianu dialkilowego jest reakcją dwustopniową. Monoester otrzymuje się w egzotermicznej reakcji autokatalitycznej, a powstawanie diestru wymaga katalizatora kwasowego [równanie (6)].



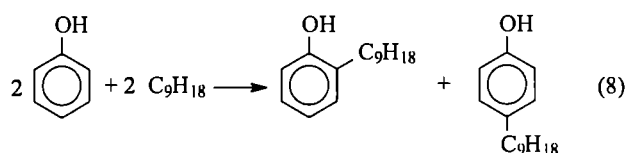
— Kondensacja



Przykładem tego rodzaju kondensacji jest wytwarzanie bisfenolu A katalizowane kationem żelowym (4% mas. DVB) [równanie (7)]. Technologia taka została uruchomiona w Zakładach Chemicznych Blachownia w Kędzierzynie-Koźlu w roku 1978 pod kierunkiem prof. Grzywy, jako pierwsza tego typu instalacja w Europie [16]. Polska technologia bisfenolu A była przez wiele lat doskonała i wielokrotnie eksportowana. Istnieje potencjalna możliwość wykorzystania jonitów również w przemysłowych procesach otrzymywania fenolu metodą kumenową, w której otrzymuje się aceton i fenol reagujący do bisfenolu. W tym przypadku korzystne jest stosowanie promotora reakcji — jonów merkaptanowych — realizowane na drodze zobojętniania jonów wodorowych kationitu cysteaminą [16]. Proces ten nie został jednak jeszcze sprawdzony przemysłowo i nadal stosuje się jako katalizatory tańsze kwasy mineralne.

— Alkilowanie fenolu

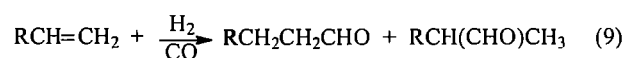
Reakcja fenolu z olefinami, np. z trimerem propyleny, prowadzi do alkilowych pochodnych fenolu [równanie (8)]. Była to pierwsza technologia z zastosowa-



niem kationitów w skali przemysłowej uruchomiona w Polsce (Zakłady Chemiczne Blachownia, 1974 r.). Dwadzieścia lat później uruchomiono produkcję dodecylofenolu, a w mniejszej skali produkowany jest również kumylofenol [16]. W procesach alkilowania korzystniejsze jest stosowanie kationitów porowatych, a nie żelowych.

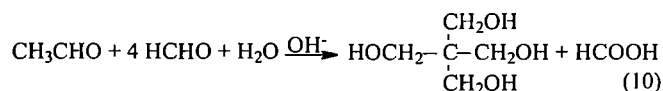
— Formylowanie

Wprowadzanie grupy aldehydowej jest ważną reakcją służącą do syntezy zawierających grupy funkcyjne polimerów [równanie (9)].



KATALIZATORY TYPU SILNIE ZASADOWYCH ANIONITÓW

Silnie zasadowe anionity, zawierające z reguły czwartorzędowe grupy amoniowe, mają ograniczone zastosowanie jako katalizatory, ponieważ grupy te często ulegają rozkładowi już w temp. 45°C. Anionity takie stosowano do katalizowania reakcji kondensacji aldehydów octowego i mrówkowego z utworzeniem pentaerytrytu i kwasu mrówkowego, który zostaje pochłonięty przez anionit [równanie (10)]. Dobranie warunków

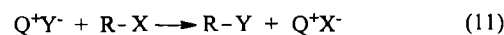


tej reakcji w skali ćwierćtechnicznej było przedmiotem pracy [17]. Ta metoda kondensacji została wprowadzona na skalę przemysłową.

KATALIZATORY MIĘDZYFAZOWE

Katalizę przeniesienia międzyfazowego czyli tzw. międzyfazową (PTC — *phase transfer catalysis*), polegającą na wymianie nukleofilowego związku z fazy wodnej z substratem znajdującym się w fazie organicznej, prowadzi się z udziałem modyfikowanych anionitów zawierających ligandy zakończone hydrofilową grupą amoniową z hydrofobowymi podstawnikami.

