



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET  
Kemijski odsjek

# PHASE TRANSFER CATALYSIS

**M. Małozza, M. Fedoryński, *Catalysis Reviews* 45:3-4 (2003) 321-367.**

Ines Bašić

**Kemijski seminar 1**

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija  
Zagreb, 2021. godina.

# 1. UVOD

# 2. KATALIZA U UVJETIMA FAZNOG PRIJENOSA

- Mehanizam PTC
- Primjena
- Uloga međufaznih i prijelaznih procesa

# 3. ZAKLJUČAK

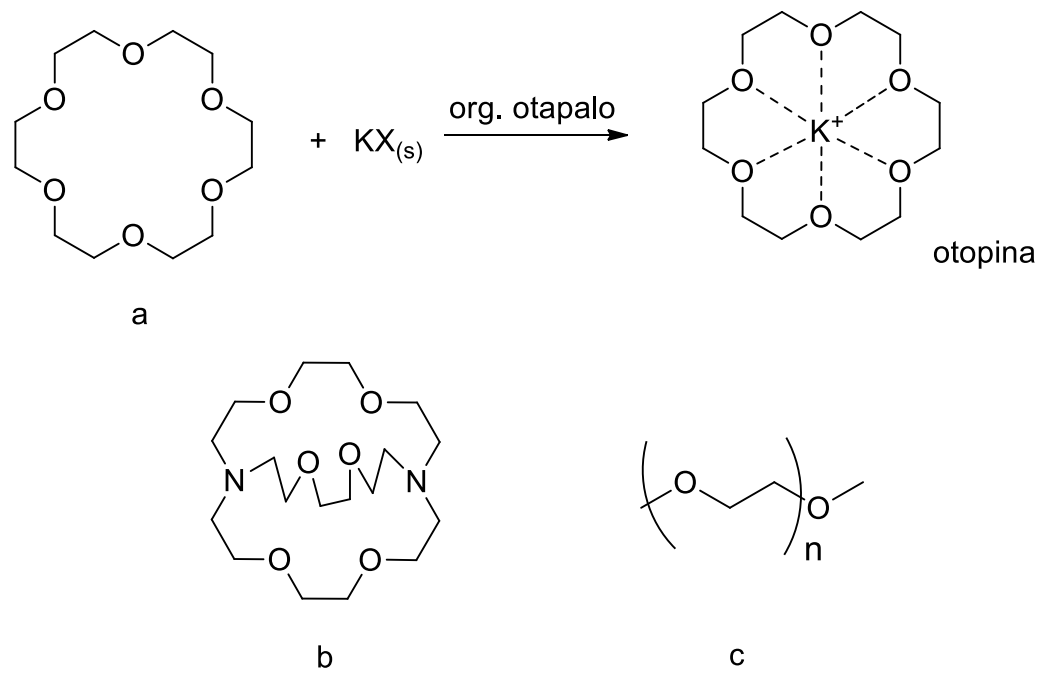
# 4. LITERATURNI IZVORI

# 1. UVOD

- Prirodna sklonost
- *Phase transfer catalysis*
- Benzil-cijanid alkiliran etil-kloridom u prisutnosti vodene otopine NaOH i benziltriethylamonijevog klorida (Jarousse, 1951.)<sup>1</sup>
- Industrijski proces proizvodnje 2-fenilbutironitrila<sup>2</sup>
- Starks - reakcije anorganskih aniona ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ , *etc.*) katalizirane lipofilnim TAA solima u dvofaznom sustavu<sup>3</sup>

