

# KATALYZÁTORNA BÁZE ORGANICKÝCH POLYMÉROV, ICH VÝHODY A NEVÝHODY, PRÍPRAVA A PRIEMYSELNÉ APLIKÁCIE

ROMAN FIŠERA a MILAN KRÁLIK

*Katedra organickej technológie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

Došlo dne 30.I.1997

## Obsah

1. Úvod
2. Výhody a nevýhody použitia polymérnych materiálov v katalýze
3. Príprava a úprava polymérov pre katalytické využitie
4. Príklady aplikácie polymérnych katalyzátorov v priemyselnom meradle
5. Záver

## 1. Úvod

Aj napriek relatívne krátkej dobe, ktorá uplynula od prvého použitia katalyzátorov na báze organických polymérov<sup>1</sup>, tieto materiály získali významnú pozíciu v oblasti katalýzy. V roku 1984 bola Nobelova cena za chémiu udelená profesorovi Brucevi Merrifieldovi za jeho prácu v oblasti syntézy peptidov<sup>2</sup>. Merrifield použil zosietený chlórmetylovaný polystyrén ako polymérnu chrániacu skupinu pri syntéze peptidov na začiatku šesťdesiatych rokov<sup>1</sup>. Do toho času sa k polymérom neprístupovalo ako k organickým látkam vhodným na použitie v organickej syntéze. A hoci sa ionexové polyméry intenzívne testovali ako kyslé a zásadité katalyzátory, nebola realizovaná žiadna ich praktická aplikácia<sup>3</sup>. Až Merrifieldom začala éra využívania funkcionalizovaných polymérov v organickej syntéze a príbuzných oblastiach. Začali sa používať v katalýze, našli uplatnenie v analytickej chémii<sup>4,5</sup>, pri čistení látok<sup>6,7</sup>, v oblasti agrochemikálií, vo farmaceutickej oblasti a v mnohých iných oblastiach<sup>3</sup>.

Použitie sulfonovaných polystyrénových polymérov

ako katalyzátorov predstavuje prvú významnejšiu aplikáciu polymérov v organickej syntéze. Prvé správy o ich využití sa objavujú už v roku 1957 v práci Astla<sup>8</sup>. Po určitom čase sa niektoré kyslé polymérne katalyzátory stali komerčne zaujímavými. Pravdepodobne ich najvýznamnejšie použitie je pri výrobe metyl-terc-butyléru (MTBE) z metanolu a izobuténu<sup>2,9</sup>.

Ďalšie aplikácie sú z oblasti acidobázickej katalýzy<sup>9</sup>, z použitia polymérov ako nosičov komplexov organokovových zlúčenín<sup>10-16</sup>, resp. dispergovaných kovov<sup>17-23</sup>. Kyslé katalyzátory na báze polymérov riešia problémy, ktoré sú pri aplikácii minerálnych kyselín ako sú napr. kyselina sírová (korozivita, ekológia atď.)<sup>2</sup>. Nanesením aktívnej organokovovej zložky na polymér sa stabilizuje aktivita katalyzátorov<sup>16</sup> a zjednodušuje sa ich oddelenie z reakčnej zmesi<sup>3</sup>.

Polymérne materiály našli tiež uplatnenie pri imobilizácii enzýmov a boli použité aj ako katalyzátory fázového prenosu<sup>24</sup>.

Rastúci význam katalyzátorov na báze polymérov v technologickej praxi spolu s výsledkami, ktoré sme dosiahli pri ich príprave a charakterizácii<sup>25-28</sup>, nás inšpirovali k napísaniu tejto práce. Naším cieľom je sumarizovať dávnejšie informácie, doplniť ich o viaceré nové poznatky z tejto oblasti, a tým sa pokúsiť o získanie väčšej pozornosti katalytických chemikov a technologov pre túto oblasť.

## 2. Výhody a nevýhody použitia polymérnych materiálov v katalýze

Polyméry sú výborné nosiče katalyticky aktívnych zložiek. Oproti ostatným nosičom majú viaceré výhody<sup>29</sup>:

- a) sú ľahko funkcionalizovateľné, zvlášť ak obsahujú arylóvé skupiny,
- b) uhlíkovodíková kostra polymérov je na rozdiel od povrchu napríklad oxidov prakticky inertná a vlastnej katalýzy sa spravidla nezúčastňuje,
- c) polyméry, zvlášť na báze kopolymérov styrénu s divinylbenzénom, môžu byť pripravované v širokom rozmedzí rôznych fyzikálnych vlastností (rôzne sieťovanie, a tým

rôzne napučiavanie, riadená koncentrácia funkčných skupín a pod.)<sup>29</sup>.

