

REAKCIJE U NATKRITIČNOM UGLJEN–DIOKSIDU

Povoljne osobine ugljen dioksida u natkritičnom stanju su prednosti koje su mnogi istraživači iskoristili u cilju ispitivanja i razvoja velikog broja različitih sinteza iz oblasti "čiste" ili "zelene" hemije. Pored prilagodavanja već poznatih reakcionih sistema uslovima natkritičnog ugljen dioksida, u cilju intenziviranja prenosa mase, uvećanja brzine hemijske reakcije i promene selektivnosti u pravcu dobijanja željenih proizvoda, od posebne važnosti su do sada objavljivi radovi koji se odnose na izučavanje sinteze novih jedinjenja i materijala koje je nemoguće ostvariti u normalnim uslovima.

Od mnogih hemijskih sinteza u natkritičnim uslovima koje se analiziraju u ovom pregledu, treba posebno istaći hidrogenovanje i polimerizaciju u cilju dobijanja fluoropolimera, kao najatraktivnije procese koji će verovatno uskoro biti realizovani na industrijskom nivou. U radu se takođe obrađuju i druge reakcije kao na pr. reakcije katalizovane organometalnim jedinjenjima, enantioselektivne reakcije, heterogene katalizovane reakcije i reakcije praćene promenom faza, reakcije cikloadicije (Diels–Alder), reakcije koje uključuju slobodne radikale, procesi heliranja i ekstrakcije metala, sinteza neorganskih nanočestica i nanokompozitnih materijala i biokatalizovane reakcije.

U poslednjoj deceniji 20. veka sve izraženiji zahtevi koji se odnose na problem zaštite životne sredine uticali su da se veliki istraživački naponi skoncentrišu na razvoj i primenu "čistih" tehnologija koje imaju mali ili su bez štetnog uticaja na životnu sredinu. U okviru ovih aktivnosti posebna pažnja posvećuje se razvoju procesa hemijskih sinteza kod kojih se koriste rastvarači koji ne zagađuju životnu sredinu (izučavanja danas poznata pod nazivom "green chemistry"–zelena hemija). Zelena hemija se još može definisati i kao "primena grupe principa, kojima se smanjuje ili eliminiše upotreba ili stvaranje štetnih jedinjenja, u projektovanju, proizvodnji i primeni hemijskih proizvoda" [1].

Primenjena na pravi način, zelena hemija može biti atraktivna ne samo sa ekološkog aspekta, nego i sa ekonomskog, u smislu da su moguće velike uštede pri izvođenju mnogih "down–stream" procesa [2].

Zahvaljujući svojim jedinstvenim karakteristikama koje poseduju, natkritični fluidi (posebno natkritična voda i natkritični ugljen dioksid), zauzimaju sve zapaženiju ulogu kao medijumi za izvođenje "čistih" hemijskih procesa, mada, mora se istaći još uvek na laboratorijskom ili poluindustrijskom nivou [3].

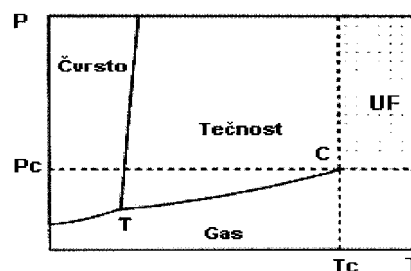
Veća komercijalna primena natkritičnih fluida je još uvek ograničena na procese ekstrakcije, prečišćavanja, impregnacije, sušenja u cilju dobijanja aerogela, proizvodnje različitih čestica u prehrambenoj, farmaceutskoj, tekstilnoj, naftnoj i industriji prerade drveta, kao i za natkritičnu hromatografiju u laboratorijskim uslovima. Od hemijskih reakcija u natkritičnim uslovima koji su danas u komercijalnoj upotrebi treba istaći polimerizaciju etilena i dobijanje polietilena niske gustine i oksidaciju u natkritičnoj vodi koja se upotrebljava za razgradnju i uništavanje opasnog otpada (nekoliko postrojenja u radu ili izgradnji) [4].

Natkritična voda i natkritični ugljen dioksid kao medijumi koji učestvuju u hemijskoj reakciji, bilo kao rastvarači ili reaktanti, mogu bitno da utiču na poboljšanje ukupne efikasnosti izvođenja hemijske reakcije koja se ne može ostvariti na uobičajenim uslovima. Natkritični ugljen dioksid je posebno interesantan, kako sa stanovišta zaštite životne sredine, tako i sa ekonomskog stanovišta zbog svoje neotrovnosti, nezapaljivosti i niske cene u odnosu na druge natkritične fluide.

U ovom preglednom radu se pored opšteg prikaza svojstava natkritičnih fluida i natkritičnog ugljen dioksida, analiziraju objavljeni rezultati u skorijoj prošlosti u oblasti primene natkritičnog ugljen dioksida pri sintezi hemijskih jedinjenja.

SVOJSTVA NATKRITIČNIH FLUIDA I UTICAJ NA HEMIJSKU REAKCIJU

Za neku materiju se kaže da se nalazi u stanju natkritičnog ili ugušćenog fluida (NF ili UF) kada se nalazi pod pritiskom i na temperaturi koji su iznad kritičnog pritiska i kritične temperature za tu materiju. Ovakvu materiju nije više moguće vratiti u tečno stanje povećanjem pritiska. Na Slici 1 prikazan je P–T dijagram faza materije, na kome se vidi položaj kritične tačke (P_c i T_c). Definiciju natkritičnog fluida koja, možda, još bolje oslikava njegova svojstva dali su Darr i Poliakov : "Natkritični fluid je svaka materija koja se nalazi na temperaturi i pritisku



Slika 1. P–T dijagram stanja materije

Figure 1. The P–T diagram

Adresa autora: M. Santrač, NIS–Rafinerija nafte–Pančevo, Spoljnostarčevačka bb. 26000 Pančevo
Rad primljen: Juli 3, 2001.
Rad prihvaćen: Septem bar 17, 2001

Tabela 1. Podaci o uslovima kritične tačke za neka jedinjenja
Table 1. Critical conditions for some compounds

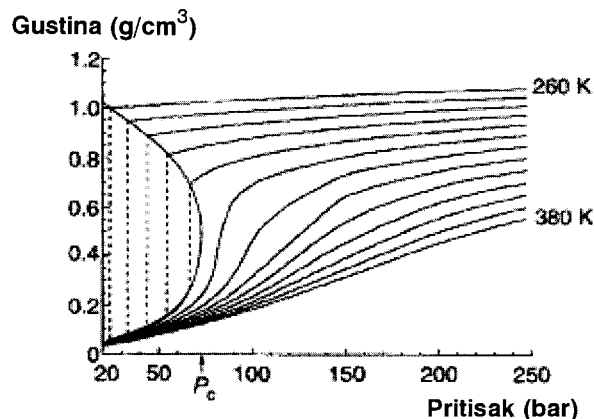
Jedinjenje	T _c (°C)	P _c (bar)	ρ _c (g/cm ³)
CH ₄	-82.5	46.4	0.16
C ₂ H ₄	10.0	51.2	1.22
C ₂ F ₆	19.9	30.6	0.62
CHF ₃	26.2	48.5	0.62
CClF ₃	28.9	38.6	0.58
CO ₂	31.1	73.8	0.47
C ₂ H ₆	32.4	48.8	0.20
SF ₆	45.6	37.2	0.73
Propilen	91.9	46.1	0.24
Propan	97.2	42.5	0.22
NH ₃	132.5	112.8	0.24
Pentan	187.1	33.7	0.23
i-Propanol	235.4	47.6	0.27
Metanol	240.6	79.9	0.27
Etanol	243.5	63.8	0.28
i-Butanol	275.1	43.0	0.27
Benzen	289.0	48.9	0.30
Piridin	347.1	56.3	0.31
Voda	374.2	220.5	0.32

većim od kritičnih i koja ima gustinu blisku ili veću od kritične gustine" [5].

Gustina natkritičnog fluida je važno svojstvo koje omogućuje da se natkritični fluid upotrebljava kao nekonvencionalni rastvarač za mnoge hemijske procese. U okolini kritične gustine natkritični fluid pokazuje svojstva koja su između svojstava koje poseduje materija u tečnom odnosno gasovitom stanju. Natkritični fluidi su stišljiviji i njihova gustina (a samim tim i rastvorne osobine) mogu se podešavati u širokom opsegu pritiska i temperature. U Tabeli 1 navode se osnovni podaci o P_c i T_c za neka jedinjenja.

Gustina natkritičnog fluida je relativno velika, slična gustini tečnosti, a difuzivnost i viskozitet su kao kod gasova. Natkritični fluid ima mali površinski napon i veću difuzivnost od tečnosti, tako da lako prodire u mikropore poroznih čvrstih materija. U okolini kritične tačke, sve osobine koje zavise od gustine (dipolni momenat, dielektrična konstanta, indeks refrakcije, koeficijent fugaliteta, rastvorljivost) postaju izrazite funkcije temperature i pritiska. Natkritični fluidi dobro rastvaraju nepolarne ili slabo polarne supstance. Dodavanjem kosolventata ili površinski aktivnih materija omogućava se rastvaranje i polarnih i materija velike molske mase (polimeri). Na slici 2 prikazan je dijagram zavisnosti gustine ugljen dioksida od pritiska.

Gore pomenuta svojstva omogućuju da natkritični fluid utiče na hemijske reakcije, često na neuobičajen način, što je pokazano u mnogim ispitivanjima [7].



Slika 2. Dijagram zavisnosti gustine CO₂ od pritiska
Figure 2. Relationship between CO₂ density and pressure

Natkritični fluid se može upotrebljavati pri izvođenju hemijske reakcije kao [3]:

- reaktant koji učestvuje u reakciji;
- medijum–rastvarač u kome su rastvoreni reaktanti, proizvodi i katalizator, kako bi se reakcija odvijala u homogenoj fazi;
- medijum u kome se jedan ili više proizvoda hemijske reakcije slabo rastvara, što omogućava njihovo potpuno ili selektivno izdvajanje iz reakcione smeše postepenim promenama pritiska i temperature.

Izvođenjem hemijskih reakcija u natkritičnim uslovima moguće je [3]:

- poboljšati rastvorljivost pojedinih jedinjenja i katalizatora (moguće je reakciju koja je na normalnim uslovima heterogena prevesti u reakciju u homogenoj sredini odnosno sredini ugušćenog fluida);
- uticati na brzinu reakcije preko uticaja temperature i pritiska;
- uticati na promenu ravnotežnog sastava u cilju favorizovanja nastajanja željenog proizvoda;
- povećati selektivnost i prinos željenog proizvoda;
- smanjiti uticaj brzine prenosa mase u reakcijama koje su praćene sa odgovarajućim difuzionim ograničenjima;
- umanjiti brzinu deaktivacije heterogenih katalizatora;
- poboljšati separaciju proizvoda koji nastaju tokom reakcije.

Uticaj pritiska na konstantu brzine i selektivnost hemijske reakcije je u blizini kritične tačke veoma izražena. Ova zavisnost se može objasniti na osnovu teorije prelaznih stanja, tj. promene aktivacione zapremine usled hemijske reakcije [3]. Povećana brzina reakcije i poboljšana selektivnost pri reakcijama u natkritičnim uslovima posledica su [8]:

- velike rastvorljivosti reaktanata u natkritičnom fluidu;
- brze difuzije rastvorka u, iz i kroz natkritičnu fazu;
- smanjenog razblaženja (solvatacije) oko reaktanata;

- lokalnog grupisanja reaktanata i/ili rastvarača i veoma velikih negativnih aktivacionih zapremina blizu kritične tačke;
- suzbijanja efekta kaveza u reakcijama radikala.

NATKRITIČNI UGLJEN DIOKSID

Natkritični ugljen dioksid je najviše upotrebljavano jedinjenje za natkritičnu ekstrakciju (NKE) zbog svojih relativno blagih kritičnih uslova ($T_c=31,2^\circ\text{C}$, $P_c=73,8$ bar), neotrovnosti, nezapaljivosti, dostupnosti u čistom stanju i mogućnosti reciklovanja u procesu. Ugljen dioksid se u velikim količinama može naći u prirodnim podzemnim rezervoarima ili se može izdvojiti iz otpadnih gasova termoelektrana i fabrika u kojima se proizvode etanol, amonijak, vodonik i etilen oksid. Pošto je već proizvod potpune oksidacije, ugljen dioksid je nezapaljiv i inerten za veliki broj hemijskih reakcija.

Jedinstvena svojstva natkritičnog ugljen dioksida koja su uočena u procesima ekstrakcije, u prvom redu dobra rastvorljivost raznih supstanci, mogu se iskoristiti za izvođenje mnogih hemijskih reakcija čineći ih efikasnijim ili specifičnijim.

Ugljen dioksid ima malu dielektričnu konstantu. Za gasoviti ugljen dioksid, promenom temperature i pritiska, dobijaju se vrednosti od 1,01 do 1,45, dok je za tečni ugljen dioksid od 1,60 do 1,67 [6]. Usled toga, ugljen dioksid se ponaša kao organski rastvarač i može da rastvara većinu malih molekula i monomera. Faktori koji pojačavaju rastvorljivost organskih jedinjenja u natkritičnom ugljen dioksidu su isparljivost, nepolarnost i odsustvo nezasićenih veza. Polarna jedinjenja kao što su amidi, karbamidi, uretani i azo boje veoma se slabo rastvaraju u natkritičnom ugljen dioksidu. Ipak, zbog svog jakog kvadrupolnog momenta, ugljen dioksid je i Luisova kiselina, te može da rastvara neka polarna jedinjenja, kao što je metanol [9].

Jedno od svojstava koja su veoma interesantna sa stanovišta hemijske sinteze je velika rastvorljivost vodonika u natkritičnom ugljen dioksidu (i drugim natkritičnim fluidima). Na primer, koncentracija vodonika u natkritičnoj smeši vodonika (85 bara) i ugljen dioksida (120 bara) na 50°C je $3,2\text{ kmol/m}^3$, dok je koncentracija vodonika u konvencionalnom rastvaraču (tetrahidrofuran pod istim pritiskom) samo $0,4\text{ kmol/m}^3$ [10]. Primenom ovog fenomena moguće je heterogene reakcije izvoditi kao homogene uz značajno povećane brzine i prinose.

Molekuli velike molarne mase veoma se slabo rastvaraju u ugljen dioksidu osim nekih jedinjenja fluora i silicijuma. Rastvorljivost fluorovanih metal-ditiokarbamata može biti 2–3 reda veličine veća nego rastvorljivost nefluorovanih analoga [11].

Fluoropolimeri se, takođe, dobro rastvaraju u tečnom i natkritičnom ugljen dioksidu, što omogućuje da se freoni, kao medijum za polimerizaciju perfluoro polimera, potpuno izbacе iz upotrebe. S druge strane, rastvorljivost natkritičnog ugljen dioksida u polimernim

materijalima je velika što dovodi do efekata bubrenja i plastizacije polimera, omogućujući proizvodnju polimernih materijala različitih struktura.