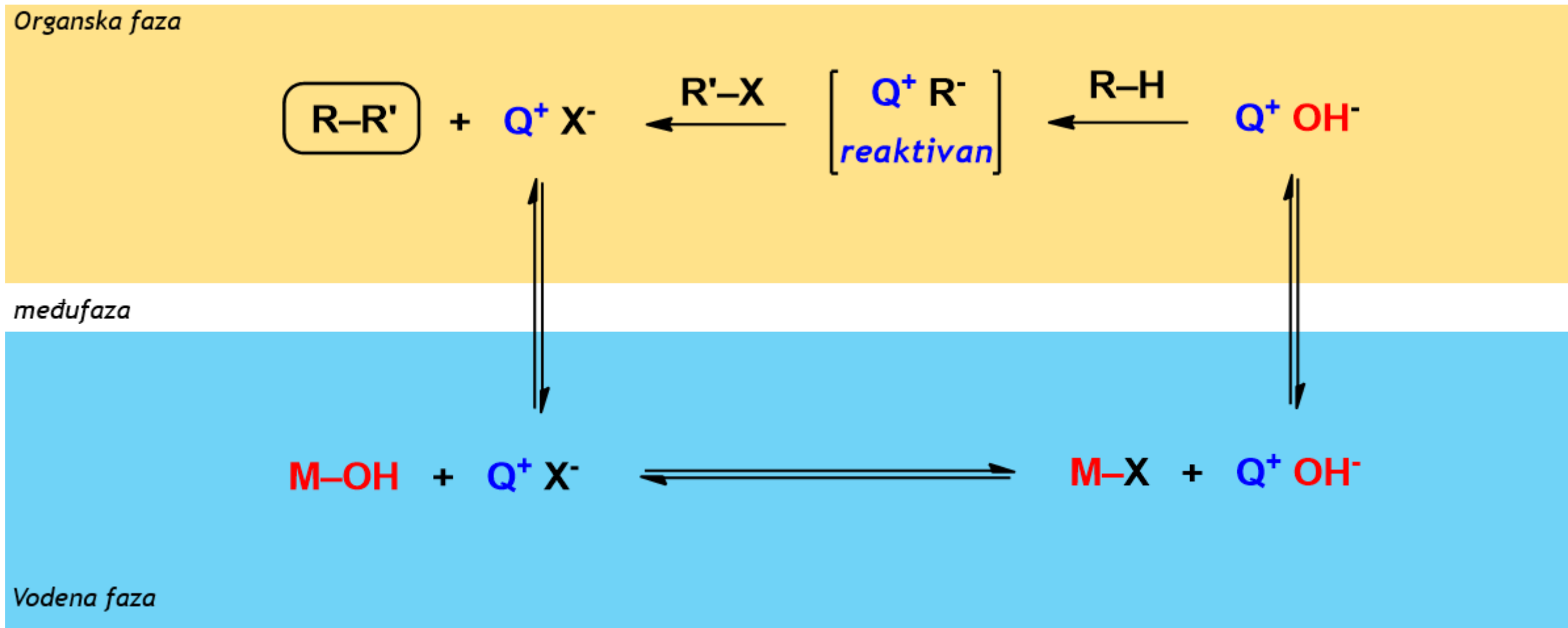
## 2. KATALIZA U UVJETIMA FAZNOG PRIJENOSA

- Dvije glavne grupe reakcija
- Industrijski procesi organske sinteze
- Tekućina-tekućina i tekućina-krutina sustav
- Provedba reakcija bez organskog otapala
- PT katalizatori

