

Polymere Katalysatoren

Von Georg Manecke und Winfried Storck^[*]

In diesem Aufsatz wird der heutige Stand auf dem Gebiet der polymeren Katalysatoren skizziert. Es werden die folgenden ausgewählten Gruppen von polymeren Katalysatoren besprochen: synthetische Hydrolasen, immobilisierte Enzyme, Phasen-Transfer-Katalysatoren, nucleophil wirksame Basen, Polymere mit konjugierten π -Systemen, Photosensibilisatoren, Polymere als Träger für katalytisch wirksame Metalle oder Ionen und immobilisierte Homogenkatalysatoren. Die polymeren Katalysatoren besitzen wertvolle Eigenschaften. So sind unlösliche polymere Katalysatoren leicht von Reaktionslösungen abtrennbar und können oft ohne Aktivitätsverlust wieder verwendet werden. Eine hydrophobe Matrix schützt das metallorganische aktive Zentrum vor Desaktivierung durch Sauerstoff und Wasser. Durch Fixierung feinverteilter Metalle an einen Ionenaustauscher lassen sich Mehrstufenreaktionen in einem Reaktor nacheinander durchführen. Der polymere Träger kann die katalytischen Eigenschaften beeinflussen; beispielsweise kann sich bei immobilisierten Enzymen auf polyionischen Trägern der pH-Wert des Aktivitätsmaximums verschieben.

1. Einleitung

Seit langem versucht man, Polymere als Katalysatoren für chemische Reaktionen zu verwenden. Das große Vorbild sind dabei die Enzyme, die polymeren Katalysatoren der Natur. Enzyme sind durch ihre hohe Spezifität und ihre hohe katalytische Wirksamkeit charakterisiert. Diese Eigenschaften werden auch bei den synthetischen polymeren Katalysatoren angestrebt. Fortschritte in dieser Richtung sind zunächst vor allem bei den hydrolytisch wirksamen Polymeren erzielt worden. Daß polymere Säuren und polymere Basen, wie sie in Ionenaustauscherharzen vorliegen, Hydrolysereaktionen katalysieren, wurde schon sehr früh beobachtet.

Inzwischen hat man sowohl lösliche als auch unlösliche polymere Katalysatoren hergestellt. Unlösliche polymere Katalysatoren haben Vorzüge bei der Anwendung. Sie können leicht von den Substrat- und Produktlösungen abgetrennt werden, sie können in kontinuierlich arbeitenden Prozessen eingesetzt werden, und sie lassen sich in einfacher Weise regenerieren und erneut verwenden. Wertvolle Metalle, die in den aktiven Zentren enthalten sind, können ebenfalls leicht zurückgewonnen werden.

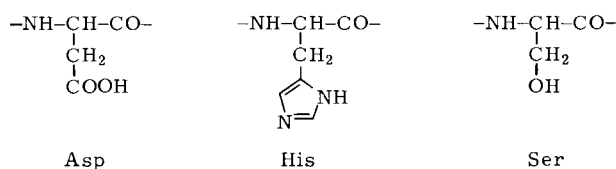
Das sehr stark expandierende Arbeitsgebiet wurde in zahlreichen, oft auf Teilaspekte spezialisierten Übersichtsaufsätzen beschrieben, von denen hier nur einige wenige – und ohne eine Wertung vorzunehmen – zitiert werden können^[1a–13c].

2. Hydrolytisch wirksame Katalysatoren

Zum besseren Verständnis der Bestrebungen auf dem Gebiet der synthetischen polymeren Katalysatoren soll zunächst kurz auf das Chymotrypsin, wohl eines der am besten untersuchten Enzyme, eingegangen werden. Es katalysiert in Proteinen und Peptiden vor allem die Hydrolyse derjenigen Amidbindungen $R-CO-NH-R'$, deren Carbonylgruppe einer aromatischen

L-Aminosäure angehört. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß das α -Chymotrypsinmolekül ellipsoid ist ($51 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$) und daß das aktive Zentrum eine hydrophobe Einbuchtung bildet [$(10 \dots 12) \times (5.5 \dots 6.3) \times (3.5 \dots 4.5) \text{ \AA}^{3[14]}$]. Der Enzym-Substrat-Komplex scheint hauptsächlich durch Wechselwirkung zwischen dieser hydrophoben reaktiven Gruppierung und dem hydrophoben Substrat stabilisiert zu werden.

Nach Blow et al.^[15] sind die funktionellen Gruppen in den Seitenketten von Asparaginsäure, Histidin und Serin in der reaktiven Gruppierung des α -Chymotrypsins durch eine Serie von Wasserstoffbrücken verknüpft.



Dieser Verband der funktionellen Gruppen wurde als „charge relay“-System bezeichnet. Abbildung 1 gibt den vorgeschlagenen Verlauf der Amidhydrolyse durch Chymotrypsin wieder. Durch das „charge relay“-System werden Elektronen von dem im Inneren des Enzyms gelegenen, bei pH = 8 ionisierten Asparaginsäurerest über Wasserstoffbrücken an den an der Oberfläche befindlichen Serinrest geleitet, dessen Nucleophilie hierdurch stark zunimmt (Abb. 1 a). Die Hydrolyse selbst besteht aus zwei Teilvorgängen:

Im Acylierungsschritt greift die ionisierte Hydroxygruppe des Serins die Amidcarbonylgruppe nucleophil an. Dabei wird das Enzym acyliert und zugleich der Amidstickstoff protoniert. Das entstandene Amin wird freigesetzt, das „charge relay“-System ist unterbrochen (Abb. 1 b).

Im Desacylierungsschritt baut sich das Wasserstoffbrückensystem durch Einschiebung eines Wassermoleküls wieder auf. Unter dem Einfluß der ionisierten Asparaginsäure wird das Enzym desacyliert, die Carbonylgruppe hydroxyliert und die Säure freigesetzt (Abb. 1 c).

Da Amide und Ester in Gegenwart von Mineralsäuren hydrolysiert werden, hat man bereits in den fünfziger Jahren geprüft, ob sich Proteine mit Ionenaustauschern hydrolysieren lassen. Dies ist tatsächlich gelungen^[16], und zwar sind die

[*] Prof. Dr. G. Manecke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33
Dr. W. Storck
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, D-1000 Berlin 33

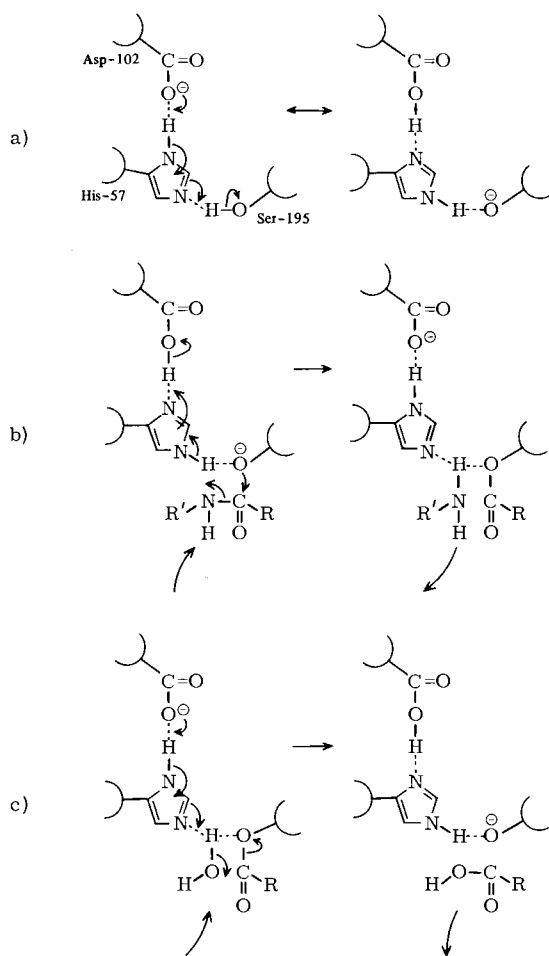


Abb. 1. Postulierte Wirkungsweise des Chymotrypsins. a) „Charge relay“-System bei pH=8; b) erster Schritt der Hydrolyse eines Amids (Acylierung des Enzyms); c) zweiter Schritt der Hydrolyse (Desacylierung des Enzyms).

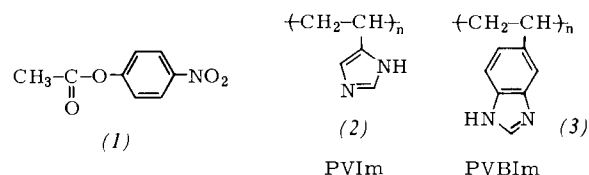
stark sauren Ionenaustauscher, die Sulfonsäuregruppen enthalten, dabei wirksamer als HCl ^[17–20]. So werden Dipeptide von den Ionenaustauschern ca. 100mal schneller als von HCl hydrolysiert. Dies kann auf die Bindung der protonierten Aminogruppe an das Polyanion sowie die hohe Konzentration der Protonen in den Austauscherpartikeln zurückgeführt werden.

Eine weitere Erhöhung der katalytischen Effektivität bei der Esterhydrolyse mit vernetzten Säuren konnte erzielt werden, indem man einen Teil ihrer Protonen durch Cetyltrimethylammonium-Ionen austauschte. Durch die erhöhte Hydrophobie der Polymerphase erfolgt eine günstigere Verteilung der hydrophoben Substrate^[21]. Bei teilweiser Beladung mit Ag^+ -Ionen konnte eine erhöhte Verseifungsgeschwindigkeit für Allylacetat im Vergleich mit Propylacetat erreicht werden. Anscheinend komplexieren die Ag^+ -Ionen mit der Allylgruppe des Esters und erhöhen dadurch dessen Konzentration im Austauscher^[22].

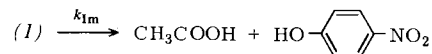
Die vielen Untersuchungen auf diesem Gebiet zeigen, daß Polysäuren oder Polyanionen die Hydrolyse von Estern, Amiden und Ethern^[23] katalysieren, und zwar oft stärker als Mineralsäuren. Die katalytische Wirkung ist begünstigt durch die höhere Konzentration der Protonen im Austauscher als in der Lösung. Dieser Effekt ist jedoch gering. Wenn aber durch elektrostatische und hydrophobe Anziehungskräfte die Substratkonzentration in den polymeren Anionen erhöht wird, steigt auch die katalytische Effektivität. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Hydrolyse mit Polykationen gefunden^[24–27].

Wie bereits gezeigt wurde, ist der Histidinrest an der katalytischen Wirkung der hydrolytischen Enzyme besonders beteiligt. Deshalb hat man vor allem Imidazol und seine Derivate als Katalysatoren für Esterhydrolysen untersucht. Da die schwach basische Imidazolgruppe nicht imstande ist, das viel stärker basische Alkoholat-Ion in einem einfachen Ester zu verdrängen, befaßten sich die meisten Untersuchungen mit der katalytischen Hydrolyse von aktivierten Estern, z. B. *p*-Nitrophenylacetat (1).

Pionier auf dem Gebiet der katalytischen Wirkung von imidazolgruppenhaltigen Vinylpolymeren ist Overberger^[28]. Seine Arbeitsgruppe synthetisierte Polymere des 4(5)-Vinylimidazols und 5(6)-Vinylbenzimidazols.

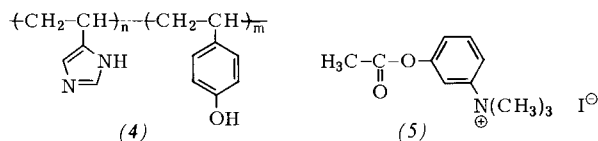


Die katalytische Wirkung von Poly[4(5)-vinylimidazol] (PVIIm) (2) auf (1) ist pH-abhängig. Die Imidazolgruppe kann – je nach pH-Wert des Milieus – in kationischer, neutraler oder anionischer Form vorliegen. Bei der imidazolkatalysierten Solvolyse hängt die Geschwindigkeitskonstante k_{Im} linear vom Anteil an neutralem Imidazol ab. Das polymer gebundene Imidazol zeigt jedoch einen exponentiellen Anstieg der Aktivität mit wachsendem Anteil an neutralem Imidazol. Die Autoren erklären diesen Befund als kooperierende Wirkung zweier

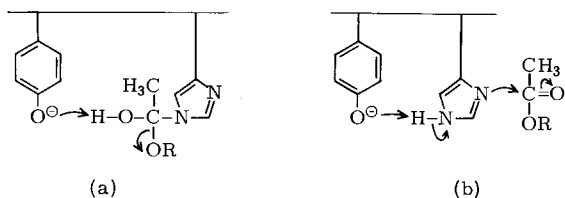


Imidazoleinheiten^[29]. Die erhöhte katalytische Wirkung der Polymere kann weiter auf eine Anziehung des Substrats durch sekundäre Anziehungskräfte zurückgeführt werden. Eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei langkettigen Substraten gefunden, was auf verstärkte hydrophobe Wechselwirkung schließen läßt^[30].

Die katalytische Wirksamkeit der Imidazolpolymere konnte durch Copolymerisation wesentlich beeinflusst werden. Das Copolymer (4) aus 4(5)-Vinylimidazol und 4-Vinylphenol sei hier als Beispiel aufgeführt^[31]. Bei hohen pH-Werten zeigt es eine hohe katalytische Wirkung bei (1) sowie bei 3-Acetoxyphenyltrimethylammoniumiodid (5). Bei pH=9.1 verlief die Solvolyse von (5) in Gegenwart des Polymers (4) 63mal schneller als in Gegenwart von Imidazol.