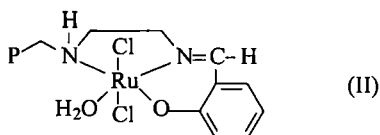
Proces PTC [równanie (11)] [18] polega na przeniesieniu anionu (Y⁻) z fazy wodnej do fazy organicznej za



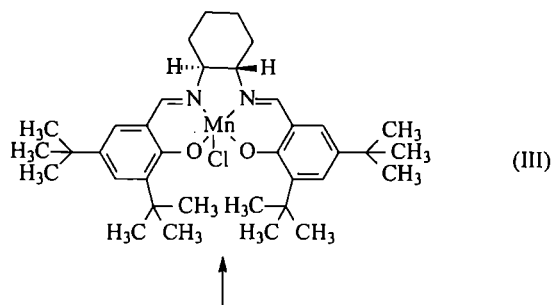
pomocą katalizatora i nukleofilowej wymianie pomiędzy substratem (RX) i przenoszonym nukleofilem (Y⁻) z utworzeniem produktu reakcji (RY).

„enzymopodobnego” (*enzyme like*) zarówno pod względem budowy centrum aktywnego jak i aktywności katalitycznej. Najwięcej prac dotyczy stworzenia enzymopodobnego katalizatora z aktywnymi centrami miedziowymi podobnymi jak w enzymach naturalnych: tyrozy nazie, peroksydazie, lakkazie lub oksydazie galaktozy. Aktywne centra miedziowe w naturalnych enzymach są odpowiedzialne za produkcję ditlenu i jego transport. Enzymopodobne katalizatory również muszą spełniać tę rolę.

Enzymopodobne katalizatory używane do utleniania mogą zawierać zamiast jonów miedzi jony innych metali przejściowych, np. Co(II), Ru(VIII) [wzór (II)], Mo(VI),



Mn(IV) [21]. Jony Mn(IV) mogą być koordynowane przez zasady Schiffa (powstające w reakcji diaminy z aldehydem salicylowym) z objętościowymi podstawnikami *tert*-butylowymi w położeniu 3 i 5, co usztywnia kompleks [wzór (III)]. Jako układy chiralne pozwalają

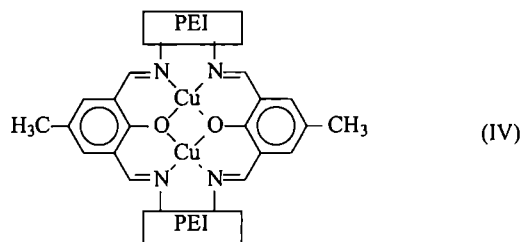


one na uzyskiwanie nie tylko dużej wydajności, ale także określonej formy enancjomeru. Takie kompleksy, przyłączane do usieciowanych kopolimerów, katalizują reakcje utleniania nadtlencami w środowisku bezwodnym. Nazywa się je heterogenizowanymi katalizatorami, ponieważ są nierozpuszczalne w środowisku reakcji, ale wytworzone centra aktywne są przenikalne i dostępne dla substratu oraz łatwo je oddzielić od produktów reakcji.

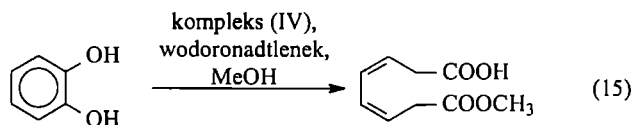
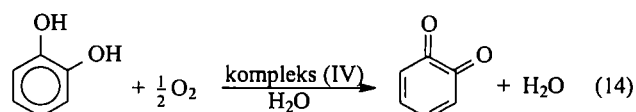
Na kinetykę reakcji utleniania wpływa wiele czynników zależnych od budowy i struktury nośników, struktury kompleksów oraz parametrów prowadzenia reakcji.

Szczegółowe omówienie grupy katalizatorów immobilizowanych na nośnikach i służących do utleniania związków organicznych można znaleźć w pracy przeglądowej [22]. Poniżej zostaną podane przykłady zastosowań katalizatorów z podkreśleniem roli różnych czynników wpływających na mechanizm reakcji utleniania.