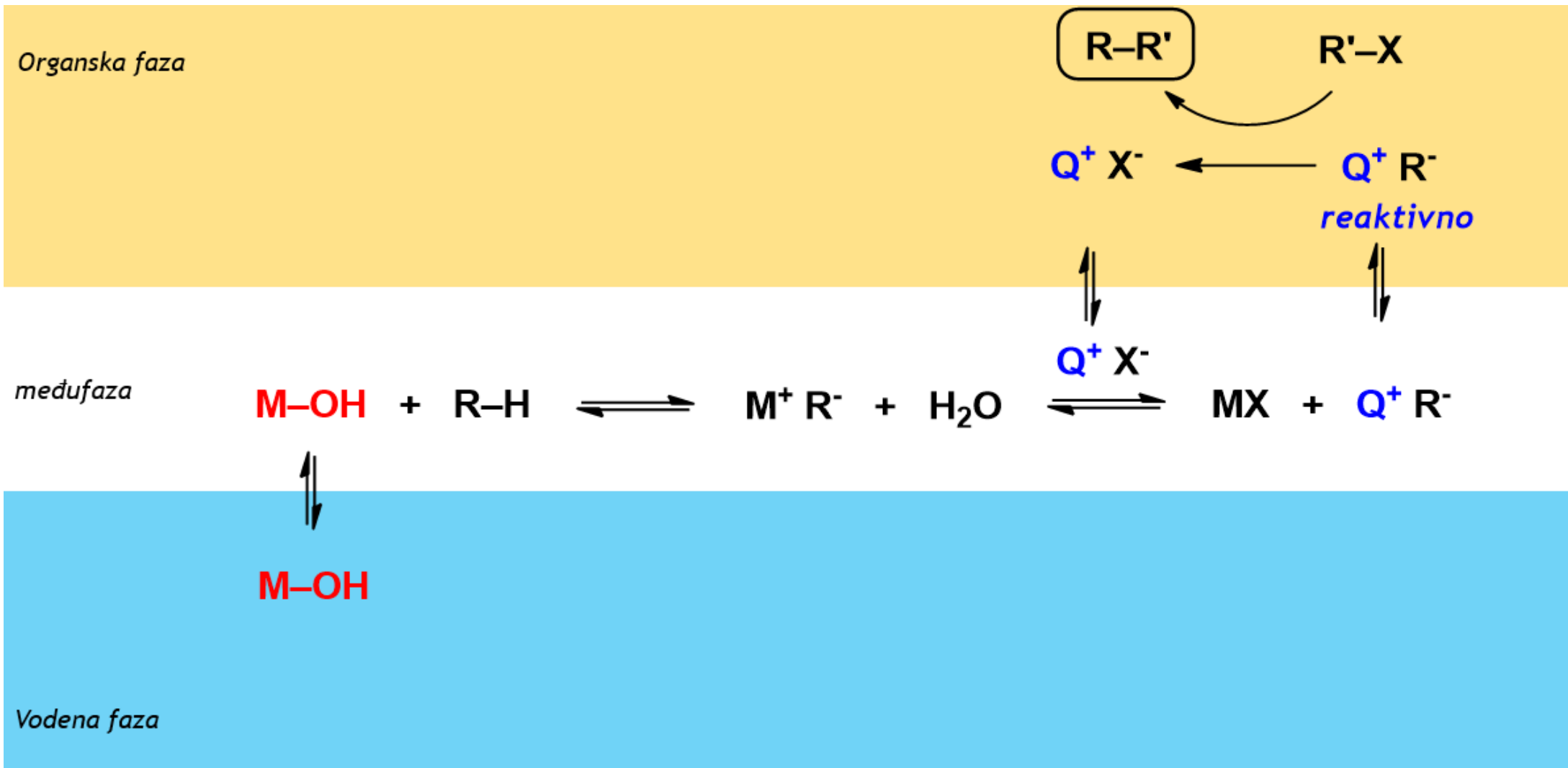


**Slika 1.** Reprezentativne strukture spojeva (a,b,c) sposobnih kompleksirat katione alkalijskih metala<sup>3</sup>

# Mehanizam PTC



Slika 2. Prikaz Starksovog mehanizma<sup>4</sup>



Slika 3. Međufazni Marinkosa mehanizam