Pravdepodobne najväčšou výhodou pri použití funkcionalizovaného polyméru v katalýze je jednoduchá manipulácia pri práci s ním, hlavne pri jeho separácii z reakčnej zmesi. V prípade práce so zosietenými polymérmi stačí použiť pri ich izolácii a premývaní jednoduché filtračné operácie. Použitie polymérov umožňuje rozšírenie počtu reakcií uskutočňovaných v prietokových reaktoroch na komerčnej báze. Vzácné a drahé katalyticky aktívne zložky môžu byť účinne chemicky zachytené na polymérnom nosiči vďaka jeho ľahkej a rôznorodej funkcionalizácii, a tak použité veľakrát, čo je ekonomicky veľmi výhodné. Vďaka tomu môžu byť použité aj niektoré toxické katalyticky aktívne zložky, ktoré sú po zachytení na polymérny nosič ekologicky akceptovateľné<sup>3</sup>.

Nespornou výhodou najčastejšie používaných polymérnych katalyzátorov, ktorými sú silne kyslé polyméry na báze kopolymérov styrénu s divinylbenzénom je, že ich silne kyslé skupiny sú uschované v matrici polyméru a neprichádzajú do styku so stenami reakčného zariadenia (korózia) a ani sa nenachádzajú v produkte, z ktorého by sa museli pracne oddeľovať<sup>30</sup>. Vedľajšie reakcie bývajú často limitované (prejavuje sa určitý druh selektivity v dôsledku mikroporozity matrice a vlastností okolia katalytického centra)<sup>23-31</sup>.

Asi najvýznamnejšou nevýhodou použitia polymérov v katalýze je čas navyše, ktorý je potrebný k ich syntéze a ich vyššia cena. To môže byť vyvážené ich potenciálnymi výhodami najmä v prípade, ak je možné ich mnohonásobné opakované použitie. Veľkou nevýhodou polymérov je často pomerne nízka chemická a mechanická stabilita v porovnaní s anorganickými nosičmi. V prípade silne kyslých a zásaditých ionexov obmedzená termická stabilita limituje ich širšie priemyselné využitie. Nevýhodou pri použití funkcionalizovaných polymérnych látok môže byť možnosť priebehu vedľajších reakcií so samotným polymérom<sup>3</sup>.

### 3. Príprava a úprava polymérov pre katalytické využitie

Polymérne materiály sa najčastejšie pripravujú blokovo, roztokovou, zrážaciou, suspenznou alebo emulznou polymerizáciou. Polymérne materiály, vhodné ako katalyzátory alebo ich nosiče, sa obyčajne vyrábajú suspenznou polymerizáciou alebo suspenzným sieťovaním<sup>32</sup>. Pri suspenznej polymerizácii je iniciátor rozpustený v monoméri

a polymerizácia prebieha po zahriatí v individuálnych kvapkách. V týchto kvapkách vzniká roztok polyméru v monoméri a kvapky sa lepia. Dôležitý je súlad medzi intenzitou miešania a stabilizáciou suspenzie vhodným stabilizátorom. Veľkosť častíc je ovplyvnená viskozitou prostredia a intenzitou miešania<sup>33</sup>.

V prevažnej miere sa ako katalyzátory používajú zosietené polyméry. Ako zosietené sa spravidla označujú polymérne materiály, v ktorých sú všetky polymérne reťazce navzájom pospájané a tvoria jedinú nekonečnú molekulu, ktorej veľkosť je ohraničená napríklad stenami polymerizačnej nádoby alebo rozmerom bloku<sup>24</sup>. Schematicky si možno polymérnu sieť predstaviť ako súbor lineárnych polymérnych reťazcov vzájomne spojených priečnymi väzbami. Oproti lineárnym polymérom zosietené polyméry nie sú rozpustné v žiadnom rozpúšťadle, ak pri tom nedochádza k porušeniu kovalentných väzieb. Zosietené polyméry možno získať priamo polymerizačnou reakciou alebo dodatočným zosietením už existujúcich reťazcov<sup>32</sup>.