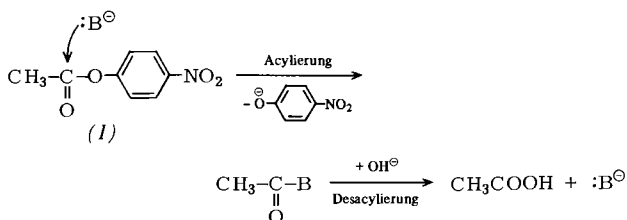
Es kann hier eine elektrostatische Anziehung zwischen dem kationischen Substrat (5) und dem Katalysator (4) bestehen. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch auch auf einem bifunktionellen Angriff durch das Imidazol und das Phenolat-Ion beruhen. Imidazol kann das Substrat nucleophil angreifen, wobei das Phenolat-Ion als Base auf die Zwischenstufe einwirkt (a). Die andere Möglichkeit wäre die Unterstützung des nucleophilen Angriffs des neutralen Imidazols durch das Phenolat-Ion (b).



Es konnte gezeigt werden, daß elektrostatische und hydrophobe Wechselwirkungen mit der katalytisch wirkenden Gruppierung eine Aktivitätserhöhung bewirken. Der chemische Aufbau und die Konformation des polymeren Katalysators bestimmen die Art und Gestalt des katalytischen Zentrums.

Auch Vinylpolymere mit anderen nucleophilen Gruppen als Imidazol können Hydrolysereaktionen katalysieren. Als Beispiel hierfür mögen die polymeren Hydroxamsäuren gelten^[32].

Besonders interessant sind die von Kunitake und Okahata^[33-35] dargestellten Katalysatoren, die zwei nucleophile Gruppen – etwa eine Hydroxamsäure und Imidazol – enthalten. Bei der Hydrolyse eines *p*-Nitrophenylesters unter nucleophiler Katalyse durch eine Base bildet sich ein Acylierungszwischenprodukt, das im zweiten Schritt desacyliert wird. Die



Katalyse ist wirkungsvoll, wenn sowohl die Acylierung als auch die Desacylierung schnell verlaufen. Dies ist schwierig realisierbar, wenn der Katalysator nur eine Art funktioneller Gruppen aufweist, weil ein gutes Nucleophil den elektrophilen Partner meist nicht so leicht entläßt. Ein wirkungsvoller Katalysator kann geschaffen werden durch Kombination zweier komplementär wirkender funktioneller Gruppen: eine gute nucleophile Gruppe und eine zweite funktionelle Gruppe, die bei der Desacylierung des Zwischenproduktes hilft. Das Hydroxamat-Ion zeigt hohe Nucleophilie; die Desacylierung des Acylhydroxamats ist ein sehr langsamer Vorgang. Um ihn zu beschleunigen, haben Kunitake et al. die Imidazolgruppe in das die Hydroxamsäure enthaltende Polymer eingeführt. Als hydrophile Komponente wurde Acrylamid einpolymerisiert. Untersucht wurden die Polymere (6), (7) und (8) (Tabelle 1).

Die katalytische Aktivität (k_{Umsatz}) des bifunktionellen Polymers (6) ist viel größer als diejenige der monofunktionellen Polymere (7) und (8), die nur die Hydroxamsäure bzw. nur die Imidazolgruppe aufweisen. Die hohe katalytische Wirkung von Poly(PHS-VIm-AAm) (6) beruht auf der günstigen Kombination der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d für die Acylierung bzw. Desacylierung. k_a ist sehr groß für den monofunktionellen Katalysator Poly(PHS-AAm) (7), k_{Umsatz} ist dagegen klein wegen des äußerst geringen k_d -Wertes. Die Desacylierungsgeschwindigkeit ist durch zusätzliche Einführung der Imidazolgruppe um mehr als das 10^3 -fache erhöht worden. Die Imidazolgruppe kann die Desacylierung auf zweierlei Art erleichtern: Bei allgemeiner Basekatalyse unterstützt die Imidazolgruppe den Angriff von Wasser auf das intermediäre Acylhydroxamat, bei nucleophiler Katalyse erfolgt ein Transfer der Acylgruppe von der Hydroxam- zur Imidazolgruppe, dem sich die Hydrolyse der acylierten Imidazolgruppe anschließt. Die Basekatalyse scheint vorzuherrschen.

Die Nucleophilie des Hydroxamat-Ions kann durch eine hydrophobe Umgebung gesteigert werden, wie Untersuchungen mit kationischen Polyseifen zeigten^[37]. Auch Hydroxamate, die an ein kationisches Poly(vinylimidazol) gebunden sind, besitzen eine hervorragende katalytische Aktivität^[38]. Ein Beispiel ist das Polymer (9).

Als weitere Polymere, die die Hydrolyse katalysieren, seien die Poly(ethylenimin)derivate genannt. Durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenimin (Aziridin) hergestelltes Poly(ethylenimin), das eine stark verzweigte Struktur mit primären Aminogruppen aufweist, hat eine deutliche katalytische Aktivität^[39]. Klotz et al.^[40-42] konnte zeigen, daß in Gegenwart von lauroylsubstituierten Poly(ethylenimin)en die Solvo-

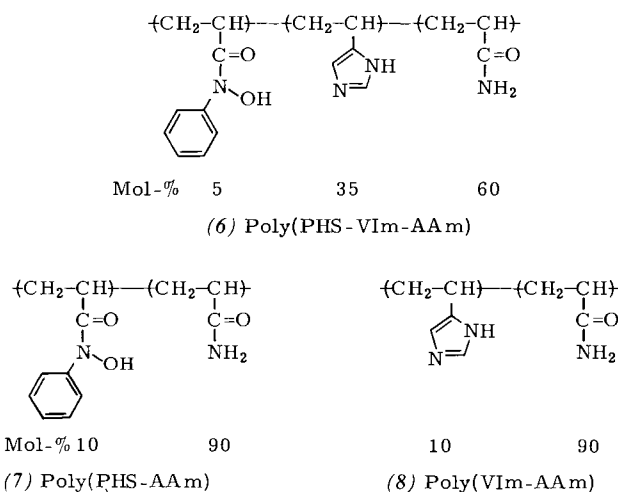
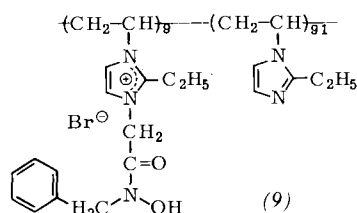


Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten von bifunktionellen (6) und monofunktionellen polymeren Katalysatoren (7), (8) bei der Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat (1) [35, 36] [a].

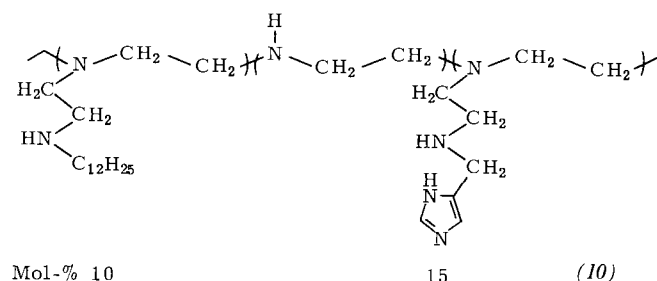
Katalysator	Funktionalität	pH	k_a [b] [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	$10^3 \cdot k_d$ [c] [s ⁻¹]	$10^5 \cdot k_{\text{Umsatz}}$ [d] [s ⁻¹]
(6) Poly(PHS-VIm-AAm) 5 : 35 : 60	bi	8.04	0.79	9.6	7.8
(7) Poly(PHS-AAm) 10 : 90	mono	8.05	1.02	0.0056	0.53
(8) Poly(VIm-AAm) 10 : 90	mono	8.09	0.08	≈ 1.0	≈ 0.8

[a] In EtOH/H₂O (28.9 Vol.-%), 30°C, $\mu = 0.1$ (KCl), 0.15 M Barbitat-Puffer. [b] Geschwindigkeitskonstante der Acylierung. [c] Geschwindigkeitskonstante der Desacylierung. [d] Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes für $[1]_0 = 10^{-4}$ mol/l nach $k_{\text{Umsatz}} = k_a \cdot k_d \cdot [1]_0 / (k_a [1]_0 + k_d)$.

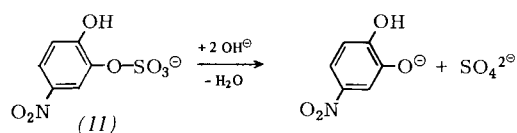
lyse der *p*-Nitrophenylester erheblich beschleunigt wird. Eine sehr hohe katalytische Aktivität weist laut *Klotz* ein Poly(ethy-



lenimin) vom Typ (10) auf, dessen primäre Aminogruppen vollständig mit Chlormethylimidazol und Dodecylodid alkyliert wurden^[43-44b]. Dieses Polymer besitzt eine 100mal höhe-



re katalytische Aktivität gegenüber 2-Hydroxy-5-nitrophenylsulfat (4-Nitrocatecholsulfat) (11) als die Typ-IIA-Arylsulfatase. *Klotz* nannte diesen hochwirksamen polymeren Katalysator Synzym (synthetisches Enzym) und erklärte die hohe katalytische Wirksamkeit durch die hochverzweigte, kompakte Struktur.



Untersuchungen von *Kabanov et al.*^[45a, 45b] zeigten, daß alkylierte Poly(ethylenimine) gegenüber *p*-Nitrophenylestern ein Maximum der Aktivität dann besaßen, wenn der Katalysator und das Substrat lange Alkylgruppen enthielten.

Da die vollsynthetischen polymeren Katalysatoren in den meisten Fällen die Spezifität und Aktivität der natürlich vorkommenden Katalysatoren, der Enzyme, nicht erreichen, hat man schon frühzeitig versucht, durch Kombination eines Enzyms mit einem polymeren Träger halbsynthetische Katalysatoren – immobilisierte Enzyme – darzustellen.

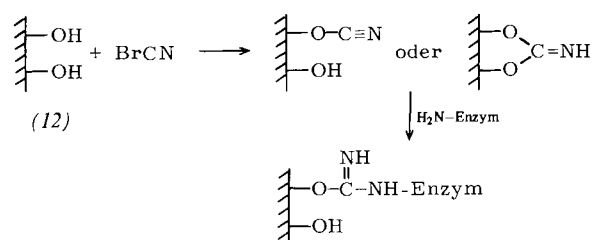
3. Immobilisierte Enzyme

Durch Umsetzung von reaktiven unlöslichen polymeren Trägern mit Enzymen gelingt es, kovalent gebundene unlösliche immobilisierte Enzyme herzustellen, die ihre biologische Aktivität behalten^[3, 4, 46, 47]. Diese immobilisierten Enzyme können dazu dienen, metabolische Prozesse zu studieren. Sie bieten jedoch auch neue interessante Möglichkeiten für präparative Reaktionen und industrielle Verfahren. Ihre besonderen Vorteile sind ihre leichte Abtrennbarkeit von den Reaktionslösungen – ohne daß die Produkte verunreinigt werden – und die Möglichkeit, sie in kontinuierlichen Prozessen einzusetzen. Da man sie wieder verwenden kann, werden man-

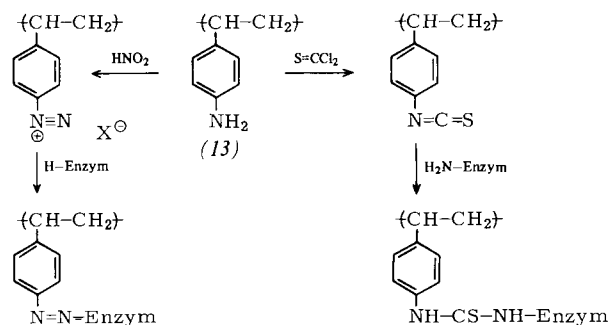
che bisher viel zu teure enzymatische Reaktionen wirtschaftlich interessant. Die Enzyme können auch durch Einschluß in vernetzte Gele und in Mikrokapseln immobilisiert werden, doch ist die Immobilisierung durch kovalente Bindung hier die wichtigste Methode^[5].

Dazu werden unlösliche, in Wasser begrenzt quellbare Polymere, deren reaktive Gruppen mit reaktiven Gruppen der Enzyme reagieren können, unter milden Reaktionsbedingungen mit den Enzymen umgesetzt. Erfolgt die Bindung nicht im biologisch aktiven Zentrum der Enzyme, so bleibt, meist jedoch herabgesetzt, ihre katalytische Wirksamkeit erhalten.

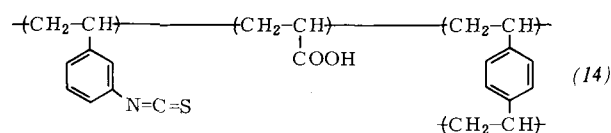
Die reaktiven Träger können nach zwei Methoden hergestellt werden. Die erste ist die Einführung reaktiver Gruppen in bereits vorliegende natürliche oder synthetische Polymere. So wird z.B. durch die Bromcyanmethode Cellulose bzw. Sephadex (12) aktiviert und dann mit Enzymen umgesetzt.