# Primjena

## 1. Reakcije aniona dostupnih kao soli anorganskih aniona

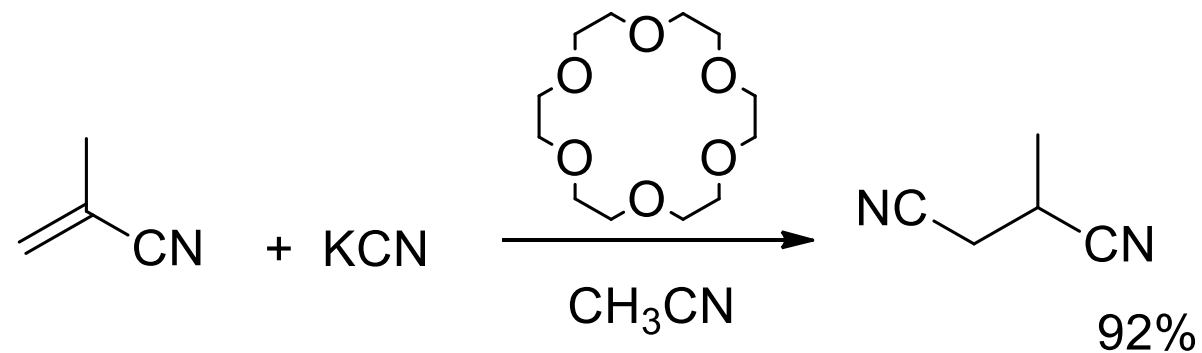
- nukleofilna supstitucija u alifatskim i aromatskim sustavima
- adicija aniona na elektronom osiromašene C=O, C=N i C=C veze
- oksidacije
- redukcije



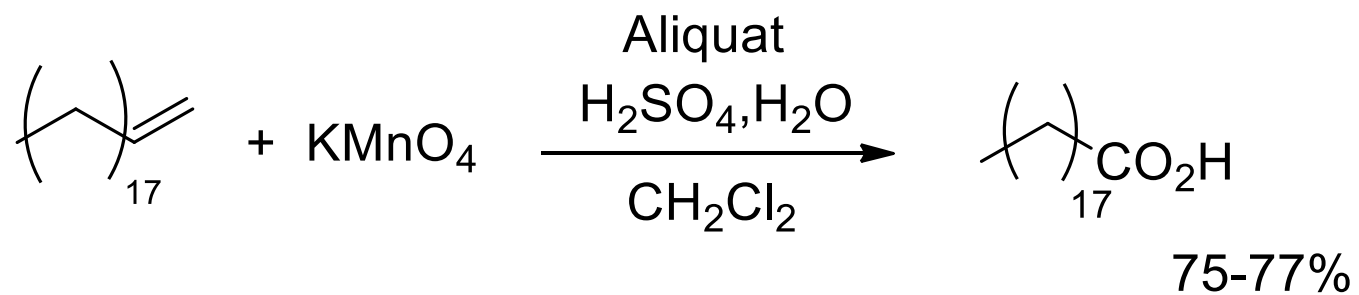
**Shema 1.** Cijaniranje alkil halida<sup>5</sup>