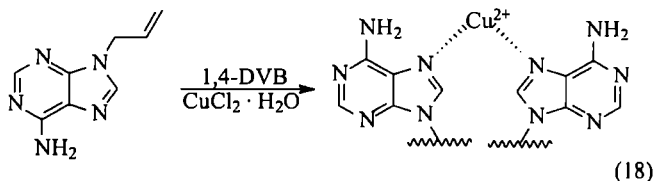
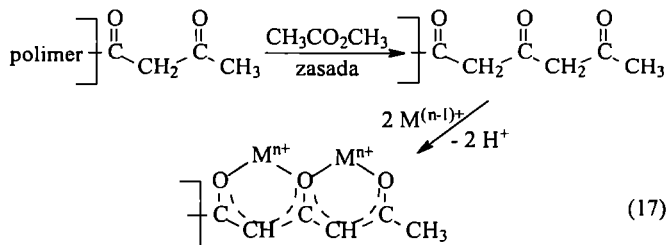
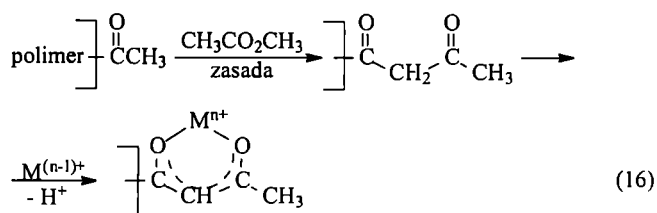
Wpływ środowiska reakcji i rodzaju utleniacza opisuje publikacja [23]. Międzycząsteczkowy bikompleks



Cu(II) z poliiminą, powstały w reakcji z aldehydem salicylowym [wzór (IV)], katalizuje utlenianie pirokatechiny do chinonu w środowisku wodnym z udziałem tlenu [równanie (14)], natomiast w środowisku benzenu i z udziałem wodoronadtlenku — do metylowego estru kwasu *cis*-mukonowego [równanie (15)].



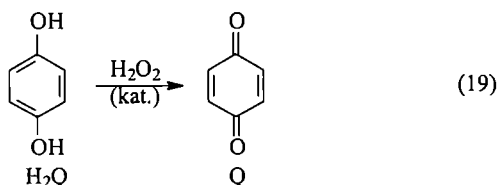
W 1995 roku ukazała się praca [24] przedstawiająca wyniki badań nad kinetyką utleniania 3,5-di-*tert*-butylopirokatechiny (DTBC) za pomocą tlenu w obecności katalizatorów heterogenizowanych. Nośnik otrzymany w reakcji acetofenonu i *p*-diacylobenzenu po modyfikacji składał się ze sztywnych łańcuchów polifenylowych a na jego zewnętrznej powierzchni znajdowały się ligandy β -diketonowe lub β -triketonowe, skompleksowane jonami Cu(II). Ligandy β -diketonowe tworzyły kompleksy monometaliczne [równanie (16)], natomiast β -tri-



-ketonowe — bimetaliczne [równanie (17)]. Na centrach monometalicznych głównym produktem reakcji był 3,5-di-*tert*-1,2-butylo-benzochinon, a w obecności katalizatorów bimetalicznych otrzymano znaczne ilości (ok. 39%) produktu otwarcia pierścienia fenylogo; gdy zostały skoordynowane dwa atomy Cu(II) w kompleksie bimetalicznym, nastąpiło przeniesienie dwóch elektronów, co spowodowało rozerwanie tego pierścienia w DTBC. Rozerwanie pierścienia fenylogo można więc uzyskać wykorzystując powstawanie kompleksów bimolekularnych [24]. Wniosek ten został potwierdzony przez Srivatsana i wsp. [25], którzy również badali utlenianie pirokatechiny. Stwierdzili oni, że reakcja katalizowana jonami Cu(II) immobilizowanymi przez ligandy 9-alliloadeniny prowadzi do *o*-benzochinonu, ponieważ powstaje kompleks monometaliczny [równanie (18)].