Poly(aminostyrol) (13) kann durch Diazotierung oder Umsetzung mit Thiophosgen in ein reaktives Polymer umgewandelt werden. Auch diese beiden vollsynthetischen Polymere ermöglichen eine Immobilisierung von Enzymen unter Erhaltung ihrer biologischen Aktivität.



Die andere prinzipielle Methode, reaktive Träger herzustellen, ist die Copolymerisation von vinylierten Verbindungen, die bereits reaktive Gruppen tragen, meist mit einem hydrophilen Comonomer sowie einem Vernetzer. Als Beispiel hierfür sei das Copolymerisat (14) aufgeführt.



Es sind sehr viele weitere reaktive Trägerpolymere entwickelt worden. Dabei hat sich gezeigt, daß es nicht möglich ist, einen allgemein verwendbaren polymeren reaktiven Träger herzustellen. Für jedes Enzym und jeden Verwendungszweck müssen die Träger sowie die Immobilisierungsbedingungen optimiert werden. Abgesehen von der Zusammensetzung der Träger sowie der Art der reaktiven Gruppen bestimmen auch noch andere Faktoren die Immobilisierungsreaktion und die

Eigenschaften der immobilisierten Enzyme. Die Größe der Trägerpartikel sowie deren Oberfläche beeinflussen die Menge des gebundenen Enzyms; so haben sich hier Schwammpolymere besonders bewährt. Auch die Quellbarkeit der Träger ist wichtig für die Immobilisierungsreaktion sowie für die Eigenschaften der immobilisierten Enzyme. Ferner beeinflusst die Anzahl der reaktiven Gruppen auf dem Träger die Menge des immobilisierten Enzyms. Allerdings besteht für die Bindung der Enzymmoleküle eine Grenze. Sie ist erreicht, wenn eine monomolekulare Schicht auf der zugänglichen inneren und äußeren Oberfläche des Trägers gebildet ist. Weist der Träger viele reaktive Gruppen auf, so setzt die Mehrfachbindung des Enzyms dessen katalytische Aktivität merklich herab. Bei polyionischen Trägern ist die Quellbarkeit pH-abhängig. Das führt dazu, daß auch die Bindung der Enzyme pH-abhängig ist. Immobilisierte Enzyme auf polyionischen Trägern zeigen meist eine pH-Verschiebung ihrer Aktivitätsmaxima. Auch die Produktanreicherung führt oft zu diesen pH-Verschiebungen.

Bei Diffusionsbehinderungen des Substrats oder des Produkts im immobilisierten Enzym werden scheinbare Michaelis-Menten-Konstanten $K_{m(app)}$ gefunden, die höher als die K_m -Werte der nativen Enzyme in Lösung sind. Wenn jedoch die Substratkonzentration im immobilisierten Enzym höher als in der Außenlösung ist, z. B. bei polyanionischem Träger und kationischem Substrat, kann $K_{m(app)}$ verringert sein^[3].

In einigen Fällen sind die immobilisierten Enzyme wärmebeständiger als die nativen Enzyme^[48, 49]. Bei den Proteasen verhindert die Immobilisierung die Selbstverdauung. Die Aktivität einiger immobilisierter Enzyme verringerte sich nicht einmal nach langem Lagern und wiederholter Verwendung^[50, 51].

Die immobilisierten Enzyme bieten interessante Möglichkeiten für die industrielle Anwendung sowie für das präparative Arbeiten. Die Isomerisierung von Glucose zu Fructose ist heute wohl der erfolgreichste industrielle Prozeß, der mit immobilisierten Enzymen durchgeführt wird. Man nimmt an, daß 2 Millionen t isomerisierte Glucose pro Jahr allein in den USA hergestellt werden^[52, 53].

Immobilisierte Lactase wird verwendet, um Lactose in Glucose und Galaktose zu spalten. Die hydrolysierte Lactose kann als Süßmacher bei Milchprodukten Verwendung finden^[54].

Die Hydrolyse von Proteinen ist von besonderem Interesse für die Nahrungsmittelindustrie. Dabei werden oft der Geschmack, die Löslichkeit und die Verdaulichkeit der Eiweißstoffe verbessert. So kann Casein bzw. Soja zu freien Aminosäuren bzw. zu löslichen Proteinen hydrolysiert werden^[55, 56]. Mit immobilisierter Pektinase lassen sich Fruchtsäfte und Wein klären^[57]. Es werden große Mengen DL-Aminosäuren synthetisch hergestellt. Da biologische Systeme nur die L-Form verwenden, ist es notwendig, die Racemate zu spalten. Japanischen Wissenschaftlern gelang es erstmalig, mit immobilisierter L-Aminosäure-Acylase in einem kontinuierlichen Verfahren DL-Aminosäure-Gemische zu trennen^[58].

Als Vorstufe für halbsynthetisches Penicillin wird industriell mit immobilisierter Penicillinamidase 6-Aminopenicillinsäure hergestellt^[59].

Es ist sogar gelungen, ganze Zellen oder Bakterien zu immobilisieren, die geeignete Enzyme enthalten. Auch nach der Immobilisierung durch Einschluß in Polymergele hatten sie ihre Aktivität behalten. Dieses Verfahren ist wesentlich billiger

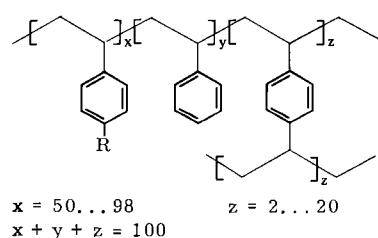
als die Verwendung isolierter Enzyme^[60, 61]. So konnte durch immobilisierte *Escherichia coli*-Zellen Fumarsäure in L-Asparaginsäure umgewandelt werden. Auch konnten mehrere kooperierende Enzyme auf derselben Matrix immobilisiert werden^[62]. Diese immobilisierten Multienzymsysteme haben eine viel größere Gesamtreaktionsgeschwindigkeit als die entsprechenden Enzyme im Gemisch in Lösung^[47]. Dies beruht auf einer Anreicherung des Produktes der ersten Enzymreaktion, und zwar in nächster Nähe des zweiten immobilisierten Enzyms.

Es wurde ebenfalls versucht, immobilisierte Enzyme in der Medizin anzuwenden. Eingekapselte Urease wurde eingesetzt, um den Blutharnstoffspiegel zu senken^[63], und L-Asparaginase, um das Wachstum L-Asparagin-abhängiger Tumoren zu unterdrücken^[63]. – Immobilisierte Enzyme wurden ebenfalls für analytische Zwecke verwendet^[64, 65].

Die Forschung auf dem Gebiet der immobilisierten Enzyme ist in starkem Wachstum begriffen. Nur Bruchteile der Befunde konnten hier aufgeführt werden. Dennoch befindet sich die industrielle Technologie der immobilisierten Enzyme immer noch in der Lernphase. Der Polymerchemiker wird hier eine wichtige Aufgabe finden, da für jede spezielle Anwendung ein maßgeschneiderter Träger und eine optimierte Immobilisierungsmethode notwendig sein werden.

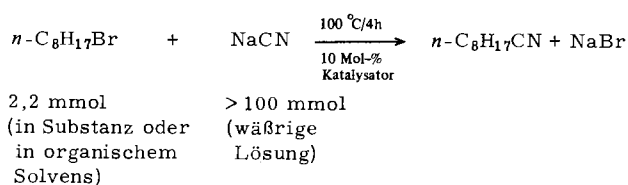
4. Polymere Phasen-Transfer-Katalysatoren und nucleophil wirksame Polymere

Systeme mit Oniumfunktionen an längeren aliphatischen Ketten können Phasen-Transfer-Reaktionen katalysieren (Katalyse in Mizellen^[66a, 66b]). Diese Katalysatoren bewirken, daß aus der wäßrigen Phase Anionen – dort in hoher Konzentration vorgegeben – in die organische Phase geschleust werden, wo sie mit dem organischen Substrat in einer nucleophilen Austauschreaktion reagieren. Der Verlust an den schwer rückgewinnbaren oberflächenaktiven Katalysatoren läßt sich vermeiden, sofern man diese an Polymere verankert. Brown und Jenkins^[67] haben Poly(styrol)-Derivate vom Typ (15) und



(15), $R = \text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

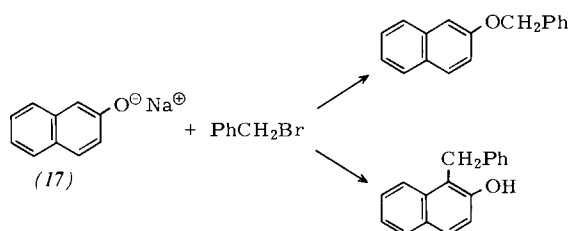
(16), $R = \text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$



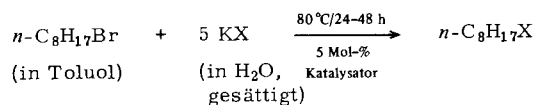
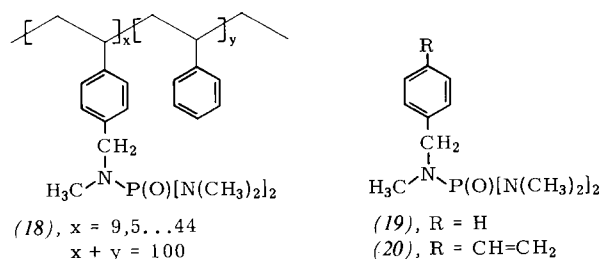
(16) dargestellt. Die Harze (15) und (16) zeigten beim nucleophilen Austausch von Bromid gegen Cyanid in *n*-Octylbromid die gleiche Effektivität wie der konventionelle Phasen-Trans-

fer-Katalysator Tetrabutylammoniumbromid. Die Länge der Alkylketten hat nach *Regen*^[68, 69a] keinen größeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, dagegen wurde sie drastisch durch das Ausmaß der Substitution mit den Gruppen R beeinflusst: Sind mehr als 20 % der Phenylgruppen substituiert, so sinkt die Geschwindigkeit auf weniger als $\frac{1}{200}$ des Wertes, der bei 10proz. Substitution gefunden worden war. *Regen* schreibt dies der Tatsache zu, daß die gering substituierten Polymere stärker im organischen Lösungsmittel quellen, die stärker substituierten aber eine hohe Affinität zum Wasser haben und deshalb die Anionen schlechter in die organische Phase überführen. Die Technik der Phasen-Transfer-Katalyse mit polymeren Oniumverbindungen wurde auch erfolgreich für den Halogenaustausch an aktivierten und nicht aktivierten Halogeniden, die Dichlorcarbenaddition an Doppelbindungen unter Bildung von substituierten Cyclopropanen^[69b] und die C-Alkylierung von Nitrilen^[69c] eingesetzt. Optisch aktive polymere Ammoniumverbindungen führten als Katalysatoren bei Carbenadditionsreaktionen zu chiralen Produkten^[70a, 70b]

Besonders interessant ist die Beobachtung von *Brown* et al.^[67], daß die Polymere (15) und (16) die O-Benzilylierung von Natrium-2-naphtholat (17) gegenüber der C-Alkylierung se-



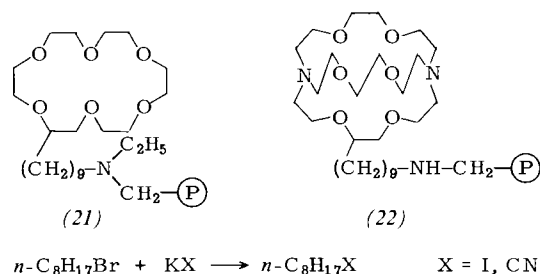
lektiv katalysieren. Bei einem Molverhältnis von >0.6 der polymer gebundenen Trimethylammoniumgruppe zu Naphtholat wurde eine Selektivität von 90 % beobachtet. Der Ersatz der Ammonium- durch die Phosphoniumfunktion führt unter Aktivitätserhaltung zu thermisch wie chemisch stabileren Katalysatoren^[71]. Kürzlich beschrieb eine japanische Arbeitsgruppe^[72] die Verwendung von Polymeren vom Typ (18) mit Phosphorsäureamidgruppen als Phasen-Transfer-Katalysatoren für den nucleophilen Austausch von Bromid gegen Iodid oder



$X = \text{I}, \text{CH}_3\text{COO}$

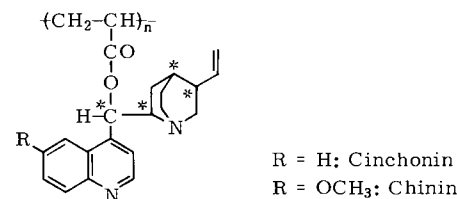
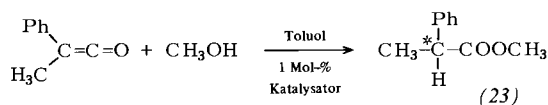
Acetat. Die unvernetzten Polymere waren aktiver als die niedermolekularen Modellverbindungen (19) und (20); dies wurde auf einen kooperativen Effekt benachbarter Gruppen im Polymer bei der Kationenbildung zurückgeführt.