- Višak natrij cijanida
- Protustrujni postupak

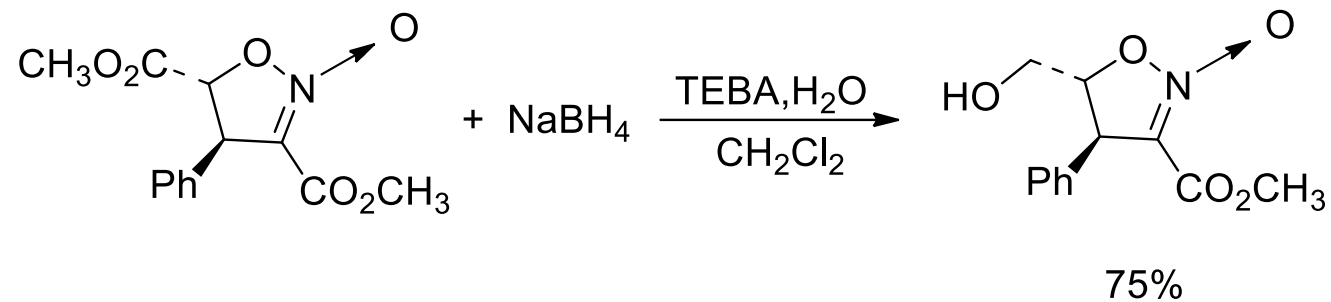




**Shema 2.** Primjena PTC na osiromašene C = C veze<sup>6</sup>

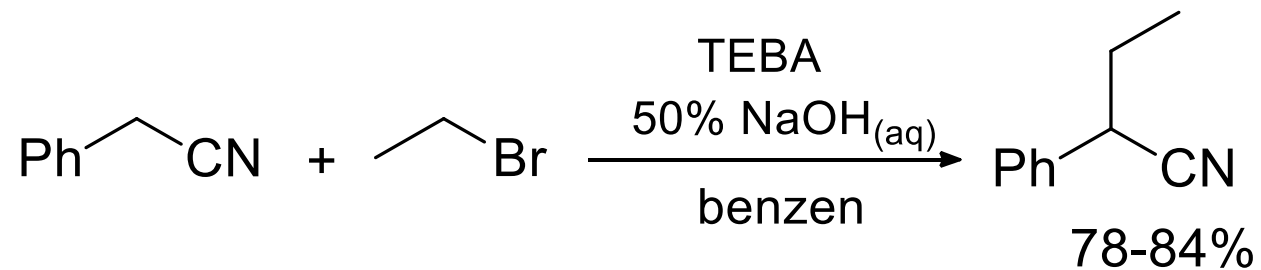


**Shema 3.** Oksidiranje organskih spojeva<sup>7</sup>

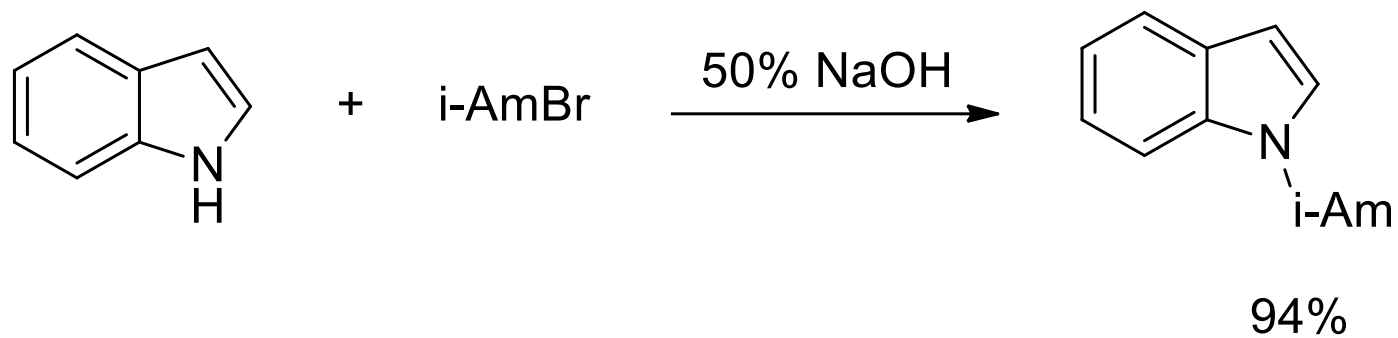


**Shema 4.** Redukcija esterske skupine<sup>8</sup>

2. PTC reakcije provedene u prisutnosti baze



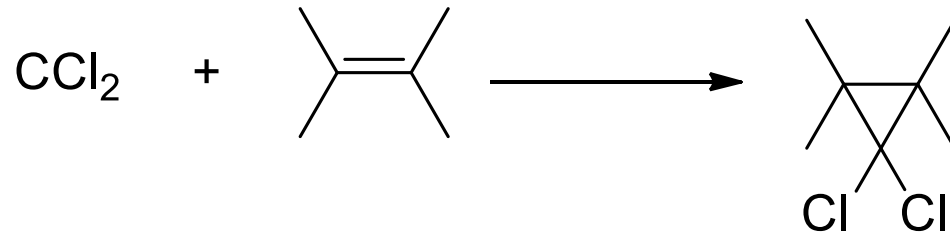
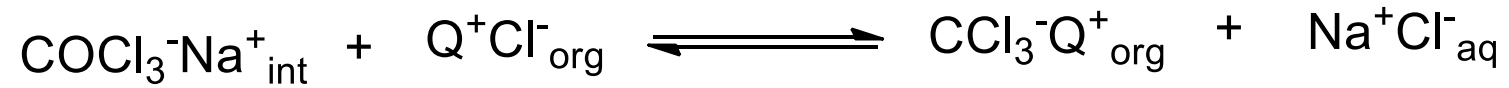
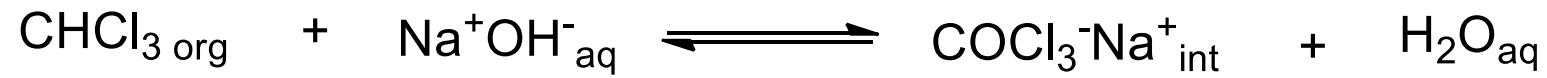
**Shema 5.** Alkiliranje primarnim alkil bromidima<sup>9</sup>