BADANIA WŁASNE — ENZYMOPODOBNE KATALIZATORY UTLENIANIA HYDROCHINONU

Celem naszych badań było otrzymanie katalizatora enzymopodobnego aktywnego w reakcjach utleniania [26, 27]. W reakcji modelowej utleniano w temp. 35°C nadtlenkiem wodoru hydrochinon (H₂Q) do *p*-benzochinonu (Q) [równanie (19)] w obecności katalizatorów he-



terogenizowanych. Zaletą tej reakcji jest możliwość śledzenia kinetyki utleniania na podstawie widm UV-VIS. Następuje bowiem obniżenie maksimum piku przy 289 nm pochodzącego od hydrochinonu i pojawienie się charakterystycznego dla *p*-benzochinonu pasma przy 246 nm [27].

T a b e l a 3. Charakterystyka katalizatorów z immobilizowanymi jonami Cu(II)^{*)}

T a b l e 3. Characteristics of the catalysts containing immobilized Cu(II) ions

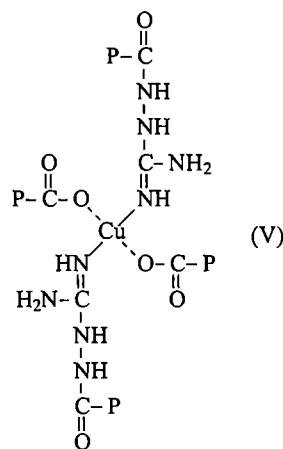
KA-XY	Z _{NH₂} mmol/g	Z _{COOH} mmol/g	-NH ₂ /Cu(II) mmol/mmol	S _{Cu(II)} mmol/g
KA-53	0,3	2,1	32,4	0,03
KA-33	1,4	2,6	2,8	0,50
KA-62	2,1	3,0	4,1	0,94

^{*)} KA-XY — symbole badanych próbek; Z_{NH₂} — stężenie ligandów aminoguanidynowych; Z_{COOH} — stężenie grup kwasowych; -NH₂/Cu(II) — stosunek ligandów aminowych do jonów Cu(II) w roztworze; S_{Cu(II)} — stężenie jonów Cu(II) w katalizatorach.

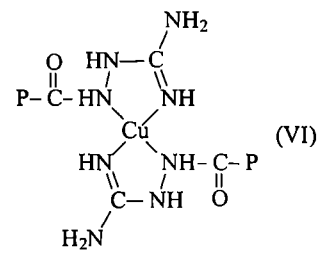
Katalizatory utleniania H₂Q otrzymywaliśmy w wyniku immobilizacji jonów Cu(II) na jonitach z ligandami

aminoguanidynowymi [27]. Charakterystykę wybranych jonitów przedstawia tabela 3. Jonity te zawierały obok grup aminoguanidynowych grupy karboksylowe również zdolne do kompleksowania jonów Cu(II).

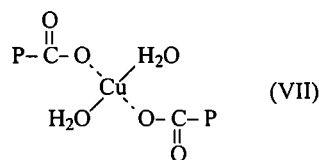
Stwierdzono, że pH roztworu jonów Cu(II) podczas sorpcji wpływa zarówno na wartość sorpcji, jak i na rodzaj tworzonego kompleksu [wzory V—VII]. Wartości Z_{NH₂} / Z_{COOH} przed sorpcją dostarczają informacji o typie kompleksów powstających w badanym ukła-



I. pH = 5; typ N2O2

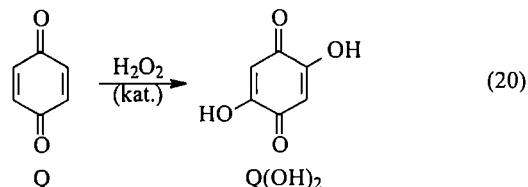


II. pH = 8.8; typ N4



III. pH = 2; typ O4

dzie. Obie te cechy — wartość sorpcji czyli stopień obsadzenia jonami Cu(II) oraz typ powstałych kompleksów — wywierały istotny wpływ na przebieg utleniania H₂Q, które może być selektywne (wyłącznie do Q) lub zachodzić dalej do 2,5-dihydroksi-*p*-benzochinonu [Q(OH)₂] [równanie 20)].