Ebenfalls zu den polymeren Phasen-Transfer-Katalysatoren können an Polymere gebundene Kronenether, Kryptate und Kanalverbindungen gezählt werden. Sie katalysieren aufgrund einer selektiven Komplexbildung gewisse Reaktionen. *Montanari* et al.^[71] untersuchten die nucleophile Substitution von Brom in *n*-Octylbromid durch Iodid oder Cyanid in Gegenwart des Sauerstoffheterocyclus [18]Krone-6 (21) oder des Kryptats[222] (22), verankert jeweils an einem mit 2 % Divinylbenzol vernetztem Polystyrol. Bei Substitutionsgraden von ≥ 2.5 Mol-% und Verwendung von 1 Mol-% Katalysator



betragen die Ausbeuten 95 %; sie sind besser als die mit polymeren Oniumverbindungen erzielten. Die katalytische Wirkung beruht auf der Komplexbildung der Kationen und der dadurch erhöhten Nucleophilie der Anionen. Der Einschluß eines Substrates in einen Kanal ermöglicht eine Orientierung und dadurch einen selektiven Angriff. Ein unter basischen Bedingungen aus Epichlorhydrin und α -Cyclodextrin darstellbares O-alkyliertes Polymer nimmt in seine Kanäle Anisol auf, das durch wäßrige Hypochlorige Säure mit einer Spezifität von $>99\%$ zu *p*-Chloranisol umgesetzt wird^[73]. Poly(acryloyl- β -cyclodextrin) katalysiert die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylestern stärker als freies β -Cyclodextrin^[74].

Additionsreaktionen von H-aciden Verbindungen HX an C=C-Doppelbindungen werden in aprotischen Lösungsmitteln durch tertiäre Amine katalysiert. *Inoue* et al.^[75-77] konnten auf diese Weise mit optisch aktivem Poly(*N*-isoalkylethylenimin) als Katalysator Dodecanthiol an prochirale C=C-Bindungen addieren, wobei sich ein Antipode in geringem Überschuß bildete, d.h. die Reaktionsprodukte waren optisch aktiv. Den gleichen Reaktionstyp verwendeten *Yamashita* et al.^[78a] bei der Addition von Methanol an Methylphenylketen in Gegenwart optisch aktiver polymerer tertiärer Amine.



Bei -78°C wurde in Anwesenheit von 1 Mol-% Poly(chinacrylat) das günstigste Ergebnis erzielt: Der linksdrehende (*R*)-2-Phenylpropionsäuremethylester (23) bildete sich mit 17 % optischer Ausbeute. Unter den gleichen Bedingungen entstand mit Poly(cinchoninacrylat) das (*S*)-Isomer in 35 % optischer Ausbeute^[78b].

5. Polymere Katalysatoren mit konjugierten π -Systemen

Einem weitgehend anderen chemischen Strukturtyp gehören diejenigen Polymere an, die ein mehr oder weniger umfangreiches System konjugierter π -Bindungen enthalten. Diese Polymere katalysieren Wasserstoffübertragungsreaktionen, Redoxreaktionen und – wegen ihrer oft erheblichen Konzentration an paramagnetischen Zentren – symmetrieverbotene Reaktionen.

Eine untergeordnete Bedeutung auf dem Gebiet der Katalyse nehmen bisher die Oxidations-Reduktions-Polymere (Redoxharze) ein, d. h. Polymere, die isolierte (nicht konjugierte) Redoxsysteme, überwiegend Chinone, innerhalb der Polymerkette oder als Substituent enthalten. Sulfid-^[79] und Sulfidlösungen^[80] konnten in Gegenwart derartiger chinongruppenhaltiger Redoxharze mit Sauerstoff umgesetzt werden. Diese Reaktion interessiert im Hinblick auf die Reinigung von Abwässern.

Sehr intensiv sind dagegen, insbesondere in den sechziger Jahren, die Eigenschaften von Polymeren mit einem umfangreichen System konjugierter π -Bindungen untersucht worden. In Tabelle 2 sind einige Beispiele dieser Polymere und der durch sie katalysierten Reaktionen zusammengestellt. Nach Manassen^[9] ist in den meisten Fällen ein mechanistisches Verständnis der Katalysewirkung möglich, wobei auf bekannte, an niedermolekularen Modellen gewonnene Reaktionsschemata zurückgegriffen wird.

den linearen und durchkonjugierten Kondensationsprodukten (28) und (29). Nur das Produkt (29) mit chinoider Struktur katalysierte die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol, die Verbindung (28) war völlig inaktiv. Weitergehende Untersuchungen zum Schiff-Basen-Typ (29) stammen von Uehard^[96]. Eine ähnlich hohe Selektivität fanden Iwasawa et al.^[99a] an Poly(naphthochinon): Ethylbenzol wurde ausschließlich zu Styrol dehydriert, und aus Cyclohexanol entstand zu 98 % Cyclohexanon neben 2 % Cyclohexan; Schwefelwasserstoff wurde zu Schwefel dehydriert^[99b]. Aber auch die Pyropolymere wirken dehydrierend. Da sie jedoch ausnahmslos einer oft drastischen thermischen Behandlung in Gegenwart von Sauerstoff unterzogen wurden, muß mit der Bildung von sauren Funktionen gerechnet werden. Erkennbar wird das an ihrer Fähigkeit, Alkohole zu dehydratisieren und Isomerisierungen zu katalysieren; als Beispiel sei hier nur pyrolysiertes Poly(acrylnitril) (27) erwähnt (vgl. Tabelle 2).

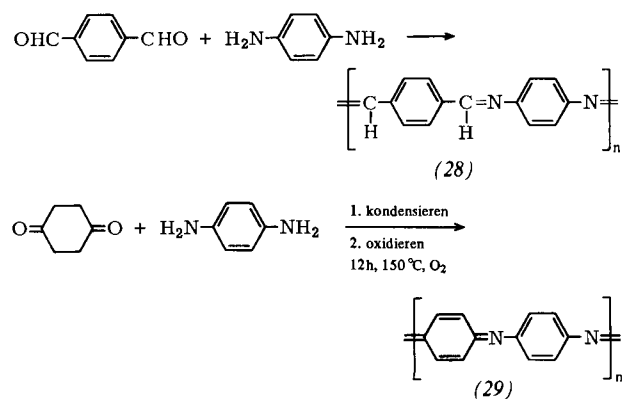
Die ausgedehnten π -Systeme in den hier betrachteten Polymeren beeinflussen ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften. So führt die hohe Konzentration an delokalisierten Elektronen längs der konjugierten Ketten, die oft zusätzlich noch Heteroatome enthalten und in vielen Fällen zwei- oder dreidimensional vernetzt sind, zu folgenden drei Phänomenen:

1. zu einem hohen Gehalt an freien Spins; 2. zu einer Abnahme der inneren Energie des Systems; 3. zu einer Erniedrigung der Triplettanregungsenergie. Hieraus resultieren das parama-

Tabelle 2. Ausgedehnte Systeme von π -Bindungen enthaltende Polymere und durch sie katalysierte Reaktionen.

Polymer	Dehydrierung (in Gegenwart von O ₂)	Dehydra- tation	Iso- merisierung	H ₂ O ₂	Zerfall von HCOOH N ₂ O	Umwandlung p-H ₂ → o-H ₂	Austausch H → D
(24) Poly(arylenbenzochinon)	[81, 82]						
(25) Poly(pyromellitimid) [83, 84]	keine [85]	keine [85]	keine [85]		[86a]	[83–86a]	
(26) Poly(phenylacetylen) [87, 88]		[88, 89]	[87]				
Pyro[poly(p-diethinylbenzol)] [90]					[90]	[90]	[90]
(27) Pyro[poly(acrylnitril)]	[85, 86a, 91]	[85, 86a, 92]	[85, 86a, 91, 96]	[93, 94]	[95]	[85, 86a, 97, 98]	

Beim Überblicken des vorliegenden umfangreichen experimentellen Materials ergibt sich, daß Dehydrierungen durch Polymere katalysiert werden, die eine chinoider Struktur besitzen. Besonders markant zeigte Manassen^[96a] das an den bei-



gnetische Verhalten, die gute thermische Stabilität und die Halbleitereigenschaften der Polymere.

Obwohl oft angenommen wurde, daß zwischen der katalytischen Aktivität und der elektrischen Leitfähigkeit ein direkter Zusammenhang bestünde, konnte dieser nur bei Serien von Polymeren gleichen Typs und sehr ähnlicher chemischer Struktur^[100] gefunden werden. Da aber die weit überwiegende Mehrzahl der untersuchten Polymere Halbleitereigenschaften besitzen, ist zu folgern, daß die Leitfähigkeit eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für eine katalytische Aktivität ist. Als wesentlich genauer hat sich dagegen ein Zusammenhang zwischen der Konzentration an freien Spins und einigen Zersetzungs- und Umlagerungsreaktionen, die an sich symmetrieverboten sind, herausgestellt. Insbesondere der Schule um Gallard^[83, 85, 86a–c] ist es gelungen, Zusammenhänge zwischen den magnetischen Eigenschaften organischer Polymere und dem durch sie katalysierten, symmetrieverbotenen Zerfall des Distickstoffoxids herzustellen. Als ein Beispiel die-

ser umfangreichen Untersuchungen sei auf die Korrelation zwischen der Katalysatoraktivität und der Konzentration an freien Spins hingewiesen (Abb. 2)^[83]. Unterhalb einer Konzentration von $10^{18.5}$ Spins/g besaß keines der dreizehn untersuchten Polymere eine ausgeprägte katalytische Aktivität, bei höheren Spinkonzentrationen fallen die aktiven Polymere, die sehr unterschiedliche Strukturen besitzen, in ein verhältnismäßig eng begrenztes Feld dieser Darstellung. Der deshalb vermutete Zusammenhang zwischen der effektiven Länge des ununterbrochenen Systems konjugierter π -Bindungen in der Polymerkette und der katalytischen Aktivität der paramagnetischen Zentren konnte durch Messungen an einer Serie von strukturell unterschiedlichen Poly(pyromellitimiden) und Poly(indoloimidazolen) belegt werden^[83].

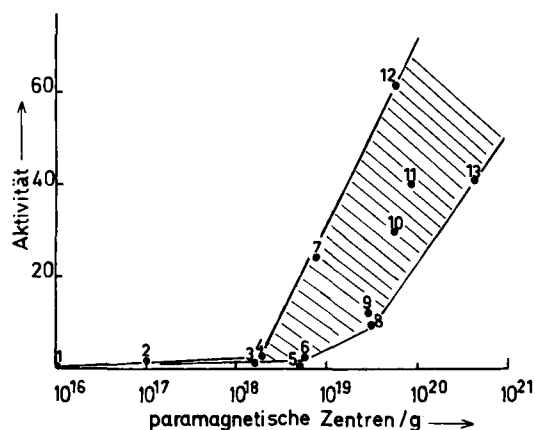
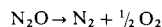


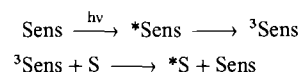
Abb. 2. Korrelation zwischen der katalytischen Aktivität für die Zersetzung von Distickstoffoxid



und dem Logarithmus der Konzentration an paramagnetischen Zentren im Katalysator [83]. 1) Melon; 2) Terephthalaldehyd-Benzidin-Polykondensat; 3) Tetrachlor-*p*-benzochinon-Benzidin-Polykondensat; 4) Poly(chinoxalin) 1; 5) Poly(diphenyl-diacetylen); 6) Poly(chinoxalin) 2; 7) Poly(acrylnitril), pyrolysiert bei 25°C; 8) Anilinschwarz; 9) Paraminbraun; 10) Poly(benzimidazol); 11) Poly(isopren), umgesetzt mit Tetrachlor-*p*-benzochinon; 12) Poly(acrylnitril), pyrolysiert bei 350°C; 13) Poly(isopren), umgesetzt mit *p*-Benzochinon. Die Aktivität ist in willkürlichen Einheiten, bezogen auf 1 m² Katalysatoroberfläche, gemessen [86a-c].

6. Polymergebundene Photosensibilisatoren

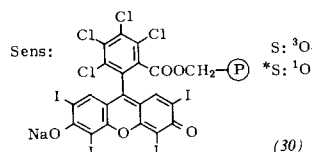
Eine andere Art der Katalyse liegt der Erzeugung von Molekülen im angeregten Zustand zugrunde: Ein Sensibilisator (Sens), im allgemeinen ein Farbstoff, wird durch Lichtenergie $h\nu$ zum Singulettzustand angeregt, geht darauf strahlungslos in einen längerlebigen Triplettzustand über und kann hieraus durch Energieübertragung ein Substratmolekül (S) aktivieren, wobei er in den Grundzustand zurückfällt:



Neckers et al.^[101a] haben den Sensibilisator Rose Bengale an vernetztes Poly(styrol) esterartig gebunden und zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff eingesetzt, der sofort mit geeigneten Acceptoren unter Oxidation reagierte. Tabelle 3 zeigt, daß die Reaktionen mit hohen Ausbeuten ablaufen; der Sensibilisator läßt sich einfach von der Lösung abfiltrieren und wieder verwenden.

Für die Speicherung von Sonnenenergie wird die Umwandlung von Norbornadien zu Quadricyclen durch Sonnenlicht in

Tabelle 3. Oxidation mit photochemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff ${}^1\text{O}_2$ [101a]. Sensibilisator: Rose Bengale (30), an mit Divinylbenzol vernetztes Poly(styrol) (P) gebunden.