**Shema 6.** *N*-alkiliranje indola<sup>10</sup>

### 3. Priprema i reakcije karbena

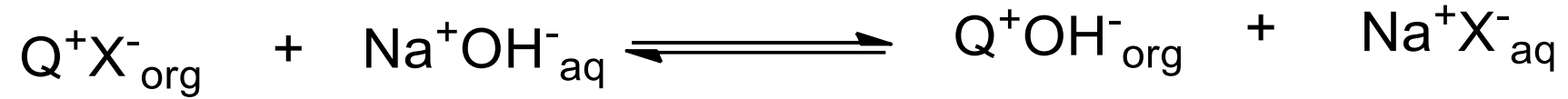
- Priprema dihalokarbena  $\alpha$ -eliminacijom i njihove reakcije sa raznim varijacijama



**Shema 7.** Formiranje diklorociklopropana

#### 4. Bazom inducirana $\beta$ -eliminacija

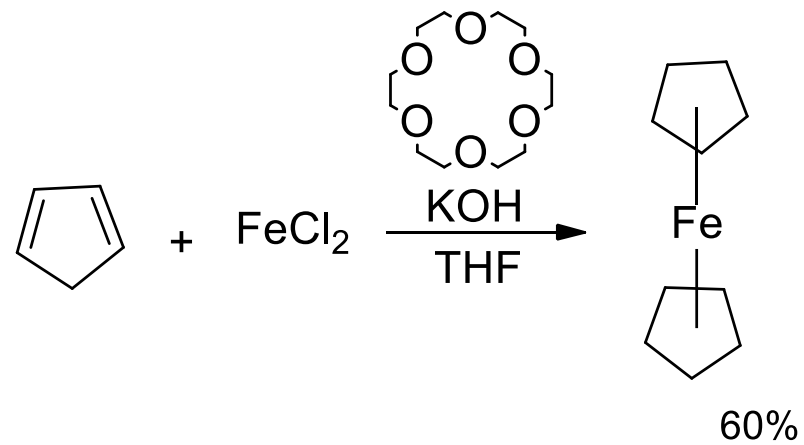
- eliminacija vodikovog halogenida iz haloalkena za sintezu alkena