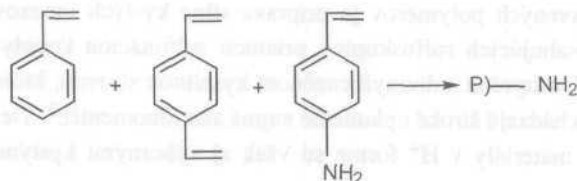
Aby sa stal polymér účinným katalyzátorom alebo jeho nosičom, je potrebné ho funkcionalizovať<sup>29</sup>. Zavedením vhodných skupín sú napríklad zosietené polyméry schopné vymieňať ióny (ionexy). Možno na nich imobilizovať liečivá, fermenty alebo môžu slúžiť ako nosiče katalytických funkcií<sup>34</sup>.

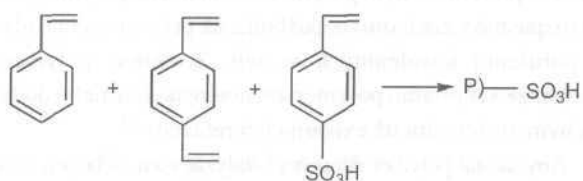
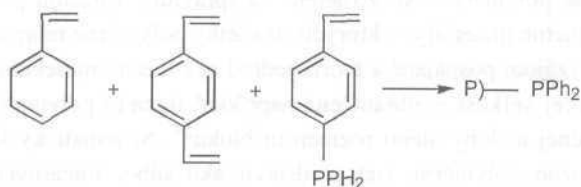
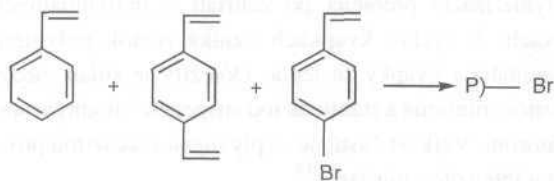
Funkcionalizovaný polymér je možné pripraviť dvomi spôsobmi<sup>2</sup>:

- a) polymerizáciou funkcionalizovaných monomérov,
- b) modifikáciou už pripraveného polyméru.

Z hľadiska homogenity funkčných skupín produktu je vhodnejšia prvá cesta. Metóda má však výrazné obmedzenia. Najprv treba pripraviť vhodný monomér, čo môže byť problém, a potom ho treba polymerizovať, pričom tu môžu nastať problémy s hľadaním vhodných polymerizačných podmienok pre daný monomér<sup>29</sup>. Zvyčajne funkcionalizované monoméry sa dosť výrazne odlišujú od svojich nefunkcionalizovaných predchodcov, a to tak čo sa týka rozpustnosti ako aj reaktivity v polymerizácii. V tomto prípade je veľmi významnou polymerizácia s využitím Y-žiarenia, ktorá umožňuje relatívne štatistickú kopolymerizáciu aj komonomérov s rozdielnou reaktivitou<sup>35</sup>.

Príkladom prípravy funkcionalizovaného polyméru polymerizáciou funkcionalizovaných monomérov môžu byť reakcie<sup>14</sup>:





kde P) predstavuje polymérny skelet. Posledne uvedená reakcia umožňuje prípravu polymérov s nízkou koncentráciou sulfoskupín, ktoré sú homogénne distribuované v polyméri, čo nie je jednoduché dosiahnuť pri priamej sulfonácii už pripravených polymérov.

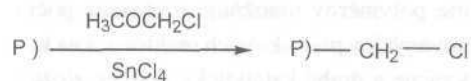
Druhá cesta funkcionalizácie polymérov vedie síce k produktom, ktoré môžu obsahovať viac druhov funkčných skupín (vrátane nežiadúcich), ale voľbou optimálnych reakčných podmienok je možné túto nevýhodu minimalizovať. Zásadnou prednosťou je práca so stále rovnakým východiskovým polymérnym skeletom, ktorý sa zvyčajne modifikáciou nemení<sup>24</sup>. Nevýhodou tejto funkcionalizácie je, že pri substitučných reakciách aromatických, ale aj iných, vznikajú vedľajšie produkty, ktoré sa nedajú odstraňovať a ostávajú prítomné aj počas reakcie. V niektorých prípadoch je takáto funkcionalizácia nemožná pre prebiehajúce vedľajšie reakcie<sup>37</sup>. Aj napriek týmto nevýhodám sa drvivá väčšina polymérnych katalyzátorov pripravuje modifikáciou už pripraveného polyméru. Výhodou je široká komerčná dostupnosť rôznych druhov polymérov<sup>22</sup>.