${}^1\text{O}_2$ -Acceptor	Produkt	Ausb. [%]
		95
		69
		82

Gegenwart verschiedener polymerer Sensibilisatoren intensiv untersucht^[101b].

7. Metallhaltige polymere organische Katalysatoren

Im folgenden Abschnitt wenden wir uns nun den metallhaltigen polymeren organischen Katalysatoren zu. Sie sollen in zwei Gruppen eingeteilt werden: Bei der ersten enthalten die katalytischen Zentren freie Metalle, bei der zweiten ist das Metall in Form eines Ions, eines Komplexes oder eines Chelats an das Polymer gebunden. Die Koordinationspolymere werden hierbei nicht berücksichtigt.

7.1. Die Katalysatoren enthalten freies Metall

Auf den ersten Blick scheint die Gruppe der freien Metall enthaltenden Polymere den in der Technik weit verbreiteten Heterogenkatalysatoren auf anorganischen Trägern zu entsprechen mit dem Unterschied, daß der Träger ein Polymer ist. Aber schon hier endet die Analogie, denn organische Polymere lassen sich vielfältig chemisch wie physikalisch gestalten und dem Anwendungszweck anpassen. Beispielsweise lassen sich Metallpartikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 15 nm in einem polymeren Gel erzeugen, indem man eine Metallsalzlösung mit dem neutralen, leicht vernetzten Gel aus Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) äquilibriert und es danach mit Natrium-tetrahydridoborat behandelt. Durch die unterschiedliche Quellbarkeit des Gels in verschiedenen Lösungsmitteln kann über eine Diffusionskontrolle die Selektivität dieser nichtpyrophoren, leicht abtrennbaren und wiederverwendbaren Katalysatoren gesteuert werden. Dies wurde unter anderem für die Hydrierung von Zimtaldehyd überwiegend zu Hydrozimtaldehyd in Gegenwart eines Pd-haltigen Gels nachgewiesen; die Selektivität war höher als bei einem konventionellen Pd/C-Katalysator^[102]. Andererseits lassen sich auch PtO_2 -, Ni- oder Rh-Partikel durch vernetzende Grenzphasenkondensation in Mikrokapseln einschließen. Wird dem Ansatz noch ferromagnetisches Material zugesetzt, so können die Kapseln nach einer Hydrierung leicht durch ein Magnetfeld vom Ansatz abgetrennt werden^[103]. Als dritte Möglichkeit bietet sich das Dispergieren von Katalysatorpartikeln in festen Polymeren an, die nach geeigneter Formgebung, z. B. als Film, verfahrenstechnisch von Vorteil sind^[104].

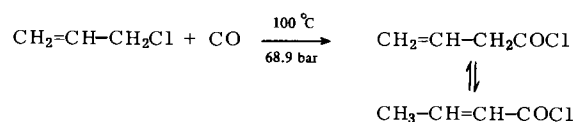
Bei den anorganischen Heterogenkatalysatoren ist seit langem bekannt, daß der Träger das abgeschiedene katalytisch aktive Material beeinflusst. Ein solcher Effekt wurde auch für Polymere als Träger vermutet. *Rase et al.*^[105] bestätigten diese Ansicht, als sie die katalytische Aktivität von Pt, das auf chemisch unterschiedliche Polyamide abgeschieden worden war, für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan untersuchten. Die Unterschiede konnten erst wesentlich später auf die bei der Präparation gebildeten Pt-Komplexe, die die N-Atome zweier Amidfunktionen enthalten, zurückgeführt werden^[106a, 106b]. Von *Beamer et al.*^[107] wurde Pd auf optisch aktive Poly(aminosäuren) niedergeschlagen und das Produkt als Hydrierkatalysator für prochirale C=C-Bindungen eingesetzt. Zwischen der Tertiärstruktur der Unterlage und der im Experiment gefundenen Richtung der optischen Aktivierung ergab sich eine enge Beziehung.

Eine elegante Methode der Abscheidung fein verteilter Metalle auf oder in Polymeren besteht in der Verwendung von Ionenaustauschern und ionenaustauschenden Polymeren. Hierbei nutzt man einerseits die mechanischen und geometrischen Eigenschaften, auch im Mikrobereich, dieser gut untersuchten Polymere, andererseits führen die isoliert gebundenen ionenaustauschenden Gruppen zu einer äußerst homogenen Verteilung der Metallionen oder Metallkomplexe. Durch einen sich anschließenden reduzierenden Prozeß, z. B. mit Hydrazin oder ohne zusätzliche Reagentien, kommt es dann zur Abscheidung von Metall in Form kleinster Partikel mit einem Durchmesser ≤ 2 nm mit hoher katalytischer Aktivität. Einige Beispiele sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Hingewiesen sei speziell auf eine Serie von Publikationen von *Germain et*

Als Katalysator diente ein mit dem Komplex $\text{Pt}(1,5\text{-Cyclooctadien})_2\text{Cl}_2$ beladener makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher.

7.2. Die Katalysatoren enthalten das Metall in Form einer Verbindung, eines Ions oder eines Komplexes

Polymere, insbesondere aber Ionenaustauscher und Polymere mit komplex- oder chelatbildenden Liganden, eignen sich ferner gut als Träger für katalytisch aktive Metallverbindungen. Einige Beispiele sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Vorteile dieser Katalysatoren sind wiederum ihre leichte Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit. Hinzu kommt, daß es für einen immobilisierten Komplex in einem starren System keine Sättigungskonzentration und keine Inaktivierung durch Di- oder Polymerbildung gibt. *Haag und Whitehurst*^[132] untersuchten die Carbonylierung von Allylchlorid in Gegenwart von Pd-Komplexen (Abb. 3). Während der zunächst vollstän-



dig lösliche, niedermolekulare (Homogen-)Katalysator mit steigender Katalysatorkonzentration seine Sättigung und damit eine von der vorhandenen Menge unabhängige Aktivität erreicht, wird für den hochmolekularen Katalysator, einen mit $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ beladenen, stark sauren Kationenaustauscher,

Tabelle 4. Metallbeladene Ionenaustauscher als Katalysatoren.

Ionenaustauscher	Typ [a]	Beladung mit	Aktivierung	katalysierter Prozeß	Lit.
Amberlyst 15	K; m; s. a.	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	NH_2NH_2	Hydrierung	[108]
Amberlite A 21	A; m; w. b.	K_2PdCl_4	NH_2NH_2	Hydrierung	[108]
Amberlite A 21	A; m; w. b.	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	Hydrierung Doppelbindungsverschiebung	[108–110]
Amberlyst A 27	A; m; s. b.	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2	Hydrierung	[111]
IRC 84	K; —; w. a.	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	Hydrierung	[112a, 112b]
Chelex 100	K; —; w. a.	PdCl_2	—	selektive Hydrierung konjugierter Doppelbindungen	[112c]
Amberlyst 15	K; m; s. a.	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	NH_2NH_2	Hydratation + Dehydrierung	[113a]
Kationenaustauscher	K; m; s. a.	AlCl_3	—	Alkan-Isomerisierung und -Spaltung	[113b]
Amberlyst 15	K; m; s. a.	$\text{Pt}(1,5\text{-cod})_2\text{Cl}_2$	—	Acetalisierung + Dehydratisierung + Hydrierung	[110]

[a] K = Kationenaustauscher; A = Anionenaustauscher; m = makroporös; s = stark; w = schwach; a = sauer; b = basisch.

al.^[114–118], deren Ergebnisse folgendermaßen zusammengefaßt werden können: Das Metall wird hochdispers im Austausch abgeschieden, wobei sich unterschiedlich aktive oder selektive Zonen bilden; die Aktivität, bezogen auf die Metallmenge, ist bedeutend höher als beim konventionellen Aktivkohleträger; die Selektivität für die partielle Hydrierung von Dreifachbindungen mit Pd-Katalysatoren ist gut, und es läßt sich eine gewisse Selektivität für substituierte Substrate nachweisen. Besonders aufmerksam gemacht sei auf die Möglichkeit, mit dem System Ionenaustauscher/Metall mehrere Reaktionen zu katalysieren, wie die folgende Sequenz zeigt^[110]:

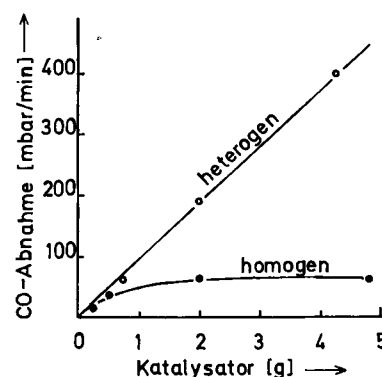
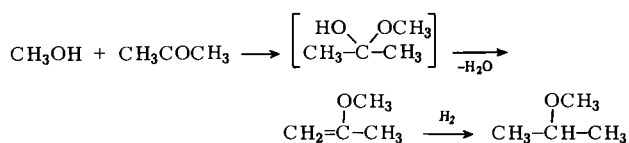


Abb. 3. Homogen und heterogen katalysierte Carbonylierung von Allylchlorid [132]. Homogene Katalyse mit $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2$; heterogene Katalyse mit Polystyrolsulfonsäureaustauscher, beladen mit $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Tabelle 5. Metallkomplex-beladene Polymere als Katalysatoren.

Polymer	Metallkomplex oder -ion	katalysierter Prozeß	Lit.
Poly(styrol)	AlCl ₃	Veretherung säureempfindlicher Alkohole	[119]
	Mo(CO) ₃	Friedel-Crafts-Reaktionen; selektiv hinsichtlich <i>p</i> -Substitution	[120]
Kationenaustauscher	Hg ²⁺	Hydratation von $\text{—C}\equiv\text{C—}$	[121 a–121 c]
		Transvinylierung	[122 a, 122 b]
	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon	[123]
	VO ²⁺ + Na ⁺	Epoxidierung von Cyclohexen	[124 a]
Anionenaustauscher	Mo-oxalat	Hydratation von Olefinen	[125]
	HWO ₂ [–]	Epoxidierung von Maleinsäure mit H ₂ O ₂	[126 a, 126 b]
	Pt ⁴⁺ , Pt ²⁺	Hydrosilylierung olefinischer Doppelbindungen	[127 a, 127 b]
	[Rh ₂ Cl ₉] [–]	Hydrosilylierung olefinischer Doppelbindungen	[127 c]
	Mo(CO) ₆	Epoxidierung von Propen	[124 b]
	[Mo ₂ O ₄ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂] ^{2–}	Epoxidierung von Cyclohexen	[124 c]
Poly(acrylnitril)	Cu ²⁺ , La ³⁺	Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid	[128]
Poly[pyro(acrylnitril)]	Ag ⁺	Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid	[129 a]
Poly(2,2'-disulfobiphenylenbenzochinon)			
Poly(vinylpyridin)	Pd ²⁺	Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd	[129 b]
	VO ²⁺	Epoxidierung von Cyclohexen	[124 d]
	Ni ²⁺ , Co ²⁺	Oligomerisierung von Olefinen	[130 a]
	RhCl(CO) ₂ ; RuCl ₂ (CO) ₃	Isomerisierung von 1-Buten	[130 b]
	Cu ²⁺ /Cu ⁺	Oxidative Polymerisation von Dimethylphenol	[131 a]
	Cu ²⁺ /Cu ⁺	2ROH + CO + 1/2 O ₂ → OC(OR) ₂ + H ₂ O	[131 b]

über einen weiten Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen Aktivität und Menge gefunden. Man umgeht also hier das Sättigungsphänomen und erzielt eine höhere Umsatzgeschwindigkeit.

Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich die Vorteile, die eine Immobilisierung, auch Heterogenisierung genannt, von an sich in nur homogener Phase hochwirksamen Katalysatoren bringen kann. Wenn man bedenkt, daß zur Zeit etwa 20 industrielle Prozesse mit Homogenkatalysatoren^[133] durchgeführt werden, z. B. die Hydrierung von Olefinen, die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden, die Carbonylierung von Alkoholen zu Säuren, die Oxidation von Olefinen zu Aldehyden, Ketonen und Vinyestern sowie zahlreiche Polymerisationen, so erkennt man die Bedeutung, die ein solcher verfahrenstechnischer Fortschritt jeweils hat. Es sind deshalb seit Ende der sechziger Jahre intensive Anstrengungen zur Immobilisierung von Homogenkatalysatoren unternommen worden.

Homogenkatalysatoren sind chemisch klar definierte, reproduzierbar darstellbare Substanzen. Da die sterische wie auch die elektronische Umgebung der katalytischen Zentren der Homogenkatalysatoren in weiten Grenzen variierbar ist, kann die Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit gesteuert werden. Dies trifft in keiner Weise für Heterogenkatalysatoren zu, die deshalb nur schwierig weiterzuentwickeln sind. Zudem ist bei ihnen nur ein geringer Teil der aktiven Zentren zugänglich und damit effektiv, während sich in homogener Phase im Prinzip sämtliche aktiven Moleküle am Reaktionsgeschehen beteiligen. Auch läßt sich vielfach die homogenkatalysierte Reaktion unter mildereren Bedingungen durchführen, sie zeigt auch eine bessere Massen- und Wärmecharakteristik. Neben diesen klaren Vorteilen der Homogenkatalysatoren dürfen aber einige bei der industriellen Anwendung auftretende Probleme nicht verschwiegen werden. Zunächst wirken einige dieser Edelmetallkomplexe auf die Reaktoren korrosiv, wobei es an den Reaktorwänden zur Metallabscheidung kommt; dies bedeutet Verlust an Katalysator und das Entstehen neuer aktiver Zentren mit unerwünschten Eigenschaften. Neben einer nur schwierig zu realisierenden kontinuierlichen Reaktionsführung besteht der Hauptnachteil jedoch in der schwierigen Rückgewinnung, die je nach Katalysatorart und Produkt

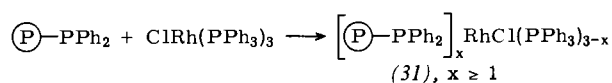
aufwendige, oft mehrmalige Abtrennungsoperationen erfordert, wobei in manchen Fällen gar nicht der aktive Katalysator, sondern nur ein Teil des Edelmetalls wiedergewonnen werden kann.