Porównaliśmy przebieg reakcji utleniania katalizowanej natywnymi jonami Cu(II) i małowcząsteczkowymi kompleksami (ArgCu i KMM) (tabela 4). Kompleksy ArgCu oraz KMM były mieszanymi kompleksami, tzn. w otoczeniu koordynacyjnym jonu Cu(II) znajdowały się grupy aminoguanidynowe i karboksylowe. Okazało się, że ani natywne jony Cu(II) ani kompleksy małowczą-

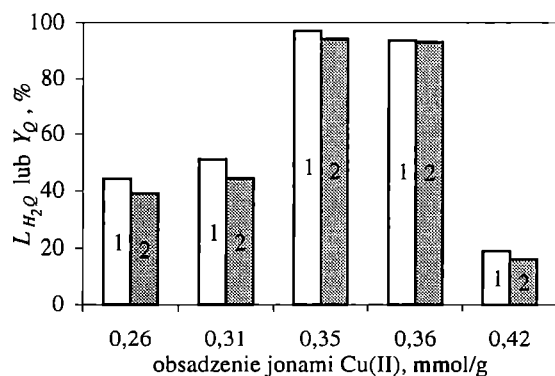
teczkowe nie wykazują zdolności do selektywnego utleniania H_2Q w kierunku Q , takiej jaką zaobserwowaliśmy w przypadku katalizatorów heterogenizowanych. Prawdopodobnie homogeniczne katalizatory [natywne jony $Cu(II)$, $ArgCu$] kierują reakcję w stronę $Q(OH)_2$.

Tabela 4. Wpływ rodzajów katalizatora na stopień przereagowania hydrochinonu (L_{H_2Q}) i początkową szybkość utleniania (v_0)
Table 4. The effect of a type of catalyst on the hydroquinone conversion degree (L_{H_2Q}) and initial oxidation rate (v_0)

Rodzaj katalizatora	L_{H_2Q} po 60 min	$10^7 \cdot v_0$, mol/(dm ³ · s)
bez katalizatora	2,0	0,2
A ^{*)}	4,7	0,5
$Cu(II)$	—	0,7
$ArgCu$	51,0	6,7
KMM	56,3	7,5
KA-73	97,0	10,5
KA-77	28,5	8,8
KA-84	36,7	4,4
KA-52	43,5	5,1

^{*)} Jonit.

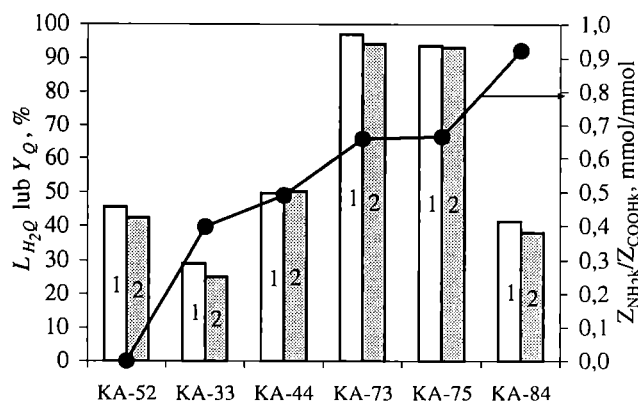
Utlenianie H_2Q w obecności immobilizowanych kompleksów $Cu(II)$ zależy od wielu parametrów — zarówno tych, które charakteryzują sposób reakcji procesu utleniania (szybkość wytrząsania, temperatura itd.), jak i charakteryzujących katalizator [obsadzenie jonami $Cu(II)$, stężenie niekompleksowanych (wolnych) grup aminoguanidynowych i karboksylowych, porowatość], a także od stosunku $H_2Q:Cu(II)$, pH środowiska reakcji, stężenia nadtlenu wodoru itd. [26].



Rys. 1. Wpływ obsadzenia jonami $Cu(II)$ na stopień przereagowania H_2Q (L_{H_2Q}) oraz względną wydajność Q (Y_Q); warunki prowadzenia utleniania: $T = 35^\circ C$, $t = 60$ min, H_2Q/H_2O_2 (obj.) = 1:1, $[H_2O_2] = 5,65 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, szybkość wytrząsania = 350 cykli/min, $[H_2Q]:[Cu(II)] = 10:1$ (mol/mol); 1 — L_{H_2Q} , 2 — Y_Q