Najvýznamnejším príkladom funkcionalizácie už pripravených polymérov je príprava silne kyslých ionexov obsahujúcich sulfoskupiny priamou sulfonáciou kopolyméru styrénu s divinylbenzénom kyselinou sírovou, ktoré nachádzajú široké uplatnenie najmä ako iónomeniče<sup>5</sup>. Tieto materiály v H<sup>+</sup> forme sú však aj výbornými kyslými

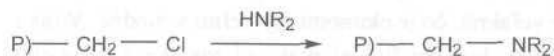
katalyzátormi, a to tak tuhými, ako aj po napučaní v protolytickom prostredí heterogenizovanými homogénnymi katalyzátormi. Zároveň môžu slúžiť tiež ako nosiče kovových zložiek<sup>9,17-19,30</sup>.

Ďalšími príkladmi takejto funkcionalizácie môžu byť<sup>29,38-41</sup>:

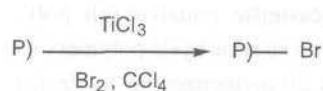
– chlórmetylácia<sup>39</sup>



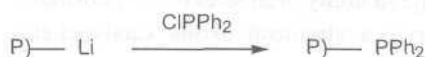
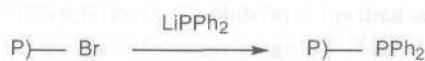
– aminácia<sup>39</sup>



– bromácia<sup>40</sup>

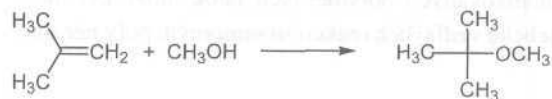


– fosfinácia<sup>41</sup>



#### 4. Príklady aplikácie polymérnych katalyzátorov v priemyselnom meradle

Pravdepodobne najvýznamnejšie použitie polymérnych katalyzátorov je pri výrobe metyl-terc-butyléru (MTBE) z metanolu a izobuténu<sup>2</sup>:

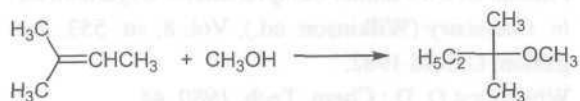


Metyl-terc-butyléter sa používa ako hlavné organické antidetonáčne činidlo, ktoré v palivách nahrádza ekologicky nevhodné tetraetylolovo. V roku 1992 bola svetová produkcia MTBE okolo 19,7 miliónov ton<sup>42</sup>. Stále sa zvyšujúca produkcia MTBE z neho robí najrýchlejšie sa rozvíjajúcu chemikáliu z hľadiska objemu výroby na svete.

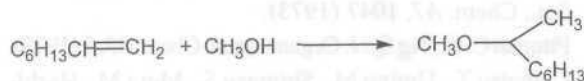
Ako katalyzátory výroby MTBE sa používajú silne kyslé katexy na báze kopolyméru styrénu s divinylbenzénom<sup>29</sup>. Používa sa katalyzátor so stupňom zosietenia 12

až 20 %, lebo polyméry s vyšším stupňom majú nižšiu aktivitu v dôsledku sterických zábran a pri použití nízko zosietených polymérov sa vyskytuje problém s mechanickou stabilitou<sup>43</sup>. Navyše práca s nízko zosietenými polymermi je obtiažna (problémom je napríklad miešanie, izolácia a premývanie katalyzátora)<sup>32,37</sup>. Proces sa vyznačuje vysokou konverziou a selektivitou. Napríklad pri použití polyméru typu Amberlyst od firmy Rohm a Haas sa dosahuje konverzia 92-96 % a selektivita viac ako 99 %. Takáto aktivita a selektivita robí z tohto katalyzátora jeden z najefektívnejších priemyselných meradiel<sup>44</sup>. V dôsledku vysokej selektivity pri použití polymérnych katalyzátorov nevznikajú vedľajšie produkty ako diméry a polyméry izobuténu, ktoré by mohli deaktivovať katalyzátor<sup>43</sup>.