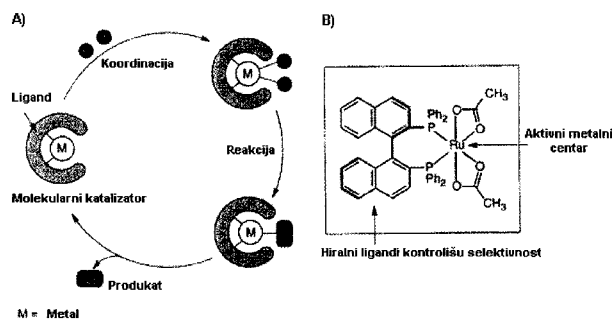
Najbitniji tipovi hemijskih reakcija pri kojima se koristi natkritični ugljen dioksid, a koje su predmet intenzivnog istraživanja širom sveta i čija je tehnička izvodljivost već pokazana, su [8, 10].

- homogeno (organometalno) katalizovane reakcije hidrogenovanja, hidroformilacije i sl.;
- enantioselektivne reakcije;
- heterogeno katalizovane i reakcije sa faznom promenom;
- reakcije adicije na prstenu;
- reakcije slobodnih radikala;
- heliranje i ekstrakcija metala;
- sinteza neorganskih nanočestica;
- biokatalizovane reakcije;
- reakcije polimerizacije.

HOMOGENO (ORGANOMETALNO) KATALIZOVANE REAKCIJE

Organometalni katalizatori su molekuli koji u svojoj strukturi imaju metalni reaktivni centar okružen podesivim organskim strukturama (ligandima), što omogućuje njegovu rastvorljivost (homogenost) u reakcionoj smeši. Metal obezbeđuje aktivni centar za izvođenje reakcije, dok se reaktivnost i selektivnost mogu podešavati strukturom liganada. Na slici 3 prikazan je ciklus organometalne katalitičke reakcije i, kao primer, strukturna formula jednog hiralnog katalizatora, (R)-BINAP-Ru diacetata [8].

Za razliku od organometalnih katalizatora, koji se odlikuju velikom selektivnošću, primena heterogenih katalizatora utiče na znatno uvećanje brzine i omogućava laku separaciju produkata reakcije. Idealni katalizator bi imao objedinjene najbolje osobine obe vrste katalizatora: veliku selektivnost homogenih katalizatora i veliku aktivnost i praktičnost upotrebe heterogenih katalizatora. Korišćenje natkritičnih fluida umesto konvencionalnih rastvarača u organometalnim reakcijama može da pove-



Slika 3. A) Ciklus organometalne katalitičke reakcije; B) (R)-BINAP-Ru diacetat (Ph je C_6H_5)

Figure 3. A) The cycle of the reaction catalyzed by organometallic compounds; B) (R)-BINAP-Ru diacetate (Ph is C_6H_5)

ća efikasnost organometalnog katalizatora, približujući mu svojstva pomenutom idealnom katalizatoru, tako što će se značajno povećati brzina reakcije, povećati selektivnost i olakšati separaciju reakcione smeše.

Kao logičan izbor za natkritični fluid u organometalnim reakcijama nameće se ugljen dioksid (CO₂), jer bi korišćenje drugog neotrovnog i lako dostupnog natkritičnog fluida, vode, u najvećem broju slučajeva izazvalo termičku razgradnju kompleksa prelaznih metala i koroziju zidova reaktora.

Velika koncentracija CO₂ u natkritičnoj fazi može se povoljno iskoristiti u reakcijama u kojima je CO₂ reaktant. Takođe, velika rastvorljivost vodonika (H₂) u natkritičnom CO₂ utiče povoljno na brzinu reakcije i selektivnost. Ovakva svojstva natkritičnog CO₂ kao reaktanta i reakcionog medijuma otvorila su put ka otkrićima novih, selektivnijih, katalitičkih procesa.

Razvoju homogene katalize, tj. organometalnim reakcijama, u natkritičnim fluidima najviše su doprineli M. Poliakov i saradnici svojim fundamentalnim istraživanjima na poljima koordinacione hemije i rastvorljivosti gasova u natkritičnim fluidima od polimera [5, 12, 13].

Tako je ispitivana fotohemijska aktivacija C–H veze korišćenjem organskog kompleksa sa iridijumom [14, 15]. Ovaj kompleks je iskorišćen i za aktiviranje C–H veza u polietilenu tako što je pomoću natkritičnog CO₂ u pore filma polietilena unet karbonilni kompleks iridijuma, i izvršeno fotohemijsko aktiviranje C–H veze. Time je dobijen novi kompleks iridijuma sa polimerom (impregnacija polimera). To je ujedno jedan od načina na koji se mogu dobiti novi tipovi katalizatora na nosaču od polimera [16].

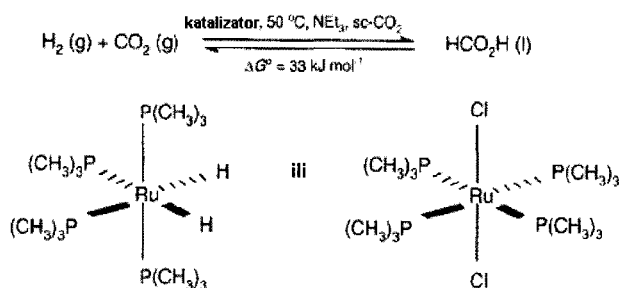
Fotohemijskim reakcijama u rastvorima H₂, N₂ i karbonil kompleksa u natkritičnom CO₂ moguće je, supstitucijom jednog do tri CO liganda, dobiti do sada nepoznate komplekse Ir, Mn, Cr, Fe ili Re. Ovo je realizovano zahvaljujući potpunoj mešljivosti H₂ ili N₂ u natkritičnom CO₂, Xe ili propanu.

Najznačajnije organometalno katalizovane reakcije koje su ispitivane u protekloj deceniji su hidrogenovanje i hidroformilacija.

Graf i Leitner su prvi ispitivali hidrogenovanje natkritičnog CO₂ u cilju dobijanja mravlje kiseline koristeći rodijumov organski kompleks u dimetil sulfoksidu [17].

Jessop i Noyori su ispitivali sintezu mravlje kiseline hidrogenovanjem natkritičnog CO₂ u prisustvu Ru(II)-trimetilfosfin katalizatora i baze N(C₂H₅)₃, pri čemu su primene mnogo veće početne brzine reakcije nego u konvencionalnim rastvaračima [18]. Na Slici 4 prikazana je jednačina ove reakcije i strukturne formule upotrebljenih katalizatora.

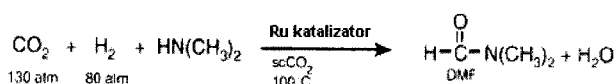
Sinteza mravlje kiseline se može povezati sa daljnim reakcijama produkata. U prisustvu alkohola ili sekundarnih amina može se na jednostavan način doći do estera ili amida mravlje kiseline [19]. Prisustvo metanola pri sintezi mravlje kiseline dovodi do njene esterifikacije koja je za dva reda veličine brža nego u subkritičnim uslovima.



Slika 4. Dobijanje mravlje kiseline hidrogenovanjem CO₂
Figure 4. Production of formic acid by hydrogenation with CO₂

U ovoj reakciji metanol ima ulogu kinetičkog promotora hidrogenovanja CO₂ i reaktanta.

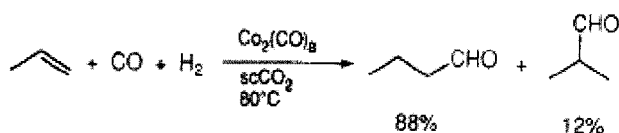
U prisustvu dimetilamina, dietilamina, n-propilamina ili amonijaka, hidrogenovanje natkritičnog CO₂ dovodi do sinteze N-supstituisanih formamida u velikom prinosu [20]. Selektivnost prema N,N-dimetilformamidu (DMF) je do 99% (slika 5).



Slika 5. Dobijanje N,N-dimetilformamida (DMF)
Figure 5. Production of N,N-dimethylformamide (DMF)

Sinteza metil formijata i dimetil-formamida (DMF) u natkritičnom CO₂ se realizuje mnogo većim brzinama i sa većim prinosom nego u konvencionalnim rastvaračima, što se povezuje sa velikim koncentracijama H₂, brzim prenosom mase kroz reakcionu smešu i, možda, slabom solvatacijom katalizatora.

Ispitivanje hidroformilacije alkena u natkritičnom CO₂ su započeli Rathke i saradnici, uvođenjem HCO radikala u propilen u prisustvu dikobalt-oktakarbonil katalizatora i vodonika [21]. Ova sinteza je pokazala veću selektivnost prema željenom linearnom aldehidu (butanal), nego korišćenje organskih rastvarača (slika 6).



Slika 6. Hidroformilacija propilena u natkritičnom CO₂
Figure 6. Hydroformilation of propylene in supercritical CO₂

Ispitivanje reakcije hidroformilacije propilena sa Co-kompleksom kao katalizatorom su realizovali Guo i Akgerman [22]. Oni su pokazali da konstanta brzine i selektivnost rastu sa povećanjem pritiska na konstantnoj temperaturi.

Utvrđeno je, takođe, da je hidroformilacija alkena u natkritičnom CO₂ sa rodijumovim kompleksima kao katalizatorima vrlo efikasna. Tako su Koch i Leitner ispitivali

hidroformilaciju 1-oktena sa nemodifikovanim rodijumovim kompleksom i sa fosfin i fosfit modifikovanim rodijumovim kompleksom [23]. Sa nemodifikovanim kompleksom brzina reakcije je značajno veća nego u organskom rastvaraču ili tečnom CO₂, dok su modifikovani kompleksi pokazali veću regioselektivnost. Ukupni n/iso odnos je za CO₂-filne triarilfosfine bio 5–6 a za fosfit ligande 6–9. Na ovaj način je efikasno suzbijena reakcija izomerizacije olefina koja je uobičajena sporedna reakcija za fosfit-modifikovane komplekse u konvencionalnim rastvaračima.

Palo i Erkey su sintetizovali novi rodijumov kompleks za hidroformilaciju alkena uključivanjem p-trifluorometil grupe u konvencionalni katalizator. Ispitivanjem hidroformilacije 1-oktena uočena je povećana rastvorljivost u natkritičnom CO₂ u odnosu na konvencionalni rodijumov kompleks u organskom rastvaraču, uz očuvanu aktivnost i selektivnost i izmenjenu kinetiku [24, 25].

Hidrogenovanje sa organometalnim katalizatorima se, takođe, sve više istražuje, koristeći se povoljnim efektima velike koncentracije H₂ u natkritičnom CO₂.

Hidrogenovanje alkena u natkritičnim uslovima sa organometalnim katalizatorom je moguće i u emulzijama H₂O/natkritični CO₂. Jacobson i saradnici su ispitivali pomenute reakcije u vodenom, dvofaznom homogenom sistemu sa rodijum-fosfin kompleksima u prisustvu površinski aktivnih materija [26]. Brzine reakcije su značajno povećane u odnosu na konvencionalne dvofazne sisteme H₂O/organski rastvarač i H₂O/CO₂, verovatno zbog veće koncentracije H₂ i veće površine između faza (emulzija). Nakon reakcije, emulzija je razbijena smanjivanjem pritiska čime se olakšava razdvajanje proizvoda i reciklovanje katalizatora.

Od drugih tipova homogeno katalizovanih reakcija u natkritičnom CO₂ značajno je pomenuti sintezu tetrasupstituisanog pirona koji se dobija uvođenjem CO₂ i ciklizacijom 3-heksina u prisustvu Ni-kompleksa na 102 °C [27]. Konverzija je manja nego korišćenjem benzena kao rastvarača na 120 °C [28].

Takođe, homogeno katalizovana izomerizacija heksana u natkritičnom CO₂ je pokazala povoljan uticaj visoke koncentracije H₂ u CO₂. Kao katalizator je korišćen AlBr₃, a reakcija je bila pet puta selektivnija za izomerizaciju u odnosu na krekovanje [29].

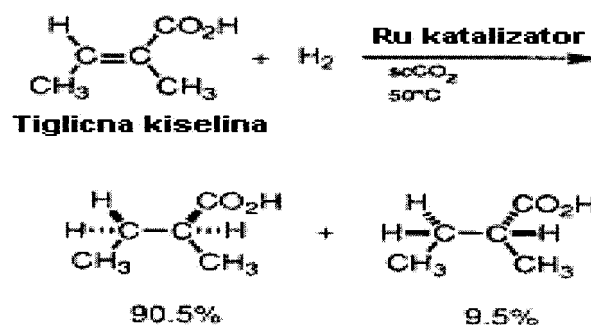
Moguće je izvršiti i homogeno katalizovanu oksidaciju organskih jedinjenja u natkritičnom CO₂ koristeći organometalni kompleks. Tako su Tumas i saradnici ispitivali epoksidaciju cikloheksena kiseonikom u natkritičnom CO₂ sa halogenovanim gvožđe porfirinima [30]. Pokazano je da je aktivnost katalizatora veća u konvencionalnim organskim rastvaračima, ali je praćena značajnom oksidacijom rastvarača. U natkritičnom CO₂ selektivnost je veća u odnosu na organske rastvarače sa 34% proizvedenog cikloheksen oksida.

ENANTIOSELEKTIVNE REAKCIJE

Potencijalno važna je primena natkritičnog CO₂, kao inertnog medijuma za hemijske sinteze, kod reakcija

asimetričnog hidrogenovanja i sinteze hiralnih farmaceutskih jedinjenja [10, 31].

Jessop i saradnici su ispitivali sintezu (S)-2-metilbutanske kiseline hidrogenovanjem tiglične kiseline sa Ru-kompleksima sa 81 % enantiometrijskim viškom [8]. Selektivnost je manja nego u metanolu ali je veća nego u heksanu. Pored toga nema stvaranja mravlje kiseline kao sporednog proizvoda jer se reakcija odvija u odsustvu baze. Na slici 7 prikazana je jednačina sinteze (S)-2-metilbutanske kiseline.



Slika 7. Sintezu (S)-2-metilbutanske kiseline u natkritičnom CO₂
Figure 7. Synthesis of (S)-2-methylbutane acid in supercritical CO₂

Burk i saradnici su ispitivali enantioselektivno hidrogenovanje prohiralnih α-enamida sa katjonskim Rh-kompleksima [32]. Dobijeni su derivati α-amino kiseline sa velikom enantioselektivnošću u natkritičnom CO₂ (veća od 90%). Za hidrogenovanje β,β-disupstituisanih α-enamidnih estara enantioselektivnost je značajno veća u natkritičnom CO₂ nego u uobičajenim rastvaračima (metanol i heksan).