Fig. 1. The effect of $Cu(II)$ ions loading on H_2Q conversion degree (L_{H_2Q}) and on relative yield of Q (Y_Q). Oxidation conditions: $T = 35^\circ C$, $t = 60$ min, H_2Q/H_2O_2 (vol. ratio) = 1:1, $[H_2O_2] = 5,65 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, shaking rate SW = 350 cycles/min, $[H_2Q]:[Cu(II)] = 10:1$ (mol/mol); 1 — L_{H_2Q} , 2 — Y_Q

Na rysunku 1 przedstawiono wpływ obsadzenia jonitami jonami $Cu(II)$ na stopień przereagowania H_2Q (L_{H_2Q}) oraz na wydajność (Y_Q). W przypadku wybranego układu optymalne obsadzenie grup jonami $Cu(II)$ mieści się w przedziale 0,35—0,36 mmol/g.



Rys. 2. Wpływ stosunku wolnych grup aminoguanidynowych i karboksylowych Z_{NH_2k}/Z_{COOHk} na stopień przereagowania H_2Q (L_{H_2Q}) oraz względną wydajność Q (Y_Q); warunki prowadzenia utleniania — patrz rys. 1; 1 — L_{H_2Q} , 2 — Y_Q

Fig. 2. The effect of „free” aminoguanidine and carboxyl groups ratio Z_{NH_2k}/Z_{COOHk} on H_2Q conversion degree (L_{H_2Q}) and on relative yield of Q (Y_Q). Oxidation conditions — see Fig. 1; 1 — L_{H_2Q} , 2 — Y_Q

Kolejnym ważnym parametrem charakteryzującym katalizator jest stosunek wolnych grup po sorpcji (Z_{NH_2k}/Z_{COOHk} , rys. 2). Optymalny stosunek Z_{NH_2k}/Z_{COOHk} wynosi ok. 0,6 mmol/mmol. Zwiększenie lub zmniejszenie stosunku grup Z_{NH_2k}/Z_{COOHk} powoduje zmniejszenie zarówno selektywności jak i wydajności. Stężenie grup aminoguanidynowych i karboksylowych oraz wartości Z_{NH_2k}/Z_{COOHk} informują o stężeniu wolnych ligandów, określają gęstość centrów aktywnych katalizatora, a także determinują warunki dyfuzyjne i dlatego wpływają na szybkość oraz selektywność reakcji.

Lakkazę osadziliśmy na nośniku glicydylowym syntetyzowanym we własnym zakresie [28]. Jest to enzym o ciężarze cząsteczkowym $(60-80) \cdot 10^3$ Da, typu oksydaz fenolowych z jonami $Cu(II)$ skoordynowanymi przez grupy aminowe i składa się z ok. 500 aminokwasów. Lakkaza jest zdolna, podobnie jak nasze opisane enzymopodobne katalizatory, do utleniania fenoli w wyniku redukcji tlenu cząsteczkowego do wody.

W tabeli 5 zestawiono wyniki doświadczeń, z których wynika, że immobilizowana lakkaza (w warunkach takich samych jak nasz enzymopodobny katalizator) katalizuje reakcję utleniania hydrochinonu do *p*-benzochinonu znacznie lepiej niż osadzona na firmowym nośniku — „Eupergicie”. Stopień utlenienia też jest większy niż w przypadku katalizowania natywną lakkazą lub jonami miedzi. Z bilansu ubytku hydrochi-

nonu i ilości powstającego *p*-benzochinonu wynika jednak, że przebieg reakcji jest inny i powstają oligomeryczne produkty sprzężenia, co wskazywałoby na obecność bimetalicznych kompleksów miedzi. Badania nad enzymopodobnymi katalizatorami koordynującymi Cu(II) są w toku.

T a b e l a 5. Utlenianie hydrochinonu katalizowane Cu(II) lub lakkazą na różnych nośnikach

T a b l e 5. Hydroquinone oxidation catalyzed by either Cu(II) or laccase on various carriers

Nośnik	Stopień utleniania hydrochinonu (%), po upływie:		
	10 min	60 min	90 min
Cu(II)	4,9	13,3	—
Lakkaza bez nośnika	18,4	30,4	—
Lakkaza/„Eupergit”	0,6	1,2	6,3
Lakkaza/Gu/55 ¹⁾	29,2	36,3	37,0

¹⁾ Gu/55 — własny nośnik glicydylowy z grupą guanidynową [28].