**Shema 8.**  $\beta$ -eliminacija<sup>11</sup>

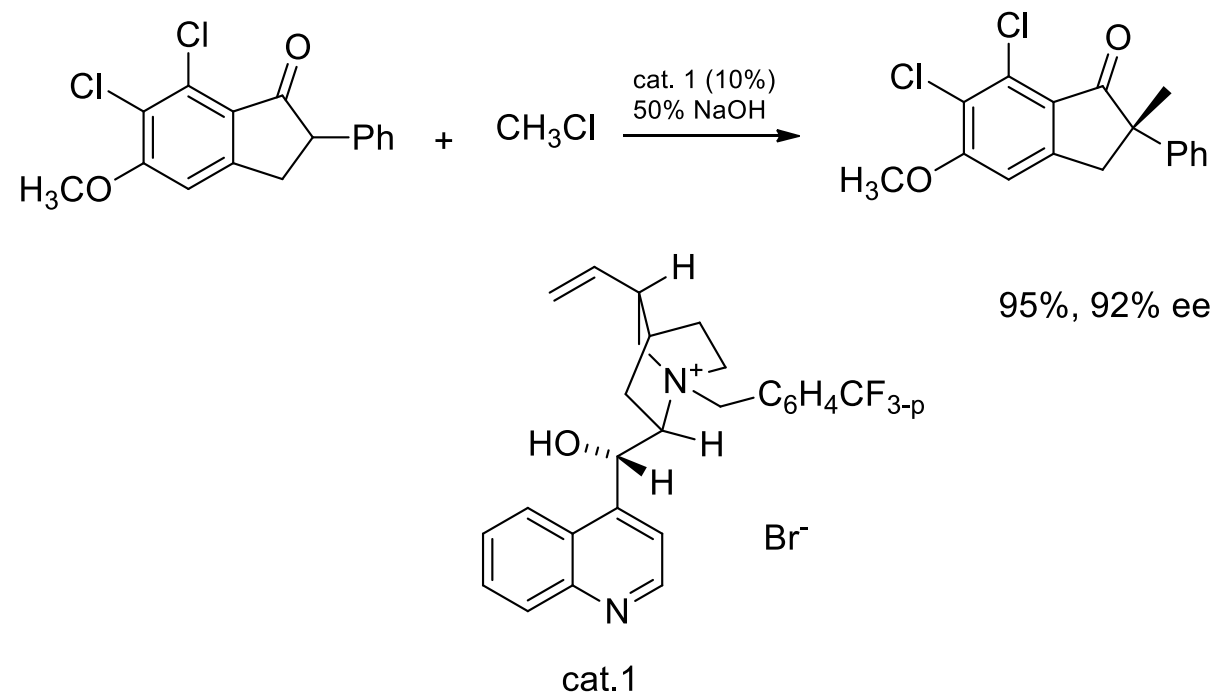
- Kokatalizatori su većinom alkoholi ili fenoli, poput benzilnog alkohola; 2,2,2-trifluoroetanola ili mezitola