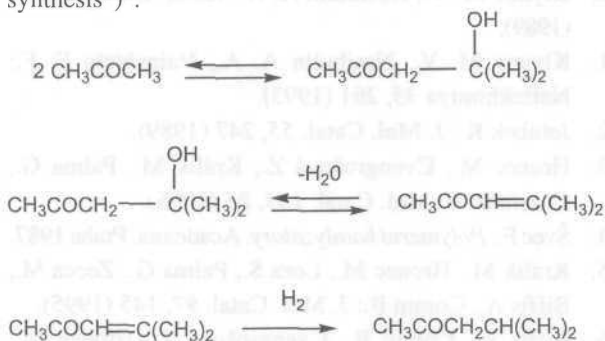
Úspech pri výrobe metyl-terc-butyléru viedol k produkcii ďalších éterov za použitia silne kyslých polymérnych katalyzátorov, ako sú napríklad t-amylmetyléter (TAME), ktorý sa používa ako doplnok metyl-terc-butyléru<sup>9,44</sup>:



ako aj k produkcii vysokovrúchých éterov, ktoré sa používajú ako rozpúšťadlá:

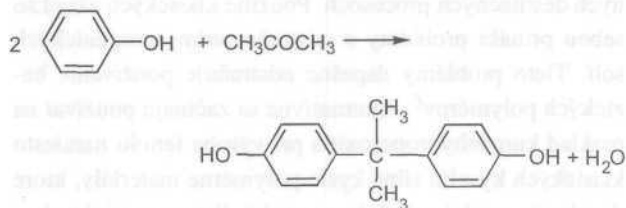


Zaujímavým príkladom použitia polymérneho katalyzátora je aj výroba metylizobutylketónu (používa sa ako rozpúšťadlo a na organické syntézy), v literatúre často uvádzaný príklad syntézy v jednom reaktore (tzv. „one pot synthesis“)<sup>9</sup>:



všetky tri reakčné stupne prebiehajú na jednom katalyzátore, ktorým je sulfonovaný kopolymér styrénu s divinylbenzénom s naneseným paládiom.

Velmi dôležitou látkou je aj 2,2-bis(4'-hydroxyfenyl)-propán (bisfenol A), ktorý sa používa na výrobu polykarbonátov a epoxidových živíc<sup>34</sup>. Pripravuje sa kondenzačnou reakciou dvoch molekúl fenolu s jednou molekulou acetónu<sup>43</sup>:



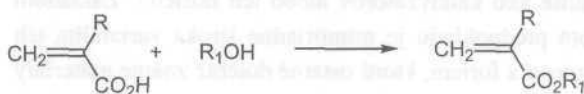
Použitie minerálnych kyselín ako sú kyselina sírová alebo chlorovodíková ako katalyzátorov vyžaduje neutralizáciu reakčnej zmesi, ako aj destiláciu produktu pre veľké množstvo vedľajších produktov vznikajúcich pri použití týchto kyselín (bisfenol A potrebný na výrobu polykarbonátov musí mať čistotu vyššiu ako 99,8 %), ktoré navyše spôsobujú koróziu výrobného zariadenia. Tieto problémy s úspechom odstraňuje použitie silne kyslých katexov na báze polystyrénu<sup>43</sup>.

Ďalšou významnou aplikáciou silne kyslých polymérov na báze polystyrénu je hydratácia olefinov za vzniku odpovedajúcich alkoholov, ktoré sa používajú napríklad pri výrobe rôznych ketónov (acetón, metylketón)<sup>43</sup>. Príkladom je hydratácia propylénu za vzniku izopropanolu<sup>9</sup>:



ktorý sa používa ako rozpúšťadlo, prídavok do palív a na organické syntézy. Katalyzátorom je sulfonovaný kopolymér styrénu s divinylbenzénom s 8 až 12 % sieťovadla<sup>43</sup>.

Podobne sa tieto katalyzátory používajú aj pri výrobe akrylových esterov, ktoré nachádzajú široké uplatnenie (napríklad pri výrobe polymérnych materiálov)<sup>9,34</sup>:



R = H, CH<sub>3</sub> a R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> atď.

Asi žiadna oblasť chemického priemyslu nevyužíva výhody polymérnych materiálov natoľko ako moderná výroba fenolu<sup>6</sup>. V dôsledku zvýšených nárokov na čistotu fenolu pre výrobu bisfenolu A a kaprolaktámu, ako aj zvýšenej

spotreby bisfenolu A, sa výroba fenolu stala jedným z najväčších využívateľov polymérnych katalyzátorov.