NOWE KIERUNKI BADAŃ I PERSPEKTYWY

Enzymy jako katalizatory są nadal niedoścignione pod względem selektywności katalizowanych reakcji, co wiąże się z charakterystyczną ich konfiguracją, powodującą jednakowe kompleksowanie substratu.

Od roku 1994 ukazują się prace dotyczące syntezy nośników o strukturze porowatej wymuszanej przez „wzorce” (TSA — *Transition — State Analogue*) dodawane do monomerów poddawanych kopolimeryzacji. Tak zwane odciski molekularne (MIP — *Molekularny Imprinted Polymers*) mogą tworzyć wzorce będące analogami substratów, stanu przejściowego lub produktów reakcji bez albo z udziałem skoordynowanego jonu metalu [29].

wu MIP na wydajność i selektywność reakcji. Mosbach i wsp. [30, 31] prowadzili polimeryzację stosując jako monomery tworzące sieć 4-winylopirydynę, St i DVB, a koordynujący jony kobaltu dibenzoilometan stanowił TSA. Następnie wzorzec, sam albo z metalem, był usuwany pozostawiając odcisk molekularny [równanie (21)] (A).

Po powtórny przyłączeniu do ligandów jonu metalu w odcisku A może być koordynowany właściwy substrat, który przybiera konfigurację nadaną przez wzorzec. Jon Co(II) koordynowany przez azot winylopirydyny katalizował kondensację aldolową acetofenonu i aldehydu benzylowego, która była osiem razy szybsza niż w roztworze. Schemat powyższy jest odpowiedni do katalizy asymetrycznej, ponieważ dzięki MIP można zwiększyć enancjoselektywność.

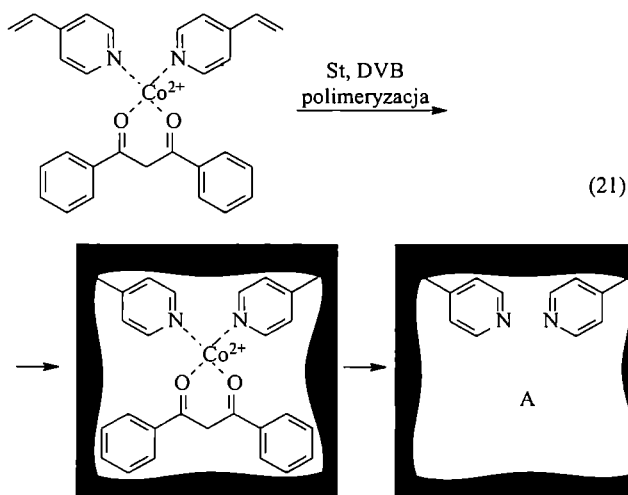
Zdolności katalityczne immobilizowanych jonów metali można poprawić stosując odpowiednie środowisko reakcji, np. wodne w przypadku utleniania nadtlaniem wodoru lub bezwodne w razie zastosowania nadtlentków organicznych.

W ostatnich trzech latach ukazało się wiele prac, w których w celu poprawienia wydajności i selektywności katalizy zastosowano ciecze jonowe (*ionic liquids*) [36]. Ich korzystne właściwości doceniono już dość dawno w reakcji PTC, ale prawdziwy renesans obserwujemy obecnie, gdy podejmuje się próby zastosowania tych cieczy w procesach przemysłowych [37]. Ponadto uważa się je za przyjazne środowisku (*green chemistry*).

W niniejszym przeglądzie nie uwzględniono dużej grupy katalizatorów na nośnikach do polimeryzacji olefin z grupy katalizatorów Zieglera—Natty, ponieważ omawiane tu amorficzne usieciowane polimery nie są w takiej polimeryzacji uważane za korzystne nośniki, w przeciwieństwie do krystalicznych soli, głównie MgCl₂.