Zur Abtrennung und Rückgewinnung sind mehrere Verfahren vorgeschlagen worden. *Manasser*^[134] versuchte, das Problem mit einem chemisch nur geringfügig veränderten Homogenkatalysator durch Reaktion in zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen zu lösen. Die eine Phase enthielt den Katalysator, die andere Substrat und Produkt. Die ersten Versuche sind ermutigend, aber vom Prinzip her sind die Anwendungsmöglichkeiten stark eingeschränkt. Ebenfalls in homogener Phase arbeiteten *Bayer* und *Schurig*^[135], die an löslichem Poly(styrol), das mit Phosphangruppen funktionalisiert war, durch Ligandenaustausch Homogenkatalysatoren banden. Der durch Membranfiltration isolierte polymere Katalysator wurde erfolgreich und wiederholt eingesetzt.

Die Anstrengungen in Industrie und Wissenschaft konzentrieren sich zur Zeit vor allem auf die chemische Fixierung bekannter, aktiver Homogenkatalysatoren an organische, vernetzte Polymere, in jüngster Zeit auch an anorganische Träger^[136a–136c].

Die zur Immobilisierung von Homogenkatalysatoren geeigneten Polymeren mit der weit überwiegend benutzten Arylphosphangruppierung werden heute nahezu ausschließlich über polymeranaloge Reaktionen erhalten. Für Poly(styrol) haben sich die in Abbildung 4 skizzierten Schritte bewährt^[137].

Der Katalysator selbst wird in einem weiteren Schritt durch Ligandenaustausch mit einem Homogenkatalysator erhalten. Am Beispiel des Wilkinson-Katalysators (31) sei das illustriert.



Damit die gebundenen Metallkomplexe katalytisch aktiv werden, ist manchmal eine besondere Behandlung notwendig. Voraussetzung für eine katalytische Wirksamkeit ist das Vorhandensein einer freien Koordinationsstelle am Metall^[138].

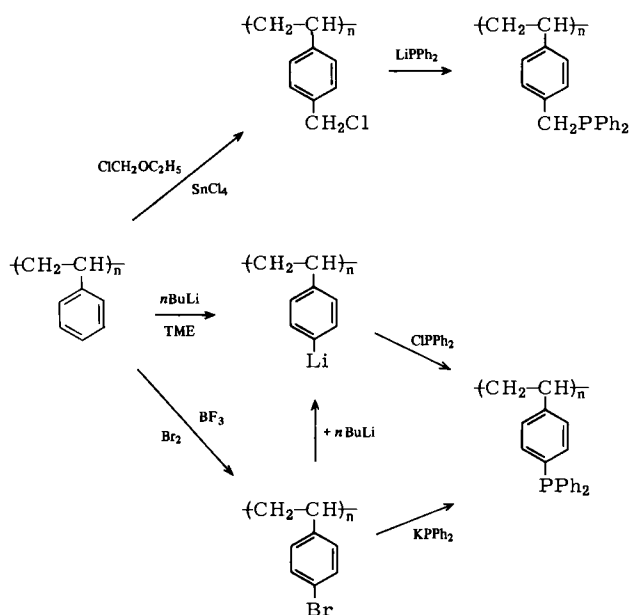


Abb. 4. Polymeranaloge Reaktionen an Poly(styrol) (Homopolymerisat oder mit Divinylbenzol vernetztes Perlpolymerisat) zur Einführung von Phosphan-
gruppen [137]. TME = Tetramethylendiamin.

Neben der als Testreaktion meist verwendeten Hydrierung sind bisher mit diesen neuen Katalysatoren Hydrosilylierungen^[139a, 139b], Hydroformylierungen^[140–142], die Carbonylierung von Methanol^[143a, 143b], Isomerisierungen^[144], Oligomerisierungen und Cyclooligomerisierungen^[145a–146b] untersucht worden. Hierbei wurden zum Teil erhebliche Unterschiede in der Produktverteilung im Vergleich zu den reinen Homogenkatalysatoren beobachtet.

Der immobilisierte Homogenkatalysator erwies sich entgegen seiner scheinbaren Einfachheit als ein recht kompliziertes Gebilde. Schon die Struktur des gebundenen Komplexes ist in vielen Fällen ungeklärt. Während die in homogener Phase an lösliche Polymere fixierten aktiven Metallkomplexe durch den Immobilisierungsprozeß nur in geringem Maß ihre Eigenschaften veränderten, ist dies bei den an vernetzte, also nur begrenzt quellbare Polymere, gebundenen Katalysatoren in erheblichem Maß der Fall. Die im allgemeinen zum Vergleich herangezogene Reaktionsgeschwindigkeit des Homogenkatalysators und die gegebenenfalls unterschiedliche Produktverteilung konnten selten mehr aussagen, als daß ein Unterschied besteht; ein theoretisches, quantitatives Erfassen der Reaktionskinetik war bisher nicht möglich. So wird der katalytische Prozeß beispielsweise durch folgende Faktoren beeinflusst: Korngröße des Polymers, Verteilung des Katalysators im Korn, Porengröße, -zahl und -struktur unter den Reaktionsbedingungen, Ligandenzahl am Polymer (Mehrfachkoordination), Steifheit des Polymers (Vernetzergehalt), Quellverhalten des Polymers durch Substrat, Produkt und Lösungsmittel. Durch diese Faktoren werden in schwer erfaßbarer Weise einerseits die chemische Struktur der katalytischen Zentren und andererseits die Diffusionsgeschwindigkeiten von Substrat und Produkt beeinflusst. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß beobachtete Effekte mehrere Ursachen haben. Beispielsweise wird häufig eine Abstufung in der Reaktionsgeschwindigkeit nach Größe und Verzweigkeit des Substrates gefunden, wie dies Tabelle 6 für die Hydrierung mit einem immobilisierten Wilkinson-Katalysator zeigt^[147]. Die hier beobachtete Selektivität beruht sicherlich auf einer Kombination mehrerer

Tabelle 6. Relative Hydriergeschwindigkeiten von Olefinen in Gegenwart von Rhodiumkatalysatoren [147]. Hydrierbedingungen: 1 M Olefinlösung in Benzol, 25 °C, 1013 mbar. Katalysator I: $[(\text{P}-\text{PPh}_2)_3\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]^-$; P : Chloromethyliertes, mit 1.8 % Divinylbenzol vernetztes Styrolperpolymerisat, $\varnothing 15\text{--}35\ \mu\text{m}$; 0.13 mmol Rh/g trockenes Polymer; Katalysator II: $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$, 2.5 mmol.

Olefin	Kat. I	Kat. II
1-Hexen	2.55	1.4
Cyclohexen	1.00	1.00
Octadecen (Isomergemisch)	1/2.06	1/1.4
Cycloocten	1/2.54	1.0
Cyclodocen (cis und trans)	1/4.45	1/1.15
2-Cholesten	1/32	1/1.4

diffusionsbestimmender Parameter. Die absolute Hydriergeschwindigkeit des Heterogenkatalysators beträgt $\frac{1}{6}$ des Wertes für den Homogenkatalysator. Umgekehrt wurde eine um den Faktor 25 erhöhte Geschwindigkeit bei immobilisiertem Titanocen^[148, 149] beobachtet (Tabelle 7). Als Erklärung wird

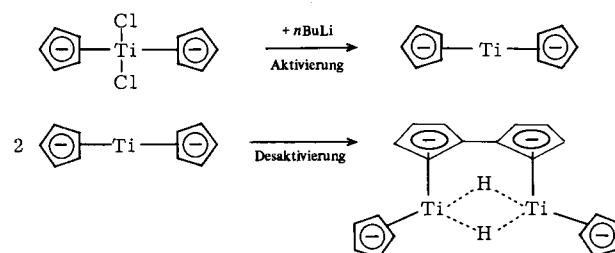
Tabelle 7. Hydrierung von Cyclohexen mit Titanocen-Katalysatoren [148]. Hydrierbedingungen: 1.16 M Cyclohexenlösung in *n*-Hexan, 20 °C, 1013 mbar.

	v [ml H ₂ /(min · mÄqu. Ti)]	$\frac{v_{\text{heterogen}}}{v_{\text{homogen}}}$
Homogenkatalysator	28.0	—
Immobilisierter Katalysator [a]	88.7	3.2
Immobilisierter Katalysator, gemahlen	714	25.5

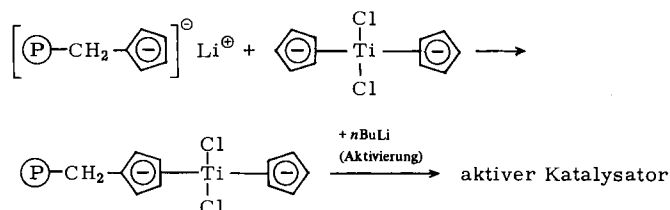
[a] Titanocen gebunden an mit 20 % Divinylbenzol vernetztem, makroporösem Styrolperpolymerisat; 0.28 mÄqu. Ti/g.

vermutet, daß durch die Fixierung des Titankomplexes an die sehr steife Matrix eine Desaktivierung durch Dimerisierung oder Polymerisation verhindert wird.

Monomerer Titanocen-Katalysator



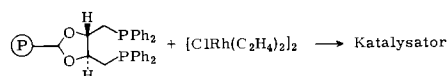
Polymerer Titanocen-Katalysator



Ein sehr weitgehender Einfluß der Matrix wurde bei Verwendung eines chiralen Liganden von Kagan et al.^[150] beobachtet (Tabelle 8). Das als Träger für den Rhodiumkomplex mit 2 % Divinylbenzol vernetzte Poly(styrol) ermöglichte nur Hydrierungen in Benzol, und auch darin betrugen die optischen Ausbeuten nur $\frac{1}{10}$ der Ausbeuten, die mit dem niedermolekularen Homogenkatalysator gefunden worden waren. Für Umsetzungen in polaren Lösungsmitteln war der Katalysator

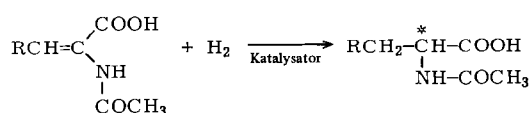
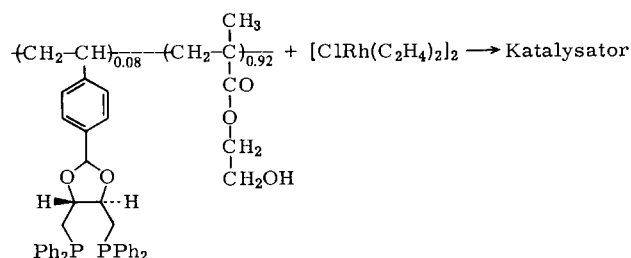
ungeeignet, z. B. schrumpfte er in Ethanol sehr stark unter Aktivitätsverlust. Wurde als Wasserstoffquelle ein Dihydrosilan eingesetzt, so konnte Acetophenon mit großer chemischer und optischer Ausbeute zu 1-Phenyl-ethanol reduziert werden.

Tabelle 8. Reduktion von Acetophenon durch Dihydrosilane in Gegenwart eines polymeren chiralen Rhodiumkatalysators [150]. \textcircled{P} = Poly(styrol), mit 2 % Divinylbenzol vernetzt.



R ¹	R ²	opt. Ausb. [%]
CH ₃	Ph	8
Ph	Ph	29
Ph	1-Naphthyl	52

Die optische Ausbeute war dabei ebenso groß wie beim niedermolekularen Modell und stieg in beiden Fällen mit zunehmender Sperrigkeit der Substituenten des Silans. Für den Einsatz dieses effektiven chiralen Katalysators in polaren Lösungsmitteln wurde der polymere Träger durch *Stille et al.* [151a, 151b] geändert. Das Copolymerisat aus 2-*p*-Styryl-4,5-bis(tosyloxymethyl)-1,3-dioxolan, 2-Hydroxyethylmethacrylat und einer kleinen Menge Ethylendimethacrylat ergab nach Phosphonierung mit Natriumdiphenylphosphid eine in polaren Lösungsmitteln gut quellbare Matrix. Mit dem nunmehr zugänglichen



(32), R = Ph (34), 86% opt. Ausb.
(33), R = H (35), 52–60% opt. Ausb.

polaren, chiralen Rhodium-Heterogen-Katalysator wurden α -Acetamido-zimtsäure (32) und α -Acetamido-acrylsäure (33) in Ethanol hydriert. Die optischen Ausbeuten an (34) bzw. (35) waren ähnlich wie beim Arbeiten mit dem niedermolekularen Homogenkatalysator. Eine Wiederverwendung des Katalysators war möglich, er war jedoch gegenüber Sauerstoff empfindlicher als der analoge Katalysator auf der Basis von Poly(styrol).