Pri výrobe fenolu kuménovým spôsobom sa výsledná zmes acetónu s fenolom musí neutralizovať za účelom odstránenia zvyškovej kyseliny. Neutralizačný proces je nevyhnutný z hľadiska ochrany pred koróziou v následných destilačných procesoch. Použitie klasických zásad so sebou prináša problémy s odstraňovaním anorganických solí. Tieto problémy úspešne odstraňuje používanie bázičných polymérov<sup>6</sup>. Alternatívne sa začínajú používať na rozklad kuménhydroperoxidu pri výrobe fenolu namiesto klasických kyselín silne kyslé polymérne materiály, ktoré dosahujú vysoký výťažok a vysokú čistotu produktu bez potreby neutralizačného kroku. Silne kyslé polyméry sa používajú aj na veľmi účinné čistenie vzniknutého fenolu. Nečistoty, ktoré sa nedajú odstrániť ani destilačnými procesmi, tieto polyméry rozkladajú na ľahšie oddeliteľné zlúčeniny<sup>6</sup>.

Zaujímavým spôsobom použitia polymérov je aj katalytické odstraňovanie rozpusteného kyslíka z vody podľa reakcie<sup>9</sup>:



S touto metódou je možné dosiahnuť veľmi nízku zvyškovú koncentráciu kyslíka za použitia stechiometrického množstva vodíka, a tým zabrániť korózii, ktorú môže kyslík spôsobovať. Najčastejšie používaným katalyzátorom pri realizáciách tohto procesu je funkcionalizovaný polymér firmy Bayer s nanoseným paládiom (0,25 hm. % v suchom stave) ako aktívnou zložkou<sup>9</sup>.

## 5. Záver

Hoci sa v súčasnosti polymérne materiály využívajú v katalýze v menšej miere ako anorganické materiály (spomenuté príklady), dá sa predpokladať ich narastajúce využitie ako katalyzátorov alebo ich nosičov. Základom tohoto predpokladu je mimoriadne široká variabilita ich vlastností a foriem, ktorú ostatné doteraz známe materiály nemajú.

Ako veľmi perspektívne sa ukazuje použitie polymérnych materiálov pri príprave opticky aktívnych látok<sup>45,46</sup>, delení racemických zmesí (tu sa používajú najmä tzv. „imprint“ polyméry<sup>7,47-50</sup>), ako aj pri príprave špeciálnych chemikálií, ťažko pripraviteľných klasickými veľkotónážnymi procesmi.

## LITERATÚRA

1. Merrifield R. B.: J. Am. Chem. Soc. 85, 2149 (1963).
2. Sherrington D. C: Chem. Ind. 1991, 15.
3. Akelah A., Sherrington D. C: Chem. Rev. 81, 557 (1981).
4. Jeřábek K.: Anal. Chem. 57, 1595 (1985).
5. Čákr M.: *Praktikum z analytickej chémie*. Alfa, Bratislava 1989.
6. Firemný materiál fy Rohm and Haas Co. (1991).
7. Wulff G.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1812 (1995).
8. Astle M. J.: *Ion Exchangers in Organic Chemistry and Biochemistry*. Interscience, New York 1957.
9. Wagner R., Lange P. M.: Erdöl, Erdgas, Kohle 705, 414(1989).
10. Grubbs R. H.: Chem. Tech. 1977, 512.
11. Pittman C. U., Felis R. F.: J. Organometal. Chem. 72, 389(1974).
12. Pittman C. U., v knihe: *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Wilkinson, ed.), Vol. 8, str. 553. Pergamon, Oxford 1982.
13. Whitehurst D. D.: Chem. Tech. 1980, 44.
14. Hartley F. R.: *Supported Metal Complexes*. Reidel, Dordrecht 1985.
15. Grubbs R. H., Kroll L. C, Sweet E. M.: J. Macromol. Sci., Chem. A7, 1047(1973).
16. Pittman C. U., Ng Q.: J. Organometal. Chem. 85, 5(1978).
17. Uematsu T., Umino M., Shimazu S., Mura M., Hashimoto H.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, 3637 (1986).
18. Jeřábek K., Setinek K., Švajgl O., Pražák V., Šrejber J., Musil V.: CS 275 309 (1991).
19. Hanson D. L., Katzer J. R., Gates B. C, Schuit G. C. A., Harnsberger H. F.: J. Catal. 32, 204 (1974).
20. Klyuev M. V., Nasibulin A. A.: Kinet. Katal. 30, 980 (1989).
21. Klyuev M. V., Nasibulin A. A., Vainshtein E. F.: Neftekhimiya 33, 261 (1993).
22. Jeřábek K.: J. Mol. Catal. 55, 247 (1989).
23. Hronec M., Cvengrošová Z., Králik M., Palma G., Corain B.: J. Mol. Catal. 105, 25 (1996).
24. Švec F.: *Polymerní katalyzátory*. Academia, Praha 1987.
25. Králik M., Hronec M., Lora S., Palma G., Zecca M., Biffis A., Corain B.: J. Mol. Catal. 97, 145 (1995).
26. Biffis A., Corain B., Cvengrošová Z., Hronec M., Jeřábek K., Králik M.: Appl. Catal. 124, 355 (1995).
27. Králik M., Hronec M., Jorik V., Lora S., Palma G., Zecca M., Biffis A., Corain B.: J. Mol. Catal. 101, 143 (1995).