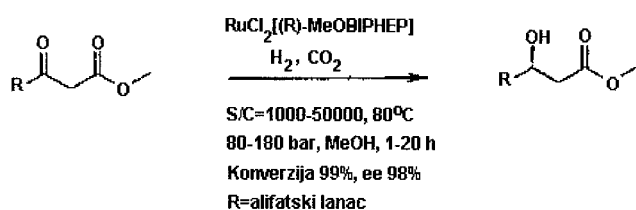
Enantioselektivno hidrogenovanje prohiralnih imina u natkritičnom CO₂ sa katjonskim iridijum-kompleksima kao katalizatorima su ispitivali Leitner i saradnici [33]. Hidrogenovanjem N-(1-feniletiliden)anilina dobijen je (R)-N-fenil-1-fenietilamin u enantiometrijskom višku od 81% koristeći 0,078 mol.% katalizatora. Enantioselektivnost je povećana modifikacijom Ir-kompleksa sa perfluoroalkil grupama na ligandima ili anjonu. Korišćenje natkritičnog CO₂ je značajno smanjilo količinu katalizatora u odnosu na konvencionalne rastvarače (kao što je CH₂Cl₂) i omogućilo laku separaciju produkta od katalizatora.

Wang i Kienzle ispitivali su enantiometrijske sinteze farmaceutskih jedinjenja u natkritičnim uslovima. Između ostalih reakcija ispitivane su i reakcije u natkritičnom CO₂, i to asimetrično hidrogenovanje i sinteza vitamina E [34].

Pri hidrogenovanju 2-(4-fluorofenil)-3-metil-2-butenske kiseline u cilju dobijanja (S)-2-(4-fluorofenil)-3-metil-2-butanske kiseline sa organometalnim Ru-kompleksom i metanolom kao kosolventom analiziran je uticaj pritiska na selektivnost reakcije. Promenom pritiska

od 180 na 260 bara selektivnost je povećana sa 63% na 84%. Ovo je ipak manje od hidrogenacije u čistom metanolu, gde je konverzija 99%, a selektivnost 93%. Najverovatnije objašnjenje za to je loše rastvaranje katalizatora i reaktanta u natkritičnom CO₂ zbog njihove izražene polarnosti.

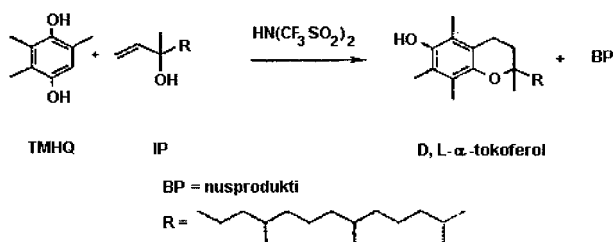
Bolji rezultati dobijeni su kod sinteze β-hidroksiestra (intermedijera za lek Xenical) asimetričnim hidrogenovanjem β-ketoestra. Ovde je na temperaturama većim od kritičnih reaktant u tečnom stanju, što doprinosi boljem mešanju sa natkritičnim CO₂. Sa porastom pritiska rastu i brzina i selektivnost reakcije, tako da su dobijeni veoma dobri rezultati (konverzija 99% i selektivnost 98%). Bez natkritičnog CO₂ reakcija je veoma spora i manje selektivna. Na slici 8 je prikazana šema reakcije asimetričnog hidrogenovanja β-ketoestra.



Slika 8. Asimetrično hidrogenovanje β-ketoestra (sinteza β-hidroksiestra)

Figure 8. Asymmetric hydrogenation of β-ketoesters (synthesis of β-hydroxyesters)

Pri klasičnoj sintezi vitamina E (D,L-α-tokoferol) stvaraju se velike količine otpadnih voda zagađenih kiselinama i jonima metala. Upotrebom za ovu sintezu natkritičnog CO₂ ili N₂O, mogla bi se znatno smanjiti produkcija otpadnih materija i stvoriti interesantna alternativa postojećem procesu. Vitamin E se dobija kondenzacijom 2,3,6-trimetilhidrohinona (TMHQ) sa fitolima ili fitilhalidima u prisustvu tečnih Luisovih ili Brenštedovih kiselina. Za ispitivanje u natkritičnim fluidima kondenzacija je realizovana sa izofitolom (IP), a ispitivane su razne Luisove i Brenštedove kiseline, i dobijeni su odlični rezultati u CO₂ i N₂O. Sa HN(CF₃SO₂)₂ ili njegovom soli srebra, koji se pokazao kao najbolji katalizator, na temperaturi 150 °C i pritisku 160 bar, konverzija je bila 100%, a prinos 89%. Takođe, detaljno je obrađena kinetika ovog procesa [35]. Na slici 9 je prikazana šema sinteze vitamina E.



Slika 9. Sinteza vitamina E (D,L-α-tokoferol)

Figure 9. Synthesis of vitamin E (D,L-α-tocopherol)

HETEROGENO KATALIZOVANE REAKCIJE I REAKCIJE SA FAZOM PROMENOM

Natkritični CO₂ može povoljno da utiče na heterogene reakcije tako što omogućuje veliku koncentraciju reaktanata, brz prenos mase i veliku brzinu difuzije u pore katalizatora, a time i poboljšan kontakt reaktanata sa aktivnim centrima u porama katalizatora. Takođe, smanjuje se mogućnost odigravanja neželjenih sporednih reakcija kao što su koksovanje i sl., tj. smanjuje se brzina deaktivacije katalizatora.

Najčešće su ispitivane heterogene katalitičke reakcije hidrogenovanja i alkilovanja u prisustvu natkritičnog CO₂.

Devetta i saradnici [36] su ispitivali kinetiku reakcije hidrogenovanja nezasićenih ketona strukture R₁-CH=C=CH-C(=O)-R₂ u cilju dobijanja odgovarajućih zasićenih ketona. U tu svrhu je modifikovan i optimizovan Berty reaktor sa internim reciklom. Ispitivanja su obavljena na pritisku od 20 MPa i temperaturama od 323 do 453 K. Katalizator je bio Pd/Al₂O₃, a pokazano je da se se reakcioni sistem sastoji od tri faze: čvrsti katalizator, parna i tečna faza. Rezultati su pokazali povoljan efekat natkritičnog CO₂ na prinos. Optimalni uslovi za reakciju su pri odnosu CO₂/tečni reaktant 1:1, pri čemu je konverzija udvostručena u odnosu na slučaj bez natkritičnog rastvarača. Ovo je u skladu sa rezultatima dobijenim ispitivanjem rastvorljivosti vodonika u tečnoj fazi, u kojoj se reakcija odigrava, pošto je pokazano da je najveća koncentracija rastvorenog vodonika za navedeni udeo CO₂ u olefinu. Na osnovu eksperimentalnih podataka definisana je jednačina brzine procesa. Prva faza reakcije je definisana pseudo homogenim modelom i prvim redom reakcije za oba reaktanta, a druga jednačinom za heterogeni katalitički proces mehanizmom Eley-Rideal.

Arai i saradnici [37] su ispitivali selektivnost hidrogenovanja α,β-nezasićenih aldehida u natkritičnom CO₂ sa nemodifikovanim Pt/Al₂O₃ katalizatorom u cilju dobijanja nezasićenih alkohola. Reakcija je mnogo selektivnija nego pri korišćenju organskih rastvarača, pri čemu selektivnost uglavnom zavisi od pritiska CO₂ (povećava se do određene vrednosti sa povećanjem pritiska CO₂), a konverzija zavisi od pritiska H₂ i CO₂.

Hidrogenovanje kao kontinualan proces u protočnom reaktoru sa čvrstim slojem katalizatora ispitivali su Hitzler i Poliakov [12]. Pokazano je da se mnoga jedinjenja mogu uspešno hidrogenovati u natkritičnom CO₂. Na primer, konverzija veća od 95% je definisana pri hidrogenovanju cikloheksena u cikloheksan na: pritisku 120-140 bar, temperaturi iznad 40 °C, odnosu H₂/cikloheksen 2, u prisustvu heterogenog katalizatora (5% Pd/DELOXAN, Degussa).

Subramaniam i saradnici [38] su, takođe, ispitivali hidrogenovanje cikloheksena u cikloheksan na 343 K i pod pritiskom 13,6 MPa. Reakcija je realizovana u protočnom reaktoru sa slojem čvrstog katalizatora na bazi Pd.

Korišćena je ekvimolarna šarža cikloheksena i vodonika u 90% CO₂, pri prostornoj brzini olefina od 20 h⁻¹. Utvrđena je 100%-na selektivnost cikloheksana uz proizvodnost od oko 16 kg/kg kat./h. Primećen je i negativan uticaj organskih peroksida u šarži (pri udelu od oko 180 ppm) na aktivnost katalizatora (2% gubitka konverzije na čas). Organski peroksidi, što je već ranije ustanovljeno, mogu da ubrzaju formiranje olefinskih oligomera koji se čvrsto adsorbuju na površini katalizatora i prouzrokuju njegovo smanjenje aktivnosti. Nakon izvršenog predtretmana reakcione smeše sa aluminom i smanjenja sadržaja peroksida na 6 ppm aktivnost katalizatora je ostala stabilna tokom eksperimenata.

Prvo komercijalno postrojenje za kontinualno katalitičko hidrogenovanje organskih jedinjenja, kapaciteta 1000 kg/dan biće izgrađeno u Consett-u u Engleskoj, od strane švedske firme Chematur za potrebe engleske firme Thomas Swan [39].

Posebno interesantno polje istraživanja su i ispitivanja reakcije sinteze N,N-dimetilformamida iz CO₂, H₂ i dimetilamina, koja je pomenuta u prethodnom poglavlju, sa organometalnim katalizatorom unetim u sol-gel podlogu. Ovim je postignuto da se reakcija izvodi sa heterogenim katalizatorom, zadržavajući sve prednosti homogene organometalne katalize uz pojednostavljenu separaciju proizvoda i katalizatora. Sol-gel katalizator je bio pripremljen od organometalnog kompleksa RuCl₂(PPh₂(CH₂)₂Si(OEt)₃)₃ i Si(OEt)₄ u odnosu 1:50 [40].

Rutenijum kompleks sa fosfin ligandima se vezuje u amorfnu silika matricu nastalu nakon hemijskog vezivanja silicijuma etarskim vezama. Ovakav hibridni gel ima prečnik pora manji od 4 nm i, pored 100%-ne selektivnosti, pokazuje i izuzetnu katalitičku aktivnost za sintezu dimetilformamida [41].

Alkilovanje u natkritičnom ugljen dioksidu sa čvrstim katalizatorom pruža mogućnost da se izbegnu mnogi operativni problemi povezani sa njenom industrijskom primenom. Osnovni problemi u vezi alkilovanja su:

- izvođenje procesa na niskim temperaturama i u dužem periodu radi obezbeđenja selektivnosti reakcije;
- korišćenje konvencionalnih tečnih ili Luisovih kiselina (H₂SO₄, HF, AlCl₃) što uzrokuje mnoge troškove vezane za opremu i rizik po životnu sredinu;
- nakon reakcije je potrebno razdvojiti katalizator i rastvarač iz reakcione smeše

Natkritični ugljen dioksid utiče povoljno na reakcije alkilovanja na čvrstom katalizatoru u smislu da se:

- ostvaruje povoljna selektivnost;
- proizvodi se lako izdvajaju iz reakcione smeše zbog upotrebe heterogenog katalizatora i izdvajanja CO₂ jednostavnim smanjenjem pritiska;
- izbegava se upotreba jakih kiselina, pri čemu se CO₂ može lako ponovo koristiti u procesu;
- smanjuje se stvaranje koksa na površini katalizatora i drugih sporednih proizvoda.

Alkilovanje C₄ olefina izobutanom je reakcija koja se u industrijskim razmerama koristi u rafinerijama nafte za dobijanje alkilata, visokovredne komponente motornih benzina, pri čemu se kao katalizator koristi koncentrovana H₂SO₄ ili HF. Zamena ovih kiselina čvrstim kiselim katalizatorom dovela bi do znatnih ušteda i jednostavnijeg izvođenja procesa.

Clark i Subramanian su ispitivali alkilovanje 1-butena izobutanom koristeći mikroporozni zeolitski (H-USY) i mezoporozni (sulfidovani Zr) čvrsti katalizator [42]. Pri prostornoj brzini od 0,25 g 1-butena/g kat./h i odnosu CO₂/izobutan/olefin od 86:8:1,5, na 50 °C i 155 bar dobijeno je oko 5% alkilata (smeše trimetilpentana i dimetilheksana), a konverzija butena je bila oko 20%. Za iste reakcione uslove bez natkritičnog CO₂ primećeno je kontinualno smanjenje proizvodnje alkilata. Ovo potvrđuje da natkritični CO₂ uspešno sprečava neželjene reakcije koksovanja i druge sporedne reakcije, što se, takođe, vidi iz mnogo ujednačenijeg sastava alkilata dobijenog u natkritičnom CO₂ i mnogo manjeg gubitka specifične površine i zapremine pora katalizatora (manje od 25% prema 90% bez natkritičnog CO₂).

Grupa istraživača sa Univerziteta u Notingemu (Poliakoff i saradnici) je ispitivala mogućnost izvođenja Friedel-Crafts alkilovanja u natkritičnom CO₂ na čvrstim katalizatorima u cilju izbegavanja ili smanjenja gore pomenutih operativnih problema [43]. Postignute su odlične selektivnosti procesa alkilovanja, do 100%, uz zadovoljavajuće konverzije, oko 50% [44].

Reakcija heterogeno katalizovane karbonacije organskih jedinjenja, gde je CO₂ i reaktant i reakcioni medijum, je, takođe, moguća u natkritičnom CO₂. Mouloungui i saradnici su sintetizovali glicerol karbonat direktnom reakcijom CO₂ i glicerola koristeći zeolite i jonozmenjivačke smole kao katalizatore [45].

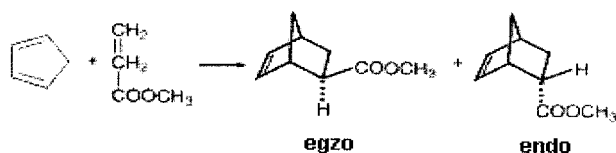
Parcijalnu oksidaciju propana, u cilju dobijanja odgovarajućih oksigenata, sa heterogenim katalizatorom u natkritičnom CO₂ ispitivali su Kerler i Martin [46]. Kao katalizator su upotrebljeni razni metalni oksidi na nosaču. Sa 2,4 tež.% Co₃O₄-SiO₂ na 300 °C dobijeno je 59% ukupnih oksigenata (sirćetna kiselina, aceton, acetaldehid, metanol), pri konverziji propana od 21%.

Reakcije praćene promenom faza

Heterogeno katalizovanu reakciju praćenu promenom faza u prisustvu natkritičnog CO₂ sa kosolventom su analizirali Dillow i saradnici na primeru nukleofilnog pomeranja na benzilhloridu [47]. Kao katalizator je korišćen tetraheptil-amonijum.bromid, a kao kosolvent aceton. Mehanizam reakcije je sličan kao u običnim rastvaračima i uključuje prelaz reagujućeg anjona sa čvrste u natkritičnu fazu pri čemu kosolvent povećava rastvorljivost katalizator/anjon kompleksa u natkritičnom CO₂.