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Kenntnisse über die immobilisierten Homogenkatalysatoren sehr lückenhaft sind und eine systematische Untersuchung ihrer Eigenschaften noch am Anfang steht. Die bisherigen Untersuchungen konnten aber zeigen, daß diese neuen Katalysatoren wertvolle Eigenschaften besitzen: Sie sind leicht abtrennbar und oft ohne Aktivitätsverlust wiederverwendbar; die Veränderung

der Porosität führt zu geänderter Selektivität^[152]; die oft bevorzugte hydrophobe Matrix schützt das aktive Zentrum vor Desaktivierung durch Sauerstoff und Wasser^[119, 153]; durch Fixierung von zwei oder mehreren Katalysatoren an einen Träger lassen sich Mehrstufenreaktionen in einem Reaktor nacheinander^[143b, 154], möglicherweise sogar nebeneinander durchführen; die Fixierung der aktiven Zentren an eine steife Matrix verhindert ihre desaktivierende Reaktion miteinander^[148, 149]; die Verwendung chiraler Liganden ermöglicht die Synthese optisch aktiver Verbindungen^[150–151b]. Diese Liste von günstigen Eigenschaften wird sich in Zukunft sicherlich noch verlängern.

Eingegangen am 24. Oktober 1977,
ergänzt am 26. Juni 1978 [A 231]

- [1a] T. Kunitake, Y. Okahata, Adv. Polym. Sci. 20, 159 (1976).
- [1b] C. G. Overberger, A. Meenakshi, T. Tomono, A. C. Guterl, Jr., L. J. Mathias, J. Polym. Sci., Polym. Symp., im Druck.
- [2] T. Shimidzu, Adv. Polym. Sci. 23, 55 (1977).
- [3] G. Manecke, Chimia 28, 9 (1974).
- [4] O. Zaborzky: Immobilized Enzymes. CRC Press, Cleveland (Ohio) 1973.
- [5] L. Goldstein, G. Manecke, Appl. Biochem. Bioeng. 1, 1 (1976).
- [6] W. Dawyoff, Faserforsch. Textiltech. 25, 450, 499 (1974); 27, 33, 189 (1976).
- [7] A. Ledwith, D. C. Sherrington in A. Ledwith, A. M. North: Molecular Behaviour and the Development of Polymeric Materials. Chapman and Hall, London 1975, S. 303.
- [8] W. Hanke, Z. Chem. 9, 1 (1969).
- [9] J. Manasson, Fortsch. Chem. Forsch. 25, 1 (1972).
- [10] D. R. Cooper, A. M. G. Law, B. J. Tighe, Brit. Polym. J. 5, 163 (1973).
- [11] E. M. Cernia, M. Graziani, J. Appl. Polym. Sci. 18, 2725 (1974).
- [12a] J. C. Bailar, Jr., Catal. Rev. Sci. Eng. 10, 17 (1974).
- [12b] D. Commereuc, G. Martino, Rev. Inst. Fr. Pet. 30, 89 (1975).
- [13a] F. R. Hartley, P. N. Vezey, Adv. Organomet. Chem. 15, 189 (1977).
- [13b] R. H. Grubbs, Chemtech 7, 512 (1977).
- [13c] N. K. Mathur, R. E. Williams, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C 15, 117 (1976).
- [14] J. J. Birktoft, D. M. Blow, J. Mol. Biol. 68, 187 (1972).
- [15] D. M. Blow, J. J. Birktoft, B. S. Hartley, Nature 221, 337 (1969).
- [16] L. Lawrence, W. J. Moore, J. Am. Chem. Soc. 73, 3973 (1951).
- [17] G. E. Underwood, F. E. Deathrage, Science 115, 95 (1952).
- [18] J. C. Paulson, F. E. Deathrage, J. Biol. Chem. 205, 909 (1953).
- [19] J. C. Paulson, F. E. Deathrage, E. F. Almy, J. Am. Chem. Soc. 75, 2039 (1953).
- [20] J. R. Whitaker, F. E. Deathrage, J. Am. Chem. Soc. 77, 3360, 5298 (1955).
- [21] P. Riesz, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc. 76, 992 (1954).
- [22] S. Affrossman, J. Chem. Soc. B 1966, 1015.
- [23] N. Hartler, K. Hyllengren, J. Polym. Sci. 55, 779 (1961).
- [24] H. Morawetz, C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaroslavsky, J. Am. Chem. Soc. 90, 651 (1968).
- [25] C. L. Arcus, C. G. Gonzales, D. F. C. Linnekar, Chem. Commun. 1969, 1377.
- [26] R. Fernández-Prini, E. Baumgartner, J. Am. Chem. Soc. 96, 4489 (1974).
- [27] T. Rudolfo, J. A. Hamilton, E. H. Cordes, J. Org. Chem. 39, 2281 (1974).
- [28] C. G. Overberger, T. W. Smiths in J. A. Moor: Reactions on Polymers. D. Reidel, Dordrecht 1973.
- [29] C. G. Overberger, T. St. Pierre, C. Yaroslavsky, S. Yaroslavsky, J. Am. Chem. Soc. 88, 1184 (1966).
- [30] C. G. Overberger, M. Morimoto, I. Cho, J. C. Salamone, Macromolecules 2, 553 (1969); J. Am. Chem. Soc. 93, 3228 (1971).
- [31] C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaroslavsky, J. Am. Chem. Soc. 89, 6231 (1967).
- [32] T. Kunitake, Y. Okahata, R. Ando, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1509 (1974).
- [33] T. Kunitake, Y. Okahata, Bioorg. Chem. 4, 136 (1975).
- [34] T. Kunitake, Y. Okahata, J. Am. Chem. Soc. 98, 7793 (1976).
- [35] T. Kunitake, Y. Okahata, Macromolecules 9, 15 (1976).
- [36] T. Kunitake, Y. Okahata, Adv. Polym. Sci. 20, 217 (1976).
- [37] T. Kunitake, Y. Okahata, T. Sakamoto, J. Am. Chem. Soc. 98, 7799 (1976).
- [38] Y. Okahata, T. Kunitake, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 15, 2571 (1977).
- [39] R. Fernández-Prini, D. Turyn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1013.

- [40] I. M. Klotz, G. P. Royer, A. R. Sloniewsky, *Biochemistry* 8, 4752 (1969).
- [41] I. M. Klotz, V. H. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2717 (1968).
- [42] G. P. Royer, I. M. Klotz, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5885 (1969).
- [43] I. M. Klotz, G. P. Royer, I. A. Scarpa, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 68, 263 (1971).
- [44a] T. W. Johnson, I. M. Klotz, *Macromolecules* 6, 788 (1973).
- [44b] H. C. Kiefer, W. I. Congdon, I. S. Scarpa, I. M. Klotz, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69, 2155 (1972).
- [45a] V. S. Pshezhetskii, A. P. Lukyanova, V. A. Kabanov, *J. Mol. Catal.* 2, 49 (1977).
- [45b] V. S. Pshezhetskii, G. M. Nikolaev, A. P. Lukyanova, *Eur. Polym. J.* 13, 423 (1977).
- [46] H. H. Weetall: *Immobilized Enzymes, Antigens, Antibodies, and Peptides*. Marcel Dekker, New York 1975, Vol. 1.
- [47] K. Mosbach, *FEBS Lett.* 62 (Suppl.), E80 (1976).
- [48] S. A. Barker, P. J. Somers, R. Epton, J. V. McLaren, *Carbohydr. Res.* 14, 287 (1970).
- [49] G. Manecke in E. B. Mano: *Proc. Int. Symp. Macromolecules*, Rio de Janeiro 1974. Elsevier, Amsterdam 1975, S. 397.
- [50] G. Manecke, H.-G. Vogt, *Makromol. Chem.* 177, 725 (1976).
- [51] G. Manecke, R. Pohl, *Makromol. Chem.* 177, 1999 (1976).
- [52] B. J. Snyder, *Stärke* 12, 409 (1974).
- [53] R. A. Messing, A. M. Filbert, *Agric. Food Chem.* 23, 920 (1975).
- [54] W. H. Pitcher Jr., J. R. Ford, H. H. Weetall, *Methods Enzymol.* 44, 792 (1976).
- [55] G. P. Royer, J. P. Andres, *J. Macromol. Sci. Chem.* A7, 1167 (1973).
- [56] R. D. Mason, C. C. Detar, H. H. Weetall, *Biotechnol. Bioeng.* 17, 451, 1019 (1975).
- [57] W. R. Vieth, K. Venkatasubramanian, *Chemtech.* 3, 677 (1973).
- [58] J. Chibata, T. Tosa, T. Sato, T. Mori, Y. Matsuo in G. Terui: *Fermentation Technology Today* (Proc. Int. Ferment. Symp. 4th). Soc. Ferment. Technol. Japan, Osaka 1972, S. 383.
- [59] D. A. Self, G. Kay, M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioeng.* 11, 337 (1969).
- [60] I. Chibata, T. Tosa, T. Sato, T. Mori, K. Yamato in H. H. Weetall, S. Suzuki: *Immobilized Enzyme Technology, Research and Applications*. Plenum Press, New York 1975, S. 111.
- [61] I. Chibata, T. Tosa, T. Sato, *Appl. Microbiol.* 27, 878 (1974).
- [62] B. Mattiasson, K. Mosbach, *Biochim. Biophys. Acta* 235, 253 (1971).
- [63] T. M. S. Chang in [46], dort S. 245.
- [64] W. E. Hornby, J. Campbell, D. J. Inman, D. L. Morris in E. K. Pye, L. B. Wingard, Jr.: *Enzyme Engineering*. Plenum Press, New York 1974, Vol. 2, S. 401.
- [65] G. G. Guilbault, *Pure Appl. Chem.* 25, 727 (1971); vgl. auch [46], dort S. 293.
- [66a] J. Fendler, E. Fendler: *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York 1975.
- [66b] E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 89, 521 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 493 (1977).
- [67] J. M. Brown, J. A. Jenkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 458.
- [68] S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5956 (1975).
- [69a] S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6270 (1976).
- [69b] S. L. Regen, *J. Org. Chem.* 42, 875 (1977).
- [69c] H. Komeili-Zadeh, H. J.-M. Dou, J. Metzger, *J. Org. Chem.* 43, 156 (1978).
- [70a] S. Colonna, R. Fornasier, U. Pfeiffer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1978, 8.
- [70b] E. Chiellini, R. Solaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 231.
- [71] M. Cinouini, S. Colonna, H. Molinari, F. Montanari, P. Tundo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 394.
- [72] M. Tomoi, T. Takubo, M. Ikeda, H. Kakiuchi, *Chem. Lett.* 1976, 473.
- [73] R. Breslow, H. Kohn, B. Siegel, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1645.
- [74] A. Havada, M. Furue, S. Nozakura, *Macromolecules* 9, 705 (1976).
- [75] S. Inoue, S. Ohashi, A. Tabata, T. Tsuruta, *Macromol. Chem.* 112, 66 (1968).
- [76] S. Ohashi, S. Inoue, *Makromol. Chem.* 150, 105 (1971); 160, 69 (1972).
- [77] S. Inoue, S. Ohashi, Y. Unno, *Polym. J.* 3, 611 (1972).
- [78a] T. Yamashita, H. Yasueda, N. Nakamura, *Chem. Lett.* 1974, 585.
- [78b] T. Yamashita, H. Yasueda, Y. Miyauchi, N. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 1532 (1977).
- [79] T. Yoshida, S. Uemura, K. Hasebe, T. Ho, H. Yamato, *Gesuido-Kyokai-Shi* 9, 23 (1972).
- [80] T. Yoshida, Y. Ueno, S. Numata, K. Hasebe, H. Kitawaka, *Mizu Shori Gijutsu* 15, 851 (1974); *Chem. Abstr.* 83, 180016e (1975).
- [81] J. Manassen, Sh. Khalif, *J. Catal.* 13, 290 (1969).
- [82] K. Uehara, T. Kumugi, K. Misumi, *Nippon Kagaku Kaishi* 1974, 36; *Chem. Abstr.* 80, 81737 (1974).
- [83] J. Gallard-Nechtschein, A. Pecher-Reboul, Ph. Traynard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 960.
- [84] J. Gallard-Nechtschein, A. Pecher-Reboul, Ph. Traynard, *J. Catal.* 13, 261 (1969).
- [85] J. Gallard, M. Nechtschein, M. Soutif, Ph. Traynard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 2209.
- [86a] J. Gallard, Th. Laederich, R. Salle, Ph. Traynard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 2204.
- [86b] F. Dawans, J. Gallard, Ph. Theyssié, Ph. Traynard, *J. Polym. Sci. C*, 4, 1385 (1963).
- [86c] J. Gallard, Ph. Traynard, *C. R. Acad. Sci.* 254, 3529 (1962).
- [87] A. A. Berlin, V. P. Parini, R. Al'manbetov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 166, 595 (1966); *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* 166, 104 (1966).
- [88] Yu. M. Pausshkin, L. M. Bulova, L. M. Amelekhina, S. N. Alekseev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 180, 367 (1968); *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* 180, 443 (1968).
- [89] Yu. M. Pausshkin, L. P. Loseva, Yu. P. Losev, V. N. Isakovich, A. F. Lumin, A. D. Gornstein, *Kinet. Catal.* (USSR) 17, 136 (1976).
- [90] I. R. Daydova, S. L. Kiperman, A. A. Slinkin, A. A. Dulov, *Bull. Acad. Sci. USSR* 1964, 1502.
- [91] J. Manassen, J. Wallach, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2671 (1965).
- [92] M. B. Cutlip, M. S. Peters, *Symp. Recent Adv. React. Kinet. Catal., Pt. I. Sixtieth Ann. Meeting*, New York, Nov. 1967.
- [93] A. V. Topchiev, M. A. Geiderikh, B. E. Daydova, V. A. Kargin, B. A. Krentsel, I. M. Kustanovich, C. S. Polak, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 128, 312 (1959).
- [94] A. V. Topchiev, *J. Polym. Sci. A1*, 591 (1963).
- [95] E. S. Dokukina, S. Z. Roginski, M. M. Sakharov, A. V. Topchiev, M. A. Geiderikh, B. E. Daydova, B. A. Krentsel, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 137, 893 (1961).
- [96a] J. Manassen, Sh. Khalif, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1943 (1966).
- [96b] K. Uehara, T. Kunugi, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, im Druck.
- [97] J. Gallard, Ph. Traynard, *C. R. Acad. Sci.* 254, 3529 (1962).
- [98] M. Nechtschein, A. Reboul, *C. R. Acad. Sci. C* 264, 1220 (1967).
- [99a] Y. Iwasawa, H. Nobe, S. Ogasawara, *J. Catal.* 31, 444 (1973).
- [99b] Y. Iwasawa, S. Ogasawara, *J. Catal.* 46, 132 (1977).
- [100] H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40, 184 (1967).
- [101a] E. C. Blossey, D. C. Neckers, C. Douglas, A. L. Thayer, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5820 (1973).
- [101b] R. H. Hautala, J. Little, E. Sweet, *Sol. Energy* 19, 503 (1977).
- [102] L. Hines, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, *J. Catal.* 38, 435 (1975).
- [103] M. J. Marquisee, W. W. Prichard, *US-Pat.* 3954666 (1974), du Pont; *Chem. Abstr.* 85, 25890h (1976).
- [104] A. D. Babneev, V. P. Gostikin, K. N. Belonogov, L. K. Filippenko, *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 16, 382 (1973); *Chem. Abstr.* 79, 42070j (1973).
- [105] D. D. Harrison, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6, 161 (1967).
- [106a] J. R. Bernard, Hoang Van Can, S. J. Teichner, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 73, 799 (1976); 74, 475 (1977).
- [106b] P. Dini, J. C. J. Bart, G. Cum, N. Giordano, *J. Mol. Catal.* 2, 95 (1977).
- [107] R. L. Beamer, W. D. Brown, *J. Pharm. Sci.* 60, 583 (1971).
- [108] W. O. Haag, D. D. Whitehurst, *DOS* 1800380 (1969), Mobil Oil Corp.; *Chem. Abstr.* 71, 33823q (1969).
- [109] W. O. Haag, D. D. Whitehurst, *DOS* 1800371 (1969), Mobil Oil Corp.; *Chem. Abstr.* 71, 114951 g (1969).
- [110] W. O. Haag, D. D. Whitehurst, *DOS* 1800379 (1969), Mobil Oil Corp.; *Chem. Abstr.* 72, 31192e (1970).
- [111] J. Sabadie, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 911.
- [112a] Y. Nakamura, H. Hirai, *Chem. Lett.* 1974, 809.
- [112b] Y. Nakamura, H. Hirai, *Noguchi Kenkyusho Jiho* 20, 2 (1977); *Chem. Abstr.* 87, 207139u (1977).
- [112c] Y. Nakamura, H. Hirai, *Japan. Kokai* 77-68,108; *Chem. Abstr.* 87, 118380y (1977).
- [113a] J. M. Tibbit, B. C. Gates, J. R. Katzer, *J. Catal.* 38, 505 (1975).
- [113b] V. L. Magnotta, B. C. Gates, *J. Catal.* 46, 266 (1977).
- [114] R. Linarte-Lazcano, J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 1869.
- [115] R. Linarte-Lazcano, P. Pedroza, M. Sabadie, J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 1129.
- [116] J. Sabadie, J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 1133.
- [117] M. Paez-Pedroza, I. Schifter, J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 1977.
- [118] J. Sabadie, G. Descotes, J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1855.
- [119] D. C. Neckers, D. A. Kooistra, G. W. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3984 (1972).
- [120] C. P. Tsonis, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* 114, 293 (1976).
- [121a] M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4740 (1953).
- [121b] J. D. Billimoria, N. F. McLagan, *J. Chem. Soc.* 1954, 3257.
- [121c] R. Heilman, R. Glenat, *C. R. Acad. Sci.* 240, 2317 (1955).
- [122a] J. J. Godfrey, *US-Pat.* 3786102 (1971), W. R. Grace; *Chem. Abstr.* 80, 82074r (1974).
- [122b] J. J. Godfrey, *US-Pat.* 3813348 (1974), W. R. Grace; *Chem. Abstr.* 81, 37243e (1974).
- [123] G. M. Panchenkov, L. L. Kozlov, G. N. Mukhina, A. S. Drozdov, *UdSSR-Pat.* 536159; *Chem. Abstr.* 86, 120885g (1977).
- [124a] G. L. Linden, M. F. Farona, *Inorg. Chem.* 16, 3170 (1977).
- [124b] S. Ivanov, R. Boeva, S. Tanielyan, *React. Kinet. Catal. Lett.* 5, 297 (1976).