28. Biffis A., Corain B., Cvengrošová Z., Hronec M., Jeřábek K., Králík M.: *Appl. Catal.* **142**, 327 (1996).
29. Lieto J., Milstein D., Albright R. L., Minkiewicz J. V., Gates B. C.: *Chem. Tech.* **1983**, 46.
30. Gates B. C.: *Catalytic Chemistry*. Wiley, New York 1982.
31. Hirai H., Toshima N., v kniže: *Tailored Metal Catalysts* (Iwasawa Y., ed.), str. 105. Reidel, Dordrecht 1986.
32. Arshady R.: *Adv. Mater.* **3**, 182 (1991).
33. Arshady R.: *Colloid Polym. Sci.* **270**, 712 (1992).
34. Veselý V., Mostecký J.: *Petrochémiá*. Alfa, Bratislava 1989.
35. Carezza M., Palma G.: *Chim. Ind. (Milan)* **65**, 261 (1983).
36. Lieto J., Rafalko J. J., Gates B. C.: *J. Catal.* **62**, 149 (1980).
37. Arshady R.: *Chim. Ind.* **70**, 70 (1988).
38. Braun D.: *Makromol. Chem.* **30**, 85 (1959).
39. Pepper K. W., Paisley H. M., Young M. A.: *J. Chem. Soc.* **1953**, 4097.
40. Farall M. J., Fréchet J. M. J.: *J. Org. Chem.* **41**, 3877 (1976).
41. Tamborski C, Ford F. E., Lehn W. L., Moore G. J., Soloski E. I.: *J. Org. Chem.* **27**, 619 (1962).
42. Weissermel K., Arpe H. J.: *Industrial Organic Chemistry*. VCH Publishers, Weinheim 1983.
43. Firemný materiál Rohm and Haas Co. (1985).
44. Firemný materiál Rohm and Haas Co. (1992).
45. Dumont W., Poulin J. C., Dang T. P., Kagan H. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8295 (1973).
46. Takaishi N., Imai H., Bertelo C. A., Stille J. K.: *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 264 (1978).
47. Wulff G., Sarhan A., Zabrocki K.: *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4329.
48. Ekberg B., Mosbach K.: *Trends Biotechnol.* **7**, 92 (1989).
49. Wulff G., Schauhoff S.: *J. Org. Chem.* **56**, 395 (1991).
50. Byström S. E., Börje A., Akermark B.: *J. Am. Chem. Soc.* **775**, 2081 (1993).

**R. Fišera and M. Králík** (*Department of Organic Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Catalysts Based on Organic Polymers, Their Advantages and Disadvantages, Preparation, and Industrial Applications**

A review concerns catalysts based on polymers and compares their advantages and disadvantages with other industrial catalysts. Basic information is given on the preparations of polymer-based catalysts, especially by functionalization of polymeric materials. Main part of the review presents applications of polymer-based catalysts, e.g. in the production of methyl tert-butyl ether, tert-amyl methyl ether, bisphenol A, acrylic esters, and phenol derivatives, and in the hydration of olefins, etc.