REAKCIJE CIKLOADICIJE (DIELS-ALDER)

Diels-Alder reakcija je često izučavana u poslednje dve decenije u cilju analize uticaja prisustva natkritičnog



Slika 10. Diels–Alder cikloadicija ciklopentadiena metakrilatom
Figure 10. Diels–Alder cycloaddition of cyclopentadiene with methacrylate

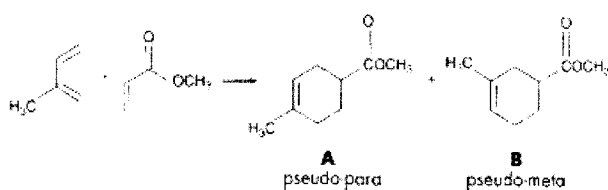
fluida (CO₂). Tokom ove bimolekulske reakcije cikloadicije, koja se izvodi u jednom stupnju preko pseudo–aromatskog prelaznog stanja, sintetizuju se molekuli sa šestočlanom prstenastom strukturom. Prvu Diels–Alder cikloadiciju ciklopentadiena metilakrilatom u natkričnom CO₂ pod blagim reakcionim uslovima (slika 10) izveo je Hayatt, pri čemu je dobijena smeša egzo i endo norbornenkarboksilata u visokom prinosu [48].

Paulitis i Aleksander su ispitivali cikloadiciju anhidrida maleinske kiseline i izoprena (2–metil–1,3–butadiena) [49]. Dobijen je anhidrid metilcikloheksen dikarboksi kiseline i utvrđen je porast brzine reakcije sa porastom pritiska, što je objašnjeno velikom negativnom aktivacionom zapreminom u blizini kritičnog pritiska.

Reakciju ciklopentadiena i metilakrilata su ispitivali Kim i Johnston i uočili vezu između odnosa endo/egzo prelaznog stanja i pritiska natkričnog CO₂ [50]. Selektivnost se malo menjala sa pritiskom, verovatno zbog toga što su se eksperimenti odvijali u homogenoj tečnoj fazi, umesto u natkričnom CO₂.

Ikušima i saradnici su ispitivali reakciju izoprena i metil–akrilata (slika 11) katalizovanu sa AlCl₃ [51]. Ustanovljeno je da je blizu kritične tačke najveći odnos pseudo–meta/pseudo–para izomera, dok se na atmosferskom pritisku dobija najviše pseudo–para izomera. Ovo je objašnjeno grupisanjem molekula natkričnog CO₂ oko molekula reaktanata i sprečavanjem reorijentacije reaktanata u sterno stabilniju para–konformaciju. Ovu reakciju su ispitivali i Lin i Agkerman u uslovima koji su obezbeđivali potpuno natkrični režim reakcije [52]. Utrđeno je da konstanta brzine opada sa porastom pritiska i da selektivnost ne zavisi od promene pritiska. Radi poređenja, reakcija je izvedena i u dvofaznom (tečna i natkrična faza) režimu i utvrđeno je da je u natkričnom režimu brzina reakcije najveća.

Reakciju antracena i 4–fenil–1,2,4–triazolin–3,5–diona na 40 °C i 75–216 bar ispitivali su Thompson i saradnici [53]. Nađeno je da konstanta brzine reakcije raste sa opadanjem pritiska i najveća je u blizini kritičnog pri-



Slika 11. Diels–Alder reakcija izoprena i metil–akrilata
Figure 11. Diels–Alder reaction of isoprene and methylacrylate

tiska (5–7 puta veća nego na pritisku većem od 120 bar). Ovakvo ponašanje je objašnjeno velikim negativnim vrednostima parcijalnih molskih zapremina reaktanata i prelaznog stanja.

Weinstein i saradnici su ispitivali efekte pritiska na brzinu Diels–Alder reakcije u natkričnom CO₂ koristeći kao katalizator amorfni oblik SiO₂ [54]. Ispitivana je reakcija vinil–ketona i 1,3–pentadiena na 80 °C. Utvrđeno je da selektivnost ne zavisi od pritiska, ali da sa porastom pritiska prinos opada. Adsorpcione izoterme su pokazale da sa porastom pritiska opada količina reaktanata adsorbovana na katalizatoru, što je i najverovatniji uzrok za smanjenje prinosa.

REAKCIJE KOJE UKLJUČUJU SLOBODNE RADIKALE

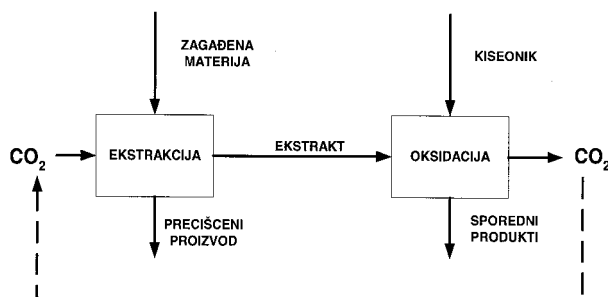
McHugh i saradnici su prvi objavili rezultate oksidacije kumena koja je jedan od primera lančane reakcije slobodnih radikala u natkričnom CO₂ [55].

Dimerizaciju izoforona i dimerizaciju benzil radikala su ispitivali Johnston i saradnici i utvrdili da u natkričnom CO₂ nema efekta kaveza za rekombinaciju sa slobodnim radikalima [56, 57].

Tanko i Blackert su ispitivali brominaciju alkil grupe alilaromata (toluen i etilbenzen) [58]. Pokazano je da je selektivnost reakcije u natkričnom CO₂ skoro identična kao u konvencionalnim rastvaračima (npr. CCl₄), što dokazuje da je slobodni radikal Br* glavni nosilac lančane reakcije. Takođe, selektivnost se praktično ne menja sa promenom pritiska. Osim ove reakcije, u istom radu ispitana je i mogućnost izvođenja Ziegler sinteze alil ili benzil bromida sa N–bromsucinimidom (NBS) i 2, 2–azobis (izobutirnitril)–om (AIBN) kao inicijatorom lančane reakcije. Pokazano je da se sa natkričnim CO₂ dobijaju skoro isti rezultati kao i sa CCl₄ kao rastvaračem. Pri tome uloga NBS je da se proizvede Br₂ u niskoj stabilnoj koncentraciji iz HBr, koji je sporedni proizvod reakcije. Pored toga, zbog nerastvorljivosti NBS u natkričnom CO₂, reakcija je heterogena.

Reakcije oksidacije, koje se mogu svrstati u reakcije slobodnih radikala, dosta su retko ispitivane u natkričnom CO₂. Agkerman i saradnici su ispitivali katalitičku oksidaciju toluena i tetralina u natkričnom CO₂ [59].

Kruse i Schmieder su ispitivali mogućnost oksidacije nekih organskih jedinjenja u natkričnom CO₂ kako bi pokazali primenljivost ove reakcije u procesima uništavanja otpadnih materija [60]. Za metanol, etanol i toluen pokazano je da oksidacija u natkričnom CO₂ ima istu visoku konverziju kao oksidacija u natkričnoj vodi. Osim toga, temperatura paljenja smeše (temperatura na kojoj je koncentracija slobodnih radikala dovoljna za samoubranje reakcije) manja je u natkričnom CO₂ nego u natkričnoj vodi (435 °C u odnosu na 445 °C za oksidaciju metanola). Predložena je i principijelna šema korišćenja natkričnog CO₂ za uništavanje otpadnih materija kombinacijom ekstrakcije i oksidacije (slika 12).



Slika 12. Principijelna šema integriranog procesa ekstrakcije i oksidacije sa natkritičnim CO₂

Figure 12. Scheme of integrated processes of extraction and oxidation with supercritical CO₂

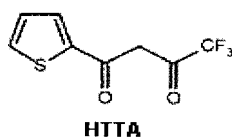
SINTEZA I EKSTRAKCIJA METALNIH HELATA

Natkritični ugljen dioksid ne rastvara jone metala, međutim, oni mogu biti veoma rastvorljivi ako su metali povezani sa organskim ligandima u metalne helate [10]. Ovaj fenomen se može iskoristiti za ekstrakciju metalnih jona iz raznih materijala tako što se, zajedno sa natkritičnim ekstrakcionim fluidom, na materijal deluje i sredstvom za heliranje, pri čemu dolazi do istovremene sinteze helata i ekstrakcije (*in-situ* heliranje i ekstrakcija).

Ovaj proces je prvi put korišćen za ekstrakciju bakra iz čvrstih materijala, tako što je za ekstrakciju upotrebljen natkritični CO₂ sa sredstvom za heliranje, fluorovanim ditiokarbamatom (bis(trifluoroetil)ditiokarbamat) [61].

Brojna sredstva za heliranje su u skorije vreme bila ispitana u natkritičnom CO₂, kao što su ditiokarbamati, beta-diketoni, organofosforna i makrociklična jedinjenja, [62].

Ovakvi sistemi za heliranje i ekstrakciju u natkritičnom CO₂ mogu se uspešno upotrebljavati za uklanjanje otrovnih metala, kao i za obradu metala i proizvodnju raznih materijala. Od posebnog interesa je sposobnost natkritičnog CO₂ da ekstrahuje uranijum jone iz rastvora azotne kiseline u prisustvu tributil fosfata (TBP) [63]. Efikasnost ekstrakcije natkritičnog CO₂ je uporediva sa uobičajenim sredstvom za ekstrakciju uranijuma. Druga istraživanja su pokazala da je moguće rastvoriti UO₃ kristale u natkritičnom CO₂ koji sadrži fluorovani beta-diketon, HTTA (4,4,4-trifluoro-1-(2-thienil)-1,3-butandion) prema jednačini [UO₃ + 2HTTA = UO₂(TTA)₂ + H₂O]. Reakcija heliranja je veoma brza u prisustvu TBP [10]. Na slici 13 je prikazana struktura HTTA. Ovim se otvaraju mogućnosti da se skoro u potpunosti eliminiše upotreba kiselina i drugih agenasa za rastvaranje jedi-



Slika 13. Strukturna formula HTTA

Figure 13. HTTA structural formula

njenja urana i značajno smanji stvaranje otpadnih materija u nuklearnoj industriji.

SINTEZA NANOČESTICA I NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA

Veoma fini slojevi debljine manje od 1 mm ili prahovi, sastavljeni od čestica metalnih oksida nanometarske veličine, mogu se dobiti reakcijom raznih jedinjenja metala u natkritičnom CO₂ i naglim smanjenjem pritiska CO₂.

Sferne nanočestice TiO₂ su dobijene reakcijom titan alkoksida i vode u prisustvu anjonske površinski aktivne materije [64]. Površinski aktivna materija je potrebna da stabilizuje vodenu disperziju u natkritičnom CO₂.

Alkoksidi metala mogu biti dekomponovani na površini nekog supstrata u cilju formiranja tankog, homogenog, filma anatas TiO₂. Veoma fini (manje od 1 μm) i adherentni slojevi anatas TiO₂ dobijeni su brzom dekompozicijom Ti(Oi-Pr) u smeši natkritičnog i-propanola i CO₂ [65].

Prah nanočestica MgO je dobijen termičkom razgradnjom Mg helata ili acetata na oko 200 °C u natkritičnom CO₂ [66]. Takođe, razgradnjom alkoksi-hidroksi derivata dobijaju se čestice manje od 100 nm.

Hunt i saradnici su sintetizovali kristale bakra mikronske veličine redukcijom bakar-heksafluoroacetilacetona (Cu(HFA)₂) sa H₂ u natkritičnom CO₂, što može biti efikasan proces za dobijanje tankih filmova metala i uniformnih nanočestica [67].

Wai i saradnici su sintetizovali nanočestice metalnog srebra (5–15 nm) i pomoću površinski aktivnih materija sa fluorovanim grupama stabilizovali ih u transparentnoj mikroemulziji vode i natkritičnog CO₂ [68].

Fine čestice farmaceutskih materijala je, takođe, moguće dobiti korišćenjem natkritičnog CO₂ i gas-antisolvent procesa (GAS).

Tako se korišćenjem ove tehnike može proces dobijanja Cu-Indo znatno pojednostaviti. Cu-Indo je nesteroidni antinfamatorni (antiupalni) lek sličan aspirinu, koji nije ulcerogen i ne iritira želudac. Ovaj lek se uobičajeno dobija reakcijom Cu-acetata sa indometacinom u organskom rastvaraču DMF sa etanolom kao antisolventom. Sa natkritičnim CO₂ kao antisolventom dobija se veći prinos, skraćuje se vreme procesa zato što je potreban samo jedan stepen filtracije rastvarača, a recikliranje CO₂ je mnogo jednostavnije nego u slučaju korišćenja etanola [69].

Natkritični CO₂ se može upotrebiti i za sintezu raznih helatnih kompleksa metala i njihovu impregnaciju u porozne materijale, u prvom redu polimere, u cilju dobijanja tzv. nanokompozitnih materijala. Sinteza nanokompozitnih materijala se, u principu, izvodi u dva stepena [70]:

1. difuzija organometalnog jedinjenja iz rastvora natkritičnog CO₂ u matricu polimera;

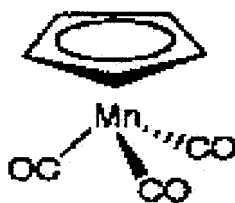
2. redukcija metala koja može da se postigne termički, hemijski ili zračenjem.

Na ovaj način postižu se dva efekta:

a) svojstva polimera se menjaju;

b) metalne nanočestice dobijaju nova svojstva.

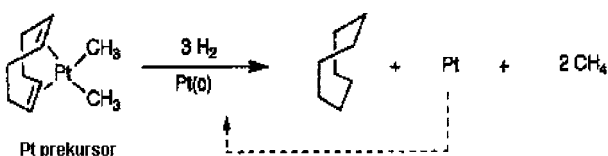
Tako su Howdle, Cooper i saradnici ispitivali impregnaciju polietilena kompleksom mangana, cimantrenom (Cp Mn (CO)₃, slika 14) [71, 72].



Slika 14. Mn karbonil kompleks
Figure 14. Mn carbonyl complex

Darr i saradnici su dobili kontinualni film srebra na poliamidnoj površini impregnacijom sa Ag-ciklooktadien acetilacetonom [73].

Impregnacijom sa Pt i Pd organometalnim jedinjenjima dobijene su nanočestice metala raspoređene u porama raznih polimera i klasičnih nosača katalizatora po ugledu na heterogene katalizatore [74]. Organometalni prekursor se nakon impregnacije na nosaču (za poli(4-metil-1-penten) uslovi su 80 °C, 155 bar i 4 h) podvrgava redukciji preko autokatalitičke hidrogenolize (slika 15) ili termolize (na 230 °C), tako da se dobija sadržaj platine od 1,8 do 2,0 m/m % i nanočestice prečnika 10–100 nm.



Slika 15. Šema reakcije autokatalitičke hidrogenolize Pt prekursora
Figure 15. Reaction scheme of the autocatalytic hydrogenolysis of the Pt precursor

Said-Galiyev i saradnici su ispitivali sintezu i impregnaciju helatnih kompleksa gvožđa i bakra (diiminata) na filmu polimera (poliakrilata-PAR). Redukcija metala je izvršena termički, a dobijene čestice su veličina od 10 do 60 nm, slično kao kod heterogenih katalizatora [75].