LITERATURA

1. Grzybowska-Świerkosz B.: „Elementy katalizy heterogenicznej”, PWN, Warszawa 1993.
2. Praca zbiorowa: „Synthesis and Separations Using Functional Polymers” (reds. Sherrington D. C., Hodge P.), John Wiley & Sons Ltd. 1988.
3. Kopylova V. D., Astanina A. N.: „Ionitnye komplekсы v katalize”, wyd. Khimiya, Moskwa 1987.
4. Kopylova V. D.: *Solv. Extr. Ion Exch.* 1998, 16, 267.
5. Praca zbiorowa: „Ion Exchangers” (red. Dorfner K.), Walter de Gruyter, Berlin—Nowy Jork 1991.
6. Bortel E.: *Przem. Chem.* 1965, 44, 255.
7. Bortel E.: *Przem. Chem.* 1967, 46, 723.
8. Bortel E.: *Przem. Chem.* 1968, 47, 557.
9. Seidla J., Malyński Y., Dusek K., Heitz W.: *Adv. Polym. Sci.* 1967, 5, 113.
10. Dusek K., Prins W.: *Adv. Polym. Sci.* 1969, 6, 1.
11. Kolarz B., Lindeman J.: *Chem. Stos.* 1970, 14, 265.
12. Kolarz B.: *Chem. Stos.* 1974, 18, 543.



Na szczególną uwagę zasługują prace z grupy Mosbacha [30—32] oraz Lemaire [33—35], dotyczące wpły-

13. Kolarz B.: *Chem. Stos.* 1974, **18**, 575.
14. Kolarz B.: *Chem. Stos.* 1975, **19**, 71.
15. Kolarz B.: *Chem. Stos.* 1976, **20**, 399.
16. Krueger A.: „Badania polimerowych katalizatorów syntez chemicznych prowadzonych w środowisku fenolu”, praca doktorska, IChP, Warszawa 2000.
17. Kolarz B. N.: „Technologia produkcji pentaerytrytu na wymienniczkach jonowych”, praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wroclaw 1966.
18. Akelah A., Moet A.: „Functionalized Polymers and Their Application”, Chapman and Hall, Londyn 1990.
19. Trochimczuk A., Hradil J., Kolarz B. N., Svec F.: *Polym. Bull.* 1988, **20**, 149.
20. Praca zbiorowa: „Chiral Catalyst Immobilization and Recycling” (red. De Vos D. E., Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A.), Willey-VCH, Weinheim 2000.
21. Bekturov E. A., Kadaibergenov S. A.: „Catalysis by Polymers”, Oxford, CT/USA: Huthing und Wepf 1996.
22. Owsik I., Kolarz B. N.: *Wiad. Chem.* (w druku).
23. Sharma P., Vigeo G. S.: *Inorg. Chem. Acta* 1984, **88**, 29.
24. Zaw K., Henry P.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 1995, **101**, 187.
25. Srivatsan S. G., Nigam P., Rao M. S., Verma S.: *Appl. Catal. A. General* 2001, **209**, 327.
26. Owsik I.: „Anionity z ligandami guanidylowymi kompleksowanymi metalem jako katalizatory reakcji utleniania”, praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wroclaw 2003.
27. Owsik I., Kolarz B.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2002, **178**, 63.
28. Pawlów B.: „Nośniki akrylowe do immobilizowania trypsyny”, praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wroclaw 1998.
29. Praca zbiorowa: „Molecularly Imprinted Polymers” (red. Sellergren B.), Elsevier, Amsterdam 2001.
30. Matsui J., Nicholis I. A., Karube I., Mosbach K.: *J. Org. Chem.* 1996, **61**, 5414.
31. Matsui J., Nicholis I. A., Takeuchi T., Mosbach K., Karube I.: *Anal. Chim. Acta* 1996, **335**, 71.
32. Ramstrom O., Mosbach K.: *Curr. Opin. Chem. Biol.* 1999, **3**, 759.
33. Saluzzo C., Halle R., Touchard F., Fache F., Schulz E., Lemaire M.: *J. Organometal. Chem.* 2000, **603**, 30.
34. Locatell F. J., Gamez P., Lemaire M.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 1998, **135**, 89.
35. Herault D., Saluzzo C., Duval R., Lemaire M.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2002, **182—183**, 249.
36. Pernak J.: *Przem. Chem.* 2001, **80**, 150.
37. Anastas P. T., Kirchhoff M. M., Williamson T. C.: *Appl. Catal. A. General*. 2001, **221**, 3.