- [124c] J. Sobczak, J. J. Ziolkowski, J. Mol. Catal. 3, 165 (1977/78).
 [124d] G. L. Linden, M. F. Farona, J. Catal. 48, 284 (1977).
 [125] S. N. Massie, US-Pat. 3810849 (1972), Universal Oil Products; Chem. Abstr. 81, 54839w (1974).
 [126a] G. G. Allan, A. N. Neogie, J. Phys. Chem. 73, 2093 (1969).
 [126b] G. G. Allan, A. N. Neogie, J. Catal. 19, 256 (1970).
 [127a] N. A. Filippov, V. O. Reikhsfel'd, T. N. Zaslavskaya, G. A. Kuz'mina, Zh. Obshch. Khim. 47, 1374 (1977).
 [127b] V. O. Reikhsfel'd, N. A. Filippov, T. N. Zaslavskaya, G. A. Kuz'mina, Zh. Obshch. Khim. 47, 1488 (1977).
 [127c] V. O. Reikhsfel'd, N. A. Filippov, A. V. Nikitin, Zh. Obshch. Khim. 47, 959 (1977).
 [128] H. P. Angstadt, US-Pat. 4034047 (1977), Suntech. Inc.; Chem. Abstr. 87, 134594b (1977).
 [129a] H. V. Holler, DOS 2445366 (1975), Shell International Research; Chem. Abstr. 83, 28812d (1975).
 [129b] H. Arai, M. Yashiro, J. Mol. Catal. 3, 427 (1977/78).
 [130a] P. L. Ragg, DOS 1937232 (1970), Imperial Chemical Industries; Chem. Abstr. 72, 796312 (1970).
 [130b] C. Carlini, G. Braca, F. Ciardelli, G. Sbrana, J. Mol. Catal. 2, 379 (1977).
 [131a] E. Tsuchida, H. Nishide, Adv. Polym. Sci. 24 (Mol. Prop.), 1 (1977).
 [131b] E. M. Cernia, M. Graziani, J. Appl. Polym. Sci. 18, 2741 (1974).
 [132] W. O. Haag, D. D. Whitehurst, 2nd North Am. Meet. Cat. Soc. 1971; vgl. [11], dort S. 2733.
 [133] A. L. Robinson, Science 194, 1151 (1976).
 [134] Y. Dror, J. Manassen, J. Mol. Catal. 2, 219 (1977).
 [135] E. Bayer, V. Schurig, Angew. Chem. 87, 484 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 493 (1975).
 [136a] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, T. E. Lester, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Catal. 43, 331 (1976).
 [136b] L. Horner, F. Schumacher, Justus Liebig's Ann. Chem. 1976, 633.
 [136c] M. Bartholin, J. Conan, A. Guyot, J. Mol. Catal. 2, 307 (1977).
 [137] R. H. Grubbs, S.-C. H. Su, J. Organomet. Chem. 122, 151 (1976).
 [138] J. P. Collman, Acc. Chem. Res. 1, 137 (1968).
 [139a] I. Dietzmann, D. Tomanova, J. Hetflejš, Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 123 (1974).
 [139b] Z. Michalska, J. Mol. Catal. 3, 125 (1977/78).
 [140] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Organomet. Chem. 87, 189 (1975).
 [141a] C. U. Pittman, Jr., R. L. Smith, R. M. Hanes, J. Am. Chem. Soc. 97, 1742 (1975).
 [141b] C. U. Pittman, Jr., R. M. Hanes, J. Am. Chem. Soc. 98, 5402 (1976).
 [142a] A. R. Sanger, L. R. Schallig, J. Mol. Catal. 3, 101 (1977/78).
 [142b] H. Arai, J. Catal. 51, 135 (1978).
 [143a] M. S. Scurrrell, Platinum Met. Rev. 21, 92 (1977).
 [143b] K. M. Webber, B. C. Gates, W. Drenth, J. Mol. Catal. 3, 1 (1977/78).
 [144] G. Braca, G. Sbrana, C. Carlini, F. Ciardelli in B. Delmon, G. James: Catal., Proc. Int. Symp. 1974, S. 307. Elsevier, Amsterdam 1975.
 [145a] N. Kawata, T. Mizoki, A. Ozaki, J. Mol. Catal. 1, 275 (1975/76).
 [145b] G. O. Evans, C. U. Pittman, Jr., R. McMillan, R. T. Beach, R. Jones, J. Organomet. Chem. 67, 295 (1974).
 [145c] K. Kaneda, M. Terasawa, T. Iminaka, S. Teranishi, Tetrahedron Lett. 1977, 2957.
 [146a] C. U. Pittman, Jr., S. K. Wu, S. E. Jacobson, J. Catal. 44, 87 (1976).
 [146b] C. U. Pittman, Jr., S. E. Jacobson, J. Mol. Catal. 3, 293 (1977/78).
 [147] R. H. Grubbs, L. C. Kroll, E. M. Sweet, J. Macromol. Chem., Polym. Chem. Ed. A7, 1047 (1973).
 [148] W. D. Bonds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., E. S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, J. Am. Chem. Soc. 97, 2128 (1975).
 [149] E. S. Chandrasekaran, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, Jr., J. Organomet. Chem. 120, 49 (1976).
 [150] W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang, H. B. Kagan, J. Am. Chem. Soc. 95, 8295 (1973).
 [151a] N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bartelo, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 98, 5400 (1976); 100, 264 (1978).
 [151b] T. Masuda, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 100, 268 (1978).
 [152] G. Strukul, P. D'Olimpio, M. Bonivento, F. Pinna, J. Mol. Catal. 2, 179 (1977).
 [153] C. U. Pittman, Jr., R. H. Hanes, Ann. N. Y. Acad. Sci. 239, 76 (1974).
 [154] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 97, 1749 (1975).

Zeit, Struktur und Fluktuationen (Nobel-Vortrag)**

Von Ilya Prigogine*

Wir haben uns mit den grundsätzlichen Problemen einer thermodynamischen Konzeption befaßt, die sich aus den mikroskopischen und makroskopischen Aspekten des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ergeben. Es wird gezeigt, daß Nichtgleichgewicht eine Quelle für Ordnung werden kann und daß irreversible Prozesse zu einer neuen Art von dynamischen Zuständen der Materie führen können, den „dissipativen Strukturen“. Die thermodynamische Theorie solcher Strukturen wird skizziert. Eine mikroskopische Definition der irreversiblen Prozesse wird vorgestellt, und es wird eine Transformationstheorie entwickelt, die es uns ermöglicht, nicht-unitäre Bewegungsgleichungen einzuführen, welche explizit Irreversibilität und Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht erkennen lassen. Die Arbeiten der Brüsseler Gruppe auf diesem Gebiet sollen hier in einer Übersicht zusammengefaßt werden. Wir glauben, daß wir erst am Anfang einer neuen Entwicklung der theoretischen Chemie und Physik stehen, in der thermodynamische Konzeptionen eine immer größere Rolle spielen werden.

1. Einführung

In Physik und Chemie steht das Zeitproblem in enger Beziehung zur Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermo-

dynamik. So könnte der Titel dieses Vortrages auch anders lauten: „Die makroskopischen und mikroskopischen Aspekte des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik“.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in der Geschichte der Naturwissenschaft eine grundlegende Rolle weit jenseits seines ursprünglichen Geltungsbereiches gespielt hat. Es genügt, Boltzmanns Arbeit über die kinetische Theorie, Plancks Entdeckung der Quantentheorie oder Einsteins Theorie der spontanen Emission zu erwähnen, die alle auf dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik basieren.

Es ist die Hauptthese dieses Vortrages, daß wir erst am Anfang einer neuen Entwicklung der theoretischen Chemie

[*] Prof. Dr. I. Prigogine
 Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences
 Brüssel (Belgien)

und

Center of Statistical Mechanics and Thermodynamics
 The University of Texas at Austin
 Austin, Texas (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1978. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.