Po sličom principu mogu se dobiti funkcionalizovani mikroporozni materijali. Tako se pomoću natkritičnog CO₂ može izvršiti silanacija β-zeolita deponovanjem merkatopropil silana u mikropore zeolita [76]. Nakon de-

ponovanja, tiolska grupa se oksiduje do sulfonske kiseline stvarajući aktivne funkcionalne centre u mikroporoznoj strukturi. Natkritični CO₂ obezbeđuje pojačanu difuzivnost molekula nosilaca funkcionalnih grupa i ubrzava reakciju njihovog aktiviranja.

BIOKATALIZOVANE REAKCIJE

Upotreba natkritičnog CO₂ kao medijuma za izvođenje enzimski katalizovanih reakcije je izučavana veoma mnogo u poslednje vreme. Tu treba pomenuti reakcije katalizovane alkalnom fosfatazom [77], polifenol oksidazom [78] i reakcije esterifikacije, interesterifikacije i transesterifikacije, katalizovane lipazama [79–83].

Osnovna prednost natkritičnog fluida u odnosu na tečne rastvarače kod biokatalizovanih reakcija je da se zbog velike difuzivnosti, malog viskoziteta i malog površinskog napona može znatno ubrzati prenos mase. Natkritični CO₂ ima temperaturu koja pogoduje većini biokatalizovanih reakcija i veliki broj enzima pokazuje stabilnost u natkritičnom CO₂.

Prednosti biokatalizovanih reakcija u natkritičnom fluidu u odnosu na konvencionalne, vodene, sisteme mogu se sumirati u sledećem:

- hidrofobna priroda natkritičnih fluida favorizuje rastvaranje organskih reaktanata i proizvoda;
- ne postoji mikrobsko zagađenje jer se mikroorganizmi ne razmnožavaju u nevodenim sredinama;
- usled niske aktivnosti vode, razdvaja se hidrolitička termodinamička ravnoteža od sinteze;
- kritične vrednosti pritiska i temperature za većinu jedinjenja su 35–50°C i ispod 20 MPa, a pod ovim uslovima su enzimi stabilni i to za duži vremenski period. Anhidrovani enzimi su pokazali veću termičku stabilnost u natkritičnim fluidima nego u vodenim sredinama (za temperature iznad 100°C). Sa druge strane, aktivnost enzima u vodenim rastvorima ostaje nepromenjena za pritiske ispod 100 MPa;

- enzimi se ne rastvaraju u natkritičnim fluidima pa se samim tim lakše uklanjaju posle reakcije, tj. ne moraju se koristiti polimeri za njihovo izdvajanje;
- gasoviti reaktanti kao što su kiseonik i vodonik su mešljivi sa natkritičnim fluidima i favorizuju reakcije sa gasovitim substratima;
- lako izdvajanje proizvoda separacije postepenim smanjenjem pritiska.

Osim gore pomenutog, moguće je veoma fino podešavanje polarnosti reakcionog medijuma jednostavnom promenom pritiska što može veoma povoljno da utiče na selektivnost reakcije.

U daljem tekstu biće prikazane neke od najznačajnijih lipazno katalizovanih reakcija, ispitivanih u poslednjoj deceniji.

Aaltonen i Rantakyla su ispitivali lipazno katalizovanu rezoluciju racemskog ibuprofena enantioselektivnom transesterifikacijom u natkritičnom CO₂ [84]. Konverzija je bila 25%, a enantiometrijski prinos veći od 90 %. Ovim

je pokazano da lipaze u natkritičnom CO₂ mogu da kontrolišu stereoselektivnost reakcija sinteze biološki aktivnih hiralnih jedinjenja.

Esterifikaciju oleinske kiseline sa oleil alkoholom ispitivali su Knez i saradnici koristeći komercijalnu imobilisanu lipazu (Lipozyme^{IM}) [85]. Pokazano je da su brzine reakcije veće u natkritičnom CO₂ nego sa ugljovodoničnim gasovima (propan, butan). Primećeno je da se sa dodatkom male količine vode uvećava konverzija.

Hidrolizu kanola ulja u kontinualnom protočnom reaktoru sa imobilisanom lipazom (Lipozyme^{IM}) ispitivali su Rezaei i Temellia [86]. Menjanjem procesnih parametara (pritisak, temperatura i protok CO₂) konverzija ulja je uspešno kontrolisana. Na većem pritisku i temperaturi (38 MPa i 55 °C) primećeno je smanjenje konverzije posle 24 h, što ukazuje na gubitak enzimske aktivnosti.

Kinetiku alkoholize palminog ulja etanolom u natkritičnom CO₂ (uticaj operativnih parametara na konverziju, kinetiku i početnu brzinu reakcije) ispitivali su J.V. Oliveira i D. Oliveira [87]. Kao katalizatori su korišćene dve komercijalne lipaze, Lipozyme^{IM} i Novozyme 435. Pokazano je da različiti enzimi mogu da pokažu različito ponašanje pod istim uslovima (najveću konverziju je pokazao Novozyme 435) i da različiti parametri (pritisak, temperatura i odnos ulje/alkohol) mogu različito da utiču na brzinu procesa, te je stoga neophodno optimizovati sistem. Predložen je kinetički model, koji se veoma dobro slaže sa eksperimentalnim podacima, a utvrđeno je da početne brzine reakcije zavise po kvadratnoj jednačini od koncentracije etanola i opadaju eksponencijalno sa porastom pritiska. Potencijalni značaj ove reakcije leži u činjenici da je potrošnja natkritičnog rastvarača mnogo manja nego kada se koristi konvencionalni rastvarač (2 ml CO₂/g ulja u odnosu na 40 cm³ n-heksana/g ulja), što bi moglo da znači i veliku uštedu u komercijalnim razmerama.

Al-Duri i saradnici su ispitivali novi materijal za imobilizaciju lipaze, Accurel EP100 (polipropilenske hidrofobne granule), i upoređivali aktivnost i operativnu stabilnost novog biokatalizatora sa komercijalnim biokatalizatorom, Lipozyme IM60 [88]. Utvrđeno je da temperatura ima pozitivan efekat na aktivnost i negativan na stabilnost, dok pritisak nije pokazivao nikakav efekat. Ukupno gledano, nova vrsta nosača je pokazala zadovoljavajuće performanse.

REAKCIJE POLIMERIZACIJE

Industrijsko izvođenje reakcija polimerizacije i procesa obrade polimera sa konvencionalnim rastvaračima ima ogromne razmere u svetu, i stoga se kao nusprodukti ovih procesa javljaju i velike količine otpadnih organskih rastvarača koji se moraju tretirati na odgovarajući način. Upravo zato je, u poslednje vreme, upotreba natkritičnog CO₂ kao alternativnog rastvarača za pomenute procese, čijim korišćenjem bi se mogli izbeći

problemi oko zaštite životne sredine, privukla veoma mnogo pažnje. Brojni pregledni radovi koji opisuju razvoj ovih istraživanja upravo potvrđuju gore navedeno [6, 89–93].

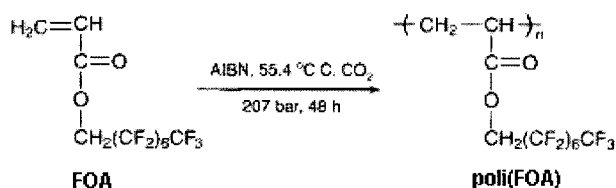
Rastvorljivost većine polimernih materijala u natkritičnom CO₂ je veoma mala, a jedini polimeri koji su pokazali dobru rastvorljivost su neki amorfni fluoropolimeri i silikoni. Ovo je uslovilo da se pri izvođenju reakcija polimerizacije u natkritičnom CO₂ mogu upotrebljavati razne tehnike, u zavisnosti od interakcije reaktanata, polimera i rastvarača. Zbog svoje relativne hemijske inertnosti, u natkritičnom CO₂ je moguće izvoditi reakcije polimerizacije različitim mehanizmima, kao što su: lančane reakcije slobodnih radikala, oksidativno kuplovanje, kataliza sa prelaznim metalima, kondenzaciona polimerizacija. Takođe, postoje primeri polimerizacije pomoću jonizacionog zračenja, termičkog otvaranja prstena i enzimski katalizovane polimerizacije. Generalno se može zaključiti da je, osim kod reakcija dobijanja polikarbonata, gde je CO₂ namerno kopolimerizovan, natkritični CO₂ nereaktivan za reakcije polimerizacije.

U daljem opisu reakcija polimerizacije biće prikazane neke od najznačajnijih reakcija, ispitivanih proteklih godina, a korišće se klasifikacija koju je koristio Cooper u svom preglednom radu [6]. Kod ove klasifikacije je podela reakcija polimerizacije izvršena prema primećenom faznom ponašanju reakcionog sistema, upravo da bi se naznačila važnost gore pomenute interakcije faza: reaktanata–monomera, polimera i rastvarača. Tako je izvršena podela na homogenu polimerizaciju, taložnu polimerizaciju, disperzionu polimerizaciju, emulzionu i suspenzionu polimerizaciju, sintezu poroznih polimera, kondenzacionu polimerizaciju i formiranje polimernih smeša.

Homogena polimerizacija

Jedini polimeri koji se dobro rastvaraju u natkritičnom CO₂ su, kao što je već napomenuto, neki amorfni fluoropolimeri i silikoni. Sa druge strane, jedini konvencionalni rastvarači za polimerizaciju amorfni fluoropolimera su hlorofluorovani ugljovodoni.

Svojstvo dobrog rastvaranja ovih polimera u natkritičnom CO₂ je iskorišćeno za njihovu homogenu polimerizaciju, a prva ispitivanja ovih reakcija su izveli DeSimone i saradnici sa Univerziteta Severne Karoline, SAD. Tako je ispitivana polimerizacija 1H, 1H-perfluoroktilmetil akrilata (FOA) (slika 16), termički inicirana slo-



Slika 16. Homogena polimerizacija FOA u natkritičnom CO₂
Figure 16. Homogeneous polymerization of FOA in supercritical CO₂

bodnim radikalima. Kao inicijator je korišćen 2,2'-azobis(izobutironitril) (AIBN) [94]. Utvrđeno je da je razlaganje AIBN 2,5 puta manje nego kada se koristi benzen kao rastvarač, ali da je efikasnost stvaranja radikala mnogo veća nego sa benzenom, što je objašnjeno malim viskozitetom natkritičnog CO₂, koji omogućava laku difuziju slobodnih radikala.

Pored fluorovanih akrilata, treba pomenuti i druge fluorovane monomere koji su uspešno polimerizovani homogenom polimerizacijom, kao što su fluorovani metakrilati [95-97] i fluoroalkil stireni [98].

Telomeri 1,1-difluoroetilena su, takođe, polimerizovani homogenom polimerizacijom po mehanizmu slobodnih radikala [99].

Pod određenim uslovima moguće je homogeno polimerizovati i nefluorovane monomere. Tako su Beuermann i saradnici polimerizovali stiren po mehanizmu slobodnih radikala u homogenoj fazi [100]. Uslovi su bili strožiji od uobičajenih (80 °C i 200-1500 bar), a korišćeno je i sredstvo za prenos lančane reakcije, CBr₄. Homogeni uslovi su postignuti usled kombinacije efekata visokog pritiska, relativno male molske mase proizvoda i manje konverzije monomera (7,1-36,2%).

Homogena katjonska polimerizacija je korišćena za polimerizaciju fluorovanih vinil i cikličnih etara, uz upotrebu inicijatora na bazi Luisovih kiselina (C₂H₅AlCl₂ ili BF₃) [101]. Dobijeni su fluorovani polimeri sa zadovoljavajućim prinosom i sa molskim masama sličnim kao pri korišćenju konvencionalnih rastvarača (Freon-113).

Taložna polimerizacija

Veliki broj polimera je dobijen taložnom polimerizacijom u natkritičnom CO₂, a uobičajeni mehanizmi su bili rast polimernog lanca preko slobodnih radikala i katjona. Pored ovih mehanizama u poslednje vreme ispitivani su i mehanizmi katalize sa prelaznim metalima. Jedna od bitnih prednosti taložne polimerizacije u natkritičnom CO₂ je da gotovi proizvodi mogu biti dobijeni direktno u reaktoru, nakon smanjenja pritiska, u vidu suvog praha koji je potpuno oslobođen bilo kakvog rastvarača.

Prvi primeri taložne polimerizacije u natkritičnom CO₂ prema mehanizmu slobodnih radikala odnosili su se na polimerizaciju vinil monomera [6], a kasnije su DeSimone i drugi naučnici ispitivali polimerizaciju akrilne kiseline, pri čemu su, uprkos taloženju polimera, uspeli da dobiju poli(akrilnu kiselinu) velike molske mase (oko 150·10³ g/mol) [102-104]. Pokazano je, takođe, da se pri ovoj reakciji može kontrolisati molska masa proizvoda koristeći etanetriol kao sredstvo za prenos lanca.

Mehanizam slobodnih radikala je iskorišćen i za taložnu polimerizaciju stirena [100], metil-metakrilata [105] i fluoromonomera. Homopolimerizacijom u hibridnom CO₂/voda sistemu [106] i kopolimerizacijom u CO₂ [107] tetrafluoroetilena (TFE) sa heksafluoropropeonom i perfluoro(propil vinil etrom), na ovaj način su dobi-

jeni fluoropolimeri koji se istalože odmah nakon formiranja.

Charpentier i saradnici su ispitivali taložnu polimerizaciju viniliden-fluorida (VF₂) mehanizmom slobodnih radikala, pri čemu je kao inicijator korišćen dietil-peroksidikarbonat [108]. Definisana je kinetika ove reakcije i nađeno je da je red reakcije u odnosu na inicijator 0,5 a u odnosu na monomer 1,0. Takođe, utvrđeno je da model homogene polimerizacije dosta dobro opisuje kinetiku ove reakcije, kao i da postoji efekat inhibicije, verovatno povezan sa koncentracijom monomera.

Taložnom polimerizacijom mehanizmom slobodnih radikala moguće je dobiti i visoko umrežene polimere i kopolimere sa reaktivnim i površinski aktivnim funkcionalnim grupama, što su pokazali Cooper i saradnici [109, 110] na primeru divinil-benzena (DVB), uz korišćenje sredstva za umrežavanje i inicijatora AIBN (65 °C, 310 bar, 12 h). Ovi polimeri su dobijeni u obliku uniformnih mikrosfera (i u odsustvu površinski aktivnih materija), ali su i pod optimalnim uslovima, pokazivali tendenciju aglomeracije i uvećanja distribucije veličine. Zbog ovoga je, u cilju dobijanja uniformnih čestica, bilo neophodno da se koriste fluorovani stabilizatori, što je opisano u sledećem delu ovog preglednog rada.

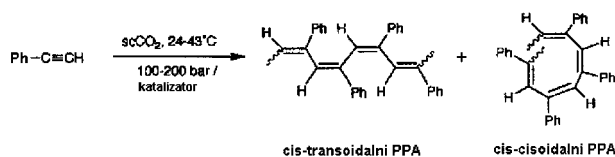
Dosta istraživanja je posvećeno taložnoj polimerizaciji u natkritičnom CO₂ preko mehanizma katjonske inicijacije. Kendal i saradnici su u svom preglednom radu detaljno opisali ove reakcije [93]. U ranijim ispitivanjima najveća pažnja je bila posvećena polimerizaciji formaldehida, izobutena i drugih supstituisanih alkena, zatim vinil etara i oksetana. Kao osnovna prednost ovih reakcija navodi se velika reaktivnost karbokatjona, što rezultuje povećanim brzinama reakcije polimerizacije [6].

Natkritični CO₂ može povoljno da utiče na efikasnost ovih reakcija zato što je relativno inertan prema katjonima, a pokazano je da se njegov molekul ne nalazi u makromolekulu (polimeru) za vreme i nakon završetka polimerizacije. S druge strane, zbog velike stišljivosti natkritičnog CO₂, svojstva rastvarača se mogu menjati promenom pritiska i na taj način uticati na poropagaciju katjonskih krajeva lanca.

Povećane brzine reakcije mogu dovesti i do neželjenih sporednih reakcija, kao što su prenos lanca ili terminacija, a to se do određene mere može sprečiti izvođenjem ovih reakcija na nižim temperaturama. Ovaj mehanizam se može iskoristiti i za dobijanje dobro definisanih polimera i blok polimera [111, 112].

Upotreba prelaznih metala za taložnu polimerizaciju je bila podstaknuta razvojem katalizatora na bazi prelaznih metala za homogene organske reakcije. Tako su kompleksi rutenijuma korišćeni za polimerizaciju norbornena u natkritičnom CO₂ uz metanol kao kosolvent [113] i polimerizaciju cis-ciklooktana [114-116].

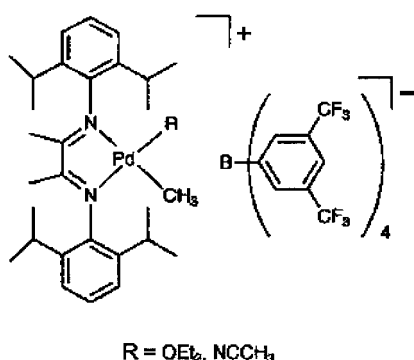
Leitner i saradnici su ispitivali sintezu polifenilacetilena (slika 17) koristeći nerastvorni rodijumov kompleks koji je rastvoren u reakcionoj smeši upotrebom perfluoro-alkil supstituisanog trifenilfosfin liganda [117].



Slika 17. Sinteza polifenilacetilena [6]

Figure 17. Synthesis of poly-phenyl acetylene [6]

Paladijum diimin kompleks (slika 18) korišćen je za polimerizaciju 1–heksena [118]. U okviru ovih ispitivanja određivane su i fazne ravnoteže etilen–propen kopolimera u čistom etilenu i u smeši etilena sa natkritičnim CO₂. Pokazano je da se natkritični CO₂ ponaša kao anti-solvent.



Slika 18. Paladijum diimin kompleks [6]

Figure 18. Palladium diimine complex [6]

Natkritični CO₂ je, kao medijum za reakciju i istovremeno reaktant, pokazao povoljna svojstva za sintezu alifatskih polikarbonata taložnom polimerizacijom.

Heterogeni katalizator na bazi cinka je korišćen za kopolimerizaciju propilen oksida [119] i 1,2–cikloheksena [120] sa CO₂. Zbog nerastvorne prirode kompleksa cinka efikasnost je bila relativno mala do srednja (od 3 do 370 g polimera/g Zn) [121].

Korišćenjem fluorovanog alkil kompleksa cinka, rastvornog u natkritičnom CO₂, efikasnost sinteze polikarbonata se može delimično povećati, što je pokazano kopolimerizacijom CO₂ i cikloheksena [122]. Uprkos rastvorljivosti katalizatora, raspodela molske mase kopolimera je još uvek bila široka ($M_w/M_n=2,4-27$).

Korišćenje fluorovanih porfirinskih kompleksa cinka i hroma je pokazalo da se kopolimerizacijom sa CO₂ mogu dobiti polikarbonati mnogo uže raspodele molskih masa (M_w/M_n manje od 1,4) [123, 124].

Mehanizam oksidativnog kuplovanja je, takođe, ispitivan u reakcijama taložne polimerizacije.

Tako je sintetizovan poli(2,6–dimetilfenilen oksid) koristeći kao oksidativno sredstvo molekul kiseonika i CuBr kao katalizator [125].

Polimer sa elektroprovodnim svojstvima, polipirol, sintetizovan je koristeći *in situ* sintezu pirola preko termičke dekarboksilacije 2–karboksipirola. Ispitivani su ok-

sidanti FeCl₃ i Fe(OCF₃SO₃)₃, a ovaj drugi je dao bolji prinos polipirola (do 87%) [126]. Zbog izrazite krstosti, nerastvorljivosti i tvrdoće, polipirol je veoma težak za obradu, pa je poželjno polipirol pomešati sa polimerom koji ima bolja mehanička svojstva. Ovo se može postići, pored blendinga, i *in situ* polimerizacijom poliuretanskih pena, tako što se ove pene, impregnirane sa oksidantom Fe(OCF₃SO₃)₃, izlože pari pirola [127].

Disperziona polimerizacija

Disperziona polimerizacija se na početku reakcije, zbog relativno dobre rastvorljivosti monomera u početnoj reakcionoj smeši, odvija u homogenoj fazi, ali kako je nagrađeni polimer nerastvoran u reakcionom medijumu, razdvajanje faza se dešava već u ranom stadijumu reakcije polimerizacije. Čestice dobijenog polimera stvaraju disperziju u reakcionoj smeši i, zbog svoje nestabilnosti, teže grupisanju i koagulaciji.

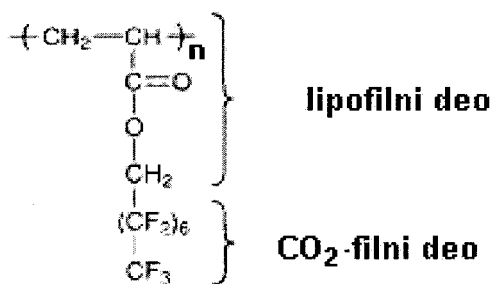
Dodatkom male količine odgovarajućeg stabilizatora dobija se stabilna disperzija, koja se obično naziva polimerna disperzija, koloidna disperzija ili lateks [6]. Mehanizam stabilizacije disperzije je sterne prirode, pri čemu film stabilizatora na granici polimera i rastvarača sternim efektom svojih funkcionalnih grupa sprečava koagulaciju čestica. Disperzionom polimerizacijom mogu se pod dobro kontrolisanim uslovima dobiti fine sferne čestice sa veličinama obično od 100 nm do 100 μm.

Sredstva za stabilizaciju polimernih disperzija koja se koriste za konvencionalne rastvarače, kao što su metakrilni polimeri, makromolekuli ili polarno organski molekuli su, ili nerastvorni u natkritičnom CO₂, ili nemaju stabilizacionu moć u ovom reakcionom medijumu. Usled ovoga, bilo je potrebno koristiti nove vrste stabilizatora, rastvornih u natkritičnom CO₂, pomoću kojih se mogu pripremiti polimerne disperzije i bez upotrebe konvencionalnih rastvarača.

DeSimone i saradnici su od 1994. ispitivali disperzionu polimerizaciju raznih jedinjenja po mehanizmu slobodnih radikala, koristeći poli–perfluorooktilmetil–akrilat (PFOA). Tako su ispitivane polimerizacije metil–metakrilata [128–130], vinil–acetata [131] i stirena [132]. Nadevano je da je PFOA veoma efektivan stabilizator za ovu vrstu polimerizacije, jer CO₂–filne fluoroalkil grupe na PFOA veoma doprinose sternoj stabilizaciji i sprečavaju flokulaciju. Kod svih ovih reakcija su dobijene čestice polimera sa veoma malom distribucijom veličine. Takođe, PFOA je korišćen za dobijanje poli(metilmetakrilat–ko–butilakrilat) disperzija za izradu premaza [133]. Na slici 19 prikazana je struktura PFOA sa lipofilnim i CO₂–filnim delovima.

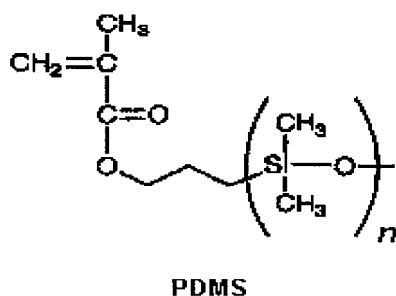
Na osnovu rezultata pomenutih ispitivanja sintetisani su i ispitivani mnogi drugi stabilizatori na bazi fluorovanih polimera.

Sredstva za stabilizaciju na bazi silicijuma mogu biti posebno interesantna zato što su, pored dobre rastvorljivosti u natkritičnom CO₂, znatno jeftinija od fluoro-



Slika 19. Struktura PFOA
Figure Structure of PFOA

vanih polimera. Do sada je najviše ispitivana polimerizacija metil-metakrilata sa inicijatorom AIBN i stabilizatorom poli(dimetilsiloksan) (PDMS, slika 20) [134–138]. Pri nekim ispitivanjima je primećeno da se pri odsustvu mešanja u autoklavu dobijaju bolji prinosi i molske mase [138]. Ovo je objašnjeno reakcijom slobodnih radikala i zida reaktora (metala), usled čega dolazi do prekidanja lančane reakcije. U odsustvu mešanja reakcione smeše, po zidovima reaktora se formira film polimera koji sprečava da dođe do reakcije slobodnih radikala i metala, tako da se reakcija nesmetano odvija.

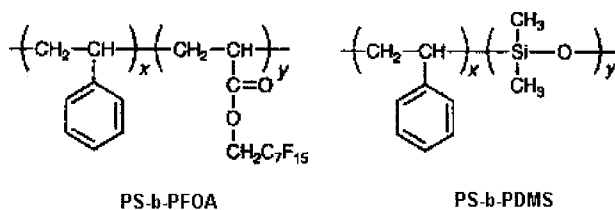


Slika 20. Strukturna formula PDMS
Figure 20. Structural formula of PDMS

Stabilizatori za disperzionu polimerizaciju se mogu sintetisati kao di-blok polimeri koji se sastoje od CO₂-filnog i lipofilnog bloka, koji se vezuje za rastući polimerni lanac. Kao CO₂-filni blok koriste se PFOA [139], poli-fluorovanimetakrilat (PFMA) [140] ili PDMS [141]. Za lipofilne blokove najčešće se koriste polistiren (PS) [139] i polimetilmetakrilat (PMMA) [140].

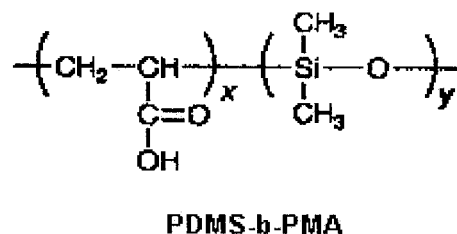
Di-blok stabilizatori PS-b-PFOA i PS-b-PDMS (slika 21) su se pokazali kao efikasni stabilizatori za polimerizaciju stirena [139] po mehanizmu slobodnih radikala i polimerizaciju 2,6-dimetil-fenola preko oksidativnog kupovanja [125].

PMMA-b-PFMA stabilizatori su pokazali slične rezultate kod polimerizacije metil-metakrilata [140] i dobijanje sfernih čestica (400 nm) jako umreženih smola polimerizacijom divinil-benzena [110]. Polivinil acetatni blok polimer, PVAc-b-PFOA, pokazao se kao dobar stabilizator za polimerizaciju vinil acetata i sintezu kopolimera vinil acetata i etilena [131].



Slika 21. Struktura di-blok polimera PS-b-PFOA i PS-b-PDMS
Figure 21. Structure of PS-b-PFOA and PS-b-PDMS di-block polymers

Posebno interesantan di-blok stabilizator je PDMS-b-PMA (PMA=polimetakrilna kiselina), zbog svoje dvostruke prirode. Naime, ovaj stabilizator je efektivan i u vodi i u natkritičnom CO₂, tako da se pomoću njega mogu dobiti vodene disperzije praškastog PMMA. Njegova struktura je prikazana na slici 22.



Slika 22. Struktura diblok polimera PDMS-b-PMA
Figure 22. Structure of PDMS-b-PMA diblock polymer

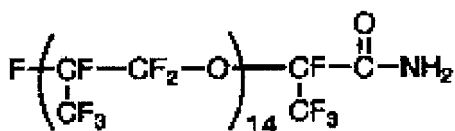
Hidrofilne/amfifilne blok-kopolimer stabilizatore na bazi šećera sintetizovali su i ispitivali za disperzionu polimerizaciju Ye i DeSimone [142]. Kopolimeri su bili dihidroperfluorooktil-metakrilat (PFOMA), poli(3-O-metakriloil-D-glikopiranoza) (MAGlc) i poli(3-O-metakriloil-2,2:5,6-di-o-izopropiliden-D-glikofuranoza) (MAIp-Glc). Sintetizovani su blok kopolimeri sa slučajnim rasporedom poli(FOMA-r-MAIpGlc) i poli(FOMA-r-MAIp-Glc), koji su ispitivani za disperzionu polimerizaciju 2-hidroksietil-metakrilata. Polimerizacija je uspešno izvedena, a dobijene su sferne čestice submikronske veličine.

Emulziona i suspenziona polimerizacija

Za emulzionu i suspenzionu polimerizaciju u natkritičnom CO₂, pri kojima su monomeri veoma slabo rastvorni u kontinualnoj fazi, za sada ima veoma malo primera, jer su monomeri uglavnom dobro rastvorni u ovom reakcionom medijumu. Posebno interesantni bi mogli biti sistemi inverzione emulziona i suspenziona polimerizacije (mikroemulzije vode i CO₂).

Beckman i Adamski su ispitivali "voda-u-ulju" ili inverznu emulzionu polimerizaciju akrilamida u natkritičnom CO₂ [143]. Kao stabilizator lateksa korišćena je površinski aktivna materija na bazi perfluoroetra sa amidnom funkcionalnom grupom (slika 23).

Quadir i saradnici su ispitivali emulzionu polimerizaciju metil-metakrilata u hibridnim CO₂/voda smešama



Slika 23. Perfluoroetarska površinski aktivna materija–stabilizator lateksa

Figure 23. Perfluoroether active surface compounds – agent for latex stabilization

[144]. Kod ovih sistema emulzija je formirana u vodenoj fazi, a ne u CO₂ fazi.

Pishko i Hile su ispitivali sintezu emulzionom polimerizacijom na 70 °C i 200 bar biorazgradivog kopolimera poli–(laktid–ko–glikolid) [145]. Površinski aktivna materija za ovu polimerizaciju sintetizovana je fotopolimerizacijom 1,1–dihidroperfluorooktil–akrilata (FOA). Katalizator za otvaranje prstena bio je Sn–oktoat. Utvrđeno je da je konverzija laktida manja od konverzije glikolida za oko 30 % i da se smanjenjem temperature na 35 °C znatno smanjuje konverzija glikolida (sa 97% na 26 %), dok je konverzija laktida beznačajna, pa u polimeru praktično nema molekula laktida. Bez poli–FOA dobijaju se do 10 puta manje molske mase polimera (3500 g/mol u odnosu na 30000 g/mol).

Sinteza poroznih polimera

Pri konvencionalnim procesima za dobijanje raznih poroznih polimera (pena, makroporoznih monolita i sl.) koriste se velike količine porogeničnih organskih rastvarača, koji često zaostaju u porama polimerne matrice. Upotrebom natkritičnog CO₂ kao porogeničnog rastvarača mogu se izbeći ovi problemi, a njegova lako podešiva svojstva omogućuju da se dobijaju materijali sa vema fino definisanom morfologijom.

Sinteza mikroporoznih poliuretanskih pena je vema značajan segment ovih istraživanja. Tako su Perks i Beckman dobili umrežene poliuretanske pene polimerizacijom u natkritičnom CO₂ raznih vrsta diizocijanata sa polioliima propilen–oksida i etilen–oksida [146]. Reakcioni uslovi i koncentracija monomera uslovljavaju da li će doći do razdvajanja faza na fazu bogatu polimerom i fazu bogatu sa CO₂, od koje nakon uklanjanja CO₂ nastaju pore. Na ovaj način moguće je, podešavanjem reakcionih uslova dobiti mikroćelijske pene sa srednjim prečnikom ćelija 30–180 μm i gustinom broja ćelija do 1,2·10⁷ po cm³. Pri uklanjanju CO₂ smanjenjem pritiska dolazi do ekspanzije CO₂ i do određenog rasta ćelija, koja je u zavisnosti od temperature plastizacije polimera (T_p). Materijali sa većom T_p sprečavaju preteranu ekspanziju CO₂ i imaju najmanje srednje veličine ćelija.

Umreženi makroporozni monolitni polimeri su potencijalno interesantni materijali za procese separacije koji mogu uspešno da zamene slojeve pakovanih granulata. Ovi materijali se dobijaju tako što se reaktor–kalup napuni sa monomerom za umrežavanje, funkcionalnim monomerima, inicijatorom i porogeničnim rastvaračem, i

ova smeša se polimerizuje, termički ili fotohemijski, a dobijeni monolit ima oblik kalupa. Pažljivim odabirom reaktanata i rastvarača moguće je dobiti veoma fino definisane strukture. Kao što je već pomenuto, pri ovim procesima se koriste velike količine rastvarača (odnos rastvarač/monomer je oko 1:1) i najčešće se teško uklanja iz strukture polimera.

Natkritični CO₂ može biti odlična zamena za konvencionalne rastvarače, što su pokazali Holmes i Cooper sintezom makroporoznih monolita [147, 148] kopolimerizacijom po mehanizmu slobodnih radikala monomera za umrežavanje (trimetilol–propan–trimetakrilat ili etilen–glikol–dimetakrilat) i polarnog funkcionalnog monomera (metakrilna kiselina). Pošto su pomenuti monomeri za umrežavanje dosta stabilne strukture i visoko umreženi, rast pora nije moguć ekspanzijom gasa tako da dobijeni monolit nema mikroćelijsku strukturu nego se više sastoji od međupovezanih kanala između čestica polimera. Ovo pokazuje da je ova metoda slična sol–gel polimerizaciji. Veće koncentracije monomera utiču da se dobijaju manje pore. Pod određenim uslovima dobijaju se uske raspodele prečnika pora (kanala), a njihova veličina se može podešavati i menjanjem pritiska natkritičnog CO₂. Tako su dobijeni srednji prečnici pora 20–8000 nm i specifične površine (BET) 5–330 m²/g.

Aerogelovi se takođe mogu dobiti direktnom sol–gel polimerizacijom alkoksilana u natkritičnom CO₂. Uobičajeni metod za dobijanje ovih gelova se sastoji u polimerizaciji u natkritičnom alkoholu i njihovo sušenje u natkritičnom CO₂, čime se izbegava sušenje na višim temperaturama i narušavanje strukture dobijenog gela. Pored ovoga koriste se i velike količine vode.

Loy i saradnici [149] su uprostili ovaj proces tako što su izvršili direktnu polimerizaciju alkoksilana u natkritičnom CO₂.

Zbog slabe rastvorljivosti vode u natkritičnom CO₂, ispitivan je i novi proces, koji se odvija bez prisustva vode [150]. Tako su polimerizovani alkoksilani: tetrametoksiosilan (TMOS) i 1,4–bis(trietoksisilil)benzen (BESP) u prisustvu 13–36 m/m % mravlje kiseline. Gelovi dobijeni od TMOS su imali specifičnu površinu 260–310 m²/g i srednje prečnike pora 3,1–9,4 nm, a gelovi od BESP specifičnu površinu 471–586 m²/g i srednje prečnike pora 2,4–5,5 nm.

Kondenzaciona polimerizacija

Reakcije kondenzacione polimerizacije se u industrijskim uslovima u velikom broju slučajeva odvijaju u "stopljenom" fazi, bez upotrebe organskih rastvarača. Kod ovih sistema reakcija se odvija preko uklanjanja manjih molekula kondenzovane materije (voda, metanol, fenol i sl.) u vakuumu, što značajno povećava investicione i operativne troškove za njihovu realizaciju. Osim toga, usled velike molske mase i viskoziteta dobijenih polikondenzatnih polimera, reakcionu smešu, tj. "istopljenu" fa-

zu polimera, monomera i kondenzata, veoma je teško mešati i obrađivati.

Upotrebom natkritičnog CO₂ mogu se gore navedeni problemi otkloniti na taj način što se viskozitet polimerizacije smeše značajno smanjuje zbog efekta bubrenja i plastizacije polimera u natkritičnom CO₂, a time olakšava mešanje. Sa druge strane, natkritičnom ekstrakcijom je istovremeno moguće odstraniti dobijene kondenzate na efikasan način, što je alternativni metod za dobijanje čistih polikondenzatnih polimera.

Sintezu polikarbonata ovim procesom (na 180–250°C, i pod 207–241 bar) ispitivali su Odell i Hamer [151]. Polikarbonati su dobijeni transesterifikacijom difenil-karbonata sa različitim bisfenolima u "istopljenoj" fazi. Ekstrakcija kondenzata (fenol) je optimizovana podešavanjem temperature i pritiska u cilju što manjeg uklanjanja polaznog monomera, difenil-karbonata. Kao katalizatori su korišćena organometalna jedinjenja Ti, Sn i B.

Ovu reakciju je ispitivao i DeSimone pri čemu je sintetizovao u natkritičnom CO₂ polikarbonat od bisfenola A i difenil-karbonata [152]. Dobijeni su polikarbonati sa molskim masama do 1,3·10⁴ g/mol, a povoljan uticaj natkritičnog CO₂, zbog plastizacije i rastvaranja kondenzata, dokazan je kontrolnim eksperimentima sa argonom, kada su dobijeni polikarbonati manje molske mase.

Ovaj proces je korišćen i za sintezu poli-etilen-tereftalata (PET) [153] i najlona-6,6 [154].

Sinteza polimernih kompozitnih smeša

Postupak sinteze smeša polimera je veoma sličan već opisanom postupku dobijanja polipirolnih kompozitnih materijala, samo što se u ovom slučaju u polimerni supstrat impregniraju, uz pomoć natkritičnog CO₂, i inicijator i monomer (kod polipirolnih kompozita se na polimerni supstrat impregnira samo inicijator) [6]. Polimerizacija se zatim inicira termički i formira smeša polimera, bilo u prisustvu ili nakon odstranjivanja natkritičnog CO₂ [6].

Ispitivanje polimerizacije stirena u raznim polimernim supstratima ispitivali su Watkins i McCarthy [155, 156]. Analizom dobijenih kompozita utvrđeno je da se polistiren nalazi u obliku posebne faze u razdvojenim oblastima duž celog polimernog supstrata.

Takođe, sličnim mehanizmom sintetisani su kompoziti polistiren/polietilena [157], polivinil-hlorida/polimetakrilne kiseline [158] i poli-tetrafluoroetilen-ko-heksafluoropropen/polistirena [159].

ZAKLJUČAK

Prethodno navedeni primeri samo su deo velikog broja istraživanja u oblasti hemijske sinteze pri kojima je analiziran uticaj natkritičnog CO₂ na efikasnost različitih hemijskih reakcija. Ova istraživanja imaju veliki značaj, ne samo zbog znatnog poboljšanja efikasnosti hemijske

sinteze, nego i, što je možda još značajnije, velikog smanjenja ili, čak, potpunog odsustva negativnog uticaja realizovanih procesa na životnu sredinu.

Neotrovnost, relativna hemijska inertnost i "blagi" natkritični uslovi CO₂, značajna su povoljna (poželjna) svojstva natkritičnog fluida, što je opredelilo mnoge istraživače da ovaj fluid bude posebno zastupljen u razvoju procesa koji se danas često svrstavaju u procese "čiste" ili "zelene" hemije. Pored prilagođavanja već poznatih reakcionih sistema natkritičnim uslovima, čime se može postići mnogo veća brzina prenosa mase, brzina hemijske reakcije i selektivnost prema željenim produktima, od posebne važnosti su sinteze nekih novih jedinjenja i materijala koje je nemoguće realizovati u reakcionim uslovima sa uobičajenim agregatnim stanjima.

Od navedenih sinteza, kao najatraktivnije i ubrzo komercijalno primenjene, su reakcije hidrogenovanja u cilju dobijanja finih hemikalija i fluoropolimera [160]. Pri sintezi farmaceutskih proizvoda može se, takođe, očekivati da će natkritični CO₂, pored svoje već široke primene kao ekstrakcionog i sredstva za sušenje, imati sve veću ulogu i kao reakcioni medijum za homogeno-organometalno katalizovane i enantioselektivne reakcije.

REFERENCE

- [1] Anastas, P.T., Warner, J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press (1998) ISBN 0-19
- [2] Leitner, W., *Science* **284** (1999), 1780–1781
- [3] Skala, D., Kesić, J., *Hem. Ind.* **54** (2000), 197–208
- [4] Perrut, M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000), 4531–4535
- [5] Darr, J.A., Poliakoff, M., *Chem. Rev.* **99** (1999), 495
- [6] Cooper, A.I., *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 207–234
- [7] Teja, A.S., Eckert, C.A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4441–4444
- [8] Jessop, P.G., Ikariya, T., Noyori, R., *Science* **269** (1995), 1065–1069
- [9] Canelas, D.A., Burke, A.L.C., DeSimone, J.M., *Plast. Engin.* **53** (1997) 37–40
- [10] Wai, C.M., Ji, M., Chen, X., *J. Chem. Ed.* **75** (1998), 1641–1645
- [11] Laintz, K., Wai, C., Yonker, C.R., Smith, R., *J. Supercrit. Fluids* **4** (1991), 194
- [12] Hitzler, M.G., Poliakoff, M., *Chem. Commun.* (1997) 1667–1668
- [13] Poliakoff, M., Howdle, S., *Chem. Br.* **1995** (1995) 118
- [14] Jobling, M., Howdle, S.M., Healy, M.A., Poliakoff, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1999) 1287
- [15] Banister, J.A., Cooper, A.I., Howdle, S.M., Jobling, M., Poliakoff, M., *Organometallics* **15** (1996) 1804–1812
- [16] Jobling, M., Howdle, S.M., Poliakoff, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 1762
- [17] Graf, E., Leitner, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992), 623
- [18] Jessop, P.G., Ikariya, T., Noyori, R., *Nature* **368** (1994) 231
- [19] Jessop, P.G., Hsiao, Y., Ikariya, T., Noyori, R., *Chem. Commun.* **1995** (1995) 707

- [20] Jessop, P.G., Hsiao, Y., Ikariya, T., Noyori, R., *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1995) 8851
- [21] Rathke, J.W., Klinger, R.J., Krause, T.R., *Organometallics* **10** (1991) 1350, *Organometallics*, **11** (1992) 585
- [22] Guo, Y., Agkerman, A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 4581-4585
- [23] Koch, D., Leitner, W., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 13398-13404
- [24] Palo, D.R., Erkey, C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 2163-2165
- [25] Palo, D.R., Erkey, C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 3786-3792
- [26] Jacobson, G.B., Lee, C.T.Jr., Johnston, K.P., *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 11902-11903
- [27] Reetz, J.W., Konen, W., Strack, T., *Chimia* **47** (1993) 493
- [28] Inoue, Y., Itoh, Y., Kazama, H., Hashimoto, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 3329
- [29] Kramer, G.M., Leder, F., (1975) U.S. Patent 3 880 945
- [30] Birnbaum, E.R., Le Lacheur, R.M., Horton, A.C., Tumas, W., *J. Mol. Catal. A:Chemical* **139** (1999) 11-24
- [31] Noyori, R., *Science* **248** (1990) 1194
- [32] Burk, M.J., Feng, S., Gross, M.F., Tumas, W., *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 8277
- [33] Kainz, S., Brinkmann, A., Leitner, W., *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 6421-6429
- [34] Wang, S., Kienzle, F., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4487-4490
- [35] Wang, S.N., Bonrath, W., Pauling, H., Kienzle, F., *J. Supercrit. Fluids* **17** (2000) 135
- [36] Devetta, L., Giovanzana, A., Canu, P., Bertuco, A., Minder, B.J., *Catalysis Today* **48** (1999) 337-345
- [37] Bhanage, B.M., Ikushima, Y., Shirai, M., Arai, M., *Catal. Lett.* **62** (1999) 175-177
- [38] Arunatajatesan, V., Subramaniam, B., Hutchenson, K.W., Herkes, F.E., *Chem. Eng. Sc.* **56** (2001) 1363-1369
- [39] McClain, J., *Chem. Eng.* **107**, **2** (2000) 21
- [40] Krocher, O., Koppel, R.A., Baiker, A., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **140** (1999) 185-193
- [41] Schmid, L., Krocher, O., Koppel, R.A., Baiker, A., *Micropor. Mesopor. Mater.* **35-36** (2000) 181-193
- [42] Clark, M.C., Subramaniam, B., *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 1243-1250
- [43] Hitzler, M.G., Smail, F.R., Ross, S.K., Poliakov, M., *Chem. Commun.* **1998** (1998) 359-360
- [44] *Chem. Eng.* **105**, **11** (1998) 32
- [45] Vieville, C., Yoo, J.W., Pelet, S., Mouloungui, Z., *Catal. Lett.* **56** (1998) 245-247
- [46] Kerler, B., Martin, A., *Catal. Today* **61** (2000) 9-17
- [47] Dillow, A., Yun, S.L., Suleiman, D., Boatright, D.L., Liotta, C.L., Eckert, C.A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 1801
- [48] Hayatt, J.A., *J. Org. Chem.* **49** (1984) 5097
- [49] Paulitis, M.E., Alexander, G.C., *Pure. Appl. Chem.*, **56** (1987) 61
- [50] Kim, S., Johnston, K.P., *Chem. Eng. Commun.* **63** (1988) 49
- [51] Ikushima, Y., Saito, N., Arai, M., *J. Phys. Chem* **96** (1992) 2293
- [52] Lin, B., Agkerman, A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 4525-4530
- [53] Thompson, R.L., Glaser, R., Bush, D., Liotta, C.L., Eckert, A.C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 4220
- [54] Weinstein, R.D., Renslo, A.R., Danheiser, R.L., *J. Phys. Chem.* **103** (1999) 2878-2887
- [55] Suppes, G.J., Occhiogrosso, R.N., McHugh, M.A., *Ind Eng. Chem. Res.* **28** (1989) 1152
- [56] Hrnjez, B.J., Mehta, A.J., Fox, M.A., Johnston, K.P., *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1989) 2662
- [57] O'Shea, K.E., Combes, J.R., Fox, M.A., Johnston, K.P., *Photoc Photobiol.* **54** (1991) 571
- [58] Tanko, J.M., Blackert, J.F., *Science* **263** (1994) 203-205
- [59] Zhou, L., Erkey, C., Agkerman, A., *J. AIChE* **41** (1995) 2122-2130
- [60] Kruse, A., Schmieder, H., *Environ. Progress* **17** (1998) 234-239
- [61] Laintz, K.E., Wai, C.M., Zonker, C.R., Smith, R.D., *Anal. Chem.* **64** (1992) 2875
- [62] Lin, Y., Smart, N.G., Wai, C.M., *Trends Anal. Chem.* **14** (1995) 123
- [63] Lin, Y., Smart, N.G., Wai, C.M., *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 2706
- [64] Tadros, M.E., Adkins, C.L.J., Russick, E.M., Youngman, M.P., *J. Supercrit. Fluids* **9** (1996) 172
- [65] Bocquet, J.B., Chhor, K., Pommier, C., *Recents Prog. Genie Procetes* **7** (1993) 133
- [66] Chhor, K., Bocquet, J.F., Pommier, C., *Mater. Chem. Phys.* **40** (1995) 63
- [67] Hunt, F., Babaraj, E.G., Froes, F.H., Wai, C.M., *Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Particulate Materials and Processes*, Froes, F.H., Hebeisen, J., Eds., Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ, 1997, p. 477
- [68] Ji, M., Chen, X., Wai, C.M., Fulton, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 2631-2632
- [69] Warwick, B., Dehgani, F., Foster, N.R., Bittin, J.R., Regtop, H.L., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4571-4579
- [70] Watkins, J.J., McCarthy, T.J., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1992-1996
- [71] Cooper, A.I., Howdle, S.M., Hughes, C., Jobling, M., Kazarian, S.G., Poliakov, M., Sheperd, L.A., Johnston, K.P., *Analyst* **118** (1993) 1111
- [72] Howdle, S.M., Ramsay, J.M., Cooper, A.I., *J. Polym. Sci.* **32** (1994) 541-549
- [73] Darr, J.A., Poliakov, M., Li, W.-S., Blake, A.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2869
- [74] Watkins, J.J., Blackburn, J.M., McCarthy, T.J., *Chem. Mater.* **11** (1999) 213
- [75] Said-Galiyev, E., Nikitin, L., Vinokur, R., Gallyamov, M., Kurykin, M., Petrova, O., Lokshin, B., Volkov, I., Khokhlov, A., Schaumburg, K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4891-4896
- [76] Shin, Y., Zemanian, T.S., Fryxel, G.E., Wang, L.-Q., Liu, J., *Microp. Mesop. Mater.* **37** (2000) 49-56
- [77] Randolph, T.W., Blanch, H.W., Prausnitz, J.M., Wilke, C.R., *Biotechnol. Lett.* **7** (1985) 325
- [78] Hammond, D.A., Karel, M., Klibanov, A.M., *Appl. Biochem. Biotechnol.* **11** (1985) 393
- [79] Nakamura, K., Yano, T., *Japanski patent* 6121098 (1986)
- [80] Ikushima, Y., Saito, N., Yokoyama, T., Hatekada, K., Ito, S., Aria, M., Blanch, H.W., *Chem. Lett.* (1993) 109
- [81] Marty, A., Chulalaksananukul, W., Wilemor, R.M., Condor, J.S., *Biotechnol. Bioeng.* **39** (1992) 273
- [82] Dumont, M., Barth, D., Corbier, C., Brulant, G., Perrut, M., *Biotechnol. Bioeng.* **39** (1992) 329

- [83] Rantakyla, M., Aaltonen, O., *Biotechnol. Lett.* **18** (1996) 1089-1094
- [84] Rantakyla, M., Aaltonen, O., *Biotechnol. Lett.* **16** (1994) 825-830
- [85] Knez, Ž., Habulin, M., Krmelj, V., *J. Supercrit. Fluids* **14** (1998) 17-29
- [86] Rezaei, K., Temelli, F., *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **77** (2000) 903-909
- [87] Oliveira, J.V., Oliveira, D., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4450-4454
- [88] Al-Duri, B., Goddard, R., Bosley, J., *J. Molec. Catal., B: Enzymatic* **11** (2001) 825-834
- [89] Shaffer, K.A., DeSimone, J.M., *Trends. Polym. Sci.* **3** (1995) 146
- [90] Cooper, A.I., DeSimone, J.M., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1** (1996) 761
- [91] Canelas, D.A., Burke, L.C., DeSimone, J.M., *Plastics Eng.* **53** (1997) 37
- [92] Canelas, D.A., DeSimone, J.M., *Adv. Polym. Sci.* **133** (1997) 103
- [93] Kendall, J.L., Canelas, D.A., Young, J.L., DeSimone, J.M. **99** (1999) 543
- [94] DeSimone, J.M., Guan, Z., Elsbernd, C.S., *Science* **257** (1992) 954
- [95] Guan, Z., Elsbernd, C.S., DeSimone, J.M., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.)* **34** (1992) 329
- [96] Shaw, M., Ryan, J., Erkey, C., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **214** (1997) 243
- [97] Kapellen, K.K., Mistele, C.D., DeSimone, J.M., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.)* **74** (1996) 256
- [98] Guan, Z., Combes, J.R., Elsbernd, C.S., DeSimone, J.M., *Plym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **34** (1993) 329
- [99] Combes, J.R., Guan, Z., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **27** (1994) 8
- [100] Beuermann, S., Buback, M., Isemer, C., Wahl, A., *Macrom. Rapid Commun.* **20** (1999) 26
- [101] Clark, M.R., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **28** (1995) 3002
- [102] Romack, T.J., Maury, E.E., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **28** (1995) 912
- [103] Xu, Q., Han, B., Yan, H., *Proc. 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials, Nottingham, 1999*, p.337
- [104] Hu, H.Q., Chen, M.C., Li, J., Cong, G.M., *Acta Polym. Sinica* (1998) 740
- [105] Mang, S.A., Dokolas, P., Holmes, A.B., *Org. Lett.* **1** (1999) 125
- [106] Romack, T.J., Kipp, B.E., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **28** (1995) 8432
- [107] Romack, T.J., DeSimone, J.M., Treat, T.A., *Macromolecules* **28** (1995) 8429
- [108] Charpetier, P.A., DeSimone, J.M., Roberts, G.W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4588-4596
- [109] Cooper, A.I., Hems, W.P., Holmes, A.B., *Macromol. Rapid Commun.* **19** (1998) 353
- [110] Cooper, A.I., Hems, W.P., Holmes, A.B., *Macromolecules* **32** (1999) 2156
- [111] Higashimura, T., Sawamoto, M., *Makromol. Chem., Macromol. Chem. Phys.* 1985, 1
- [112] Shaffer, T.D., *ACS Symp. Ser.* **665** (1997) 1
- [113] Mistele, C.D., Thorp, H.H., DeSimone, J.M., *J. Macromol. Sci. Appl. Chem.* **A33** (1996) 953
- [114] Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9858
- [115] Schwab, P., France, M.B., Ziller, J.W., Grubbs, R.H., *Agew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2039
- [116] Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, J., *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 100
- [117] Hori, H., Six, C., Leitner, W., *Macromolecules* **32** (1992) 3178
- [118] de Vries, T.J., Vorstman, M.A.G., Keurentjes, J.T.F., *Proc. 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials, Nottingham (1999)* p. 71
- [119] Darensbourg, D.J., Stafford, N.W., Katsurao, T., *J. Mol. Catal. A, Chem.* **104** (1995) L1
- [120] Darensbourg, D.J., Holtcamp, M.W., *Macromolecules* **28** (1995) 7577
- [121] Darensbourg, D.J., Holtcamp, M.W., *Coord. Chem. Rev.* **153** (1996) 155
- [122] Super, M., Berluce, E., Costello, C., Beckman, E., *Macromolecules* **30** (1997) 368
- [123] Asano, S., Aida, T., Inoue, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1148
- [124] Cheng, M., Lobkovsky, E.B., Coates, G.W., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 11018
- [125] Kappellen, K.K., Mistele, C.D., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **29** (1996) 495
- [126] Kerton, F.M., Lawless, G.A., Armes, S.P., *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 1965
- [127] Fu, Y., Palo, D.R., Erkey, C., Weiss, R.A., *Macromolecules* **30** (1997) 7611
- [128] DeSimone, J.M., Maury, E.E., Menciloglu, Y.Z., McClain, J.B., Romack, T.J., Combes, J.R., *Science* **265** (1994) 356
- [129] Hsiao, Y.-L., Maury, E.E., DeSimone, J.M., Mawson, S., Johnston, K.P., *Macromolecules* **28** (1995) 8159
- [130] Hsiao, Y.-L., DeSimone, J.M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **35** (1997) 2009
- [131] Canelas, D.A., Betts, D.E., DeSimone, J.M., Yates, M.Y., Johnston, K.P., *Macromolecules* **31** (1998) 6794
- [132] Shiho, H., DeSimone, J.M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 2429
- [133] Wang, D., DeSimone, J.M., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng.)* **80** (1999) 526
- [134] Shaffer, K.A., Jones, T.A., Canelas, D.A., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **29** (1996) 2704
- [135] O'Neil, M.L., Yates, M.Z., Johnston, K.P., Smith, C.D., Wilkinson, S.P., *Macromolecules* **31** (1998) 2838
- [136] O'Neil, M.L., Yates, M.Z., Johnston, K.P., Smith, C.D., Wilkinson, S.P., *Macromolecules* **31** (1998) 2848
- [137] Hay, J.N., Winder, R.J., Giles, M.R., Howdle, S.M., *Proc. 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials, Nottingham (1999)* p. 121
- [138] Christian, P., Giles, M.R., Howdle, S.M., Major, R.C., Hay, J.N., *Polymer* **41** (2000) 1251
- [139] Canelas, D.A., Betts, D.E., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **29** (1996) 2818
- [140] Hems, W.P., Yong, T.-M., van Nunen, J.L.M., Cooper, A.I., Holmes, A.B., Griffin, D.A., *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1403
- [141] Canelas, D.A., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **30** (1997) 5673
- [142] Ye, W., DeSimone, J.M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4564-4566
- [143] Adamsky, F.A., Beckman, E.J., *Macromolecules* **27** (1994) 312
- [144] Quadir, M.A., Snook, R., Gilbert, R.G., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **30** (1997) 6015

- [145] Pishko, M.V., Hile, D.D., AIChE Annual Meeting, Materials Processing with Supercritical Fluids, 117e (2000)
- [146] Parks, K.L., Beckman, E.J., Polym. Eng. Sci. **36** (1996) 2404, 2417
- [147] Cooper, A.I., Holmes, A.B., Adv. Mater. **11** (1999) 1270
- [148] Cooper, A.I., Wood, C.D., Holmes, A.B., Ind. Eng. Chem. Res. **39** (2000) 4741-4744
- [149] Loy, D.A., Russick, E.M., Yamanaka, S.A., Baugher, B.M., Shea, K.J., Chem. Mater. **9** (1997) 2264
- [150] Sharp, K.G., J. Sol-Gel Sci. Technol. **2** (1994) 35
- [151] Odell, P.G., Hamer, G.K., Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **38** (1997) 470
- [152] Gross, S.M., Flowers, D., Roberts, G., Kiserow, D.J., DeSimone, J.M., Macromolecules **32** (1999) 3167
- [153] Burke, A.L.C., Maier, G., DeSimone, J.M., Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. **211** (1996) 152
- [154] Givens, R.D., Jikei, M., DeSimone, J.M., Polym. Prepr. **38** (1997) 468
- [155] Watkins, J.J., McCarthy, T.J., Macromolecules **27** (1994) 4845
- [156] Watkins, J.J., McCarthy, T.J., Macromolecules **28** (1995) 4067
- [157] Kung, E., Lesser, A.J., McCarthy, T.J. Macromolecules **31** (1997) 4160
- [158] Muth, O., Hirth, T., Vogel, H., Proc. 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials, Nottingham (1999) p. 127
- [159] Arora, K.A., Lesser, A.J., McCarthy, T.J. Macromolecules **32** (1999) 2562
- [160] Chem. Eng. 107, **2** (2000) 72

SUMMARY

CHEMICAL REACTION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

(Review paper)

Miroslav Santrač¹, Dejan U. Skala²

¹NIS-Oil Refinery Pančevo, Pančevo, ²Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Pronounced demands regarding ecology in the last decades of the XX century initiated many research efforts to determine and find applications for so called "pure" fluids and "pure technologies" which have only small or negligible impact on the environment. Among many activities, special interest was paid in the past to chemical synthesis, where the usage of specific and non-toxic organic solvents has been postulated as the main goal. Such activity also known and analyzed in "green chemistry", may be formulated as the "application of group of principles, which can avoid and diminish the production and/or usage of pollutants in different areas: research, industrial production and the final consumption of different chemical products".

Many examples of chemical synthesis which have been analysed by many researchers have been presented in this paper with the goal of indicating the influence of CO₂ on the chemical reaction and to underling the positive effect of CO₂ on the problem of the local and global environment.

Non-toxicity and relatively neutral behaviour, as well as the moderate critical conditions of CO₂, were the main advantages why many researches focused their interest on the investigation of chemical reaction in the presence of CO₂. The performed investigations were not only oriented to the adoption of some well known reacting system to the conditions of supercritical CO₂ with the goal of improving the mass transfer, the rate of chemical reaction and selectivity toward the desired products, but more to producing new compounds and materials which are not synthetizable under the usually applied reaction conditions.

Among many examples cited in this paper, the continuous hydrogenation process for fine chemical synthesis seems to be the most important and promising, and may soon be realized in industry, as well as in polymerization processes and fluoropolymer production. Furthermore, it might be expected that for some syntheses of pharmaceutical compounds, the usage of supercritical carbon dioxide will not be focused only on extraction or the drying processes, but more as a reaction medium for homogeneous enantioselective reactions catalyzed by organometallic compounds.

Key words: Supercritical fluid • Chemical reactions • Green chemistry •

Ključne reči: Natkritični fluid • Hemijske reakcije • Zelena hemija •

Gustina (g/cm³)

Pritisak (bar)