5. PTC u organometalnoj kemiji

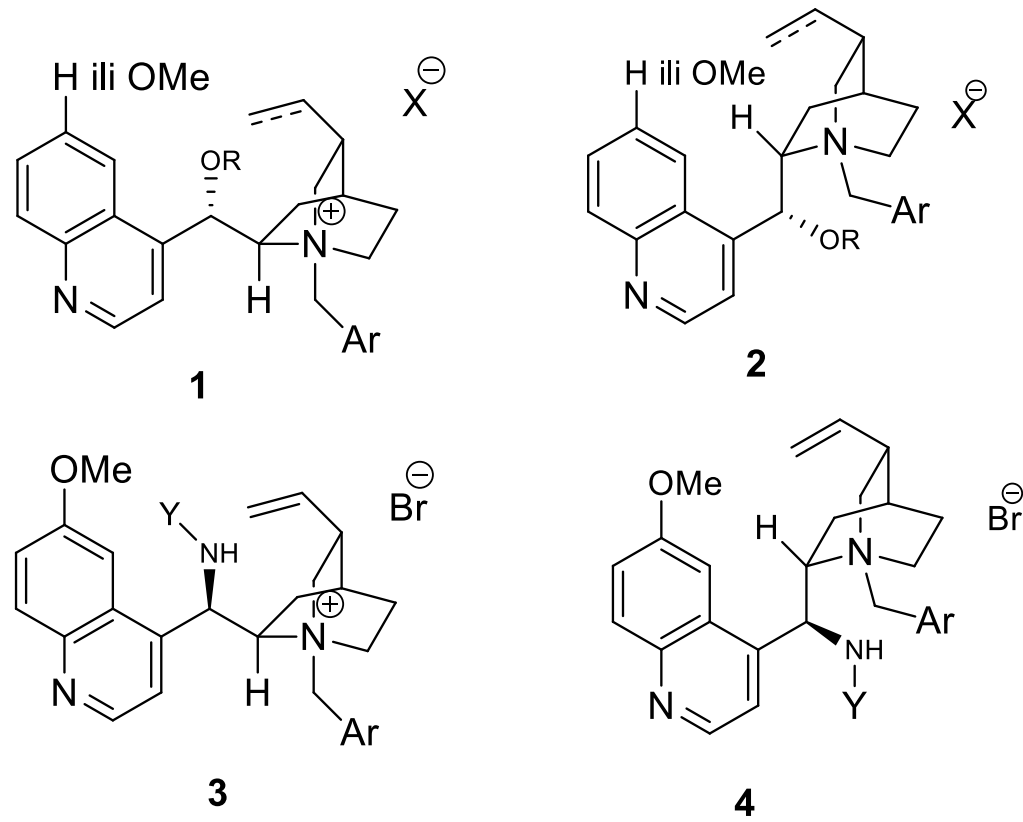


**Shema 9.** Sinteza organometalnih spojeva i kompleksa PTC metodologijom<sup>11</sup>

## 6. Enantioselektivne PTC katalizirane reakcije

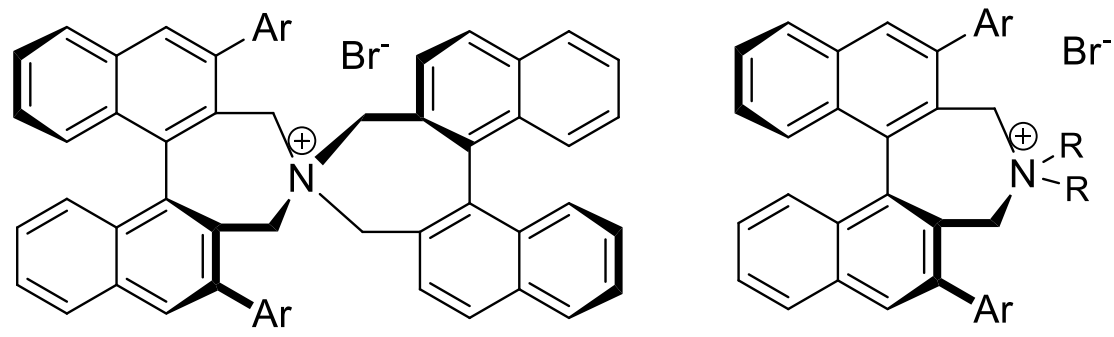


**Shema 10.** Enantioselektivna PTC katalizirana reakcija<sup>12</sup>



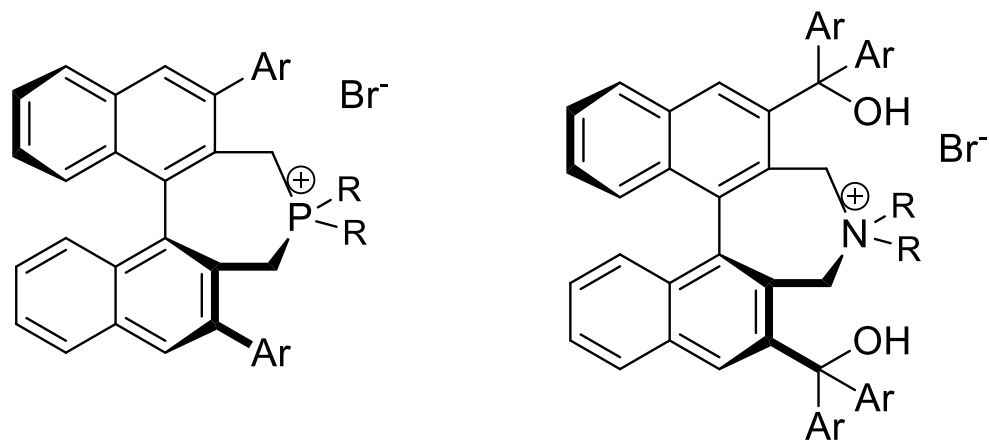
**Slika 4.** Prikaz katalizatora na bazi *Cinchona* alkaloida<sup>13</sup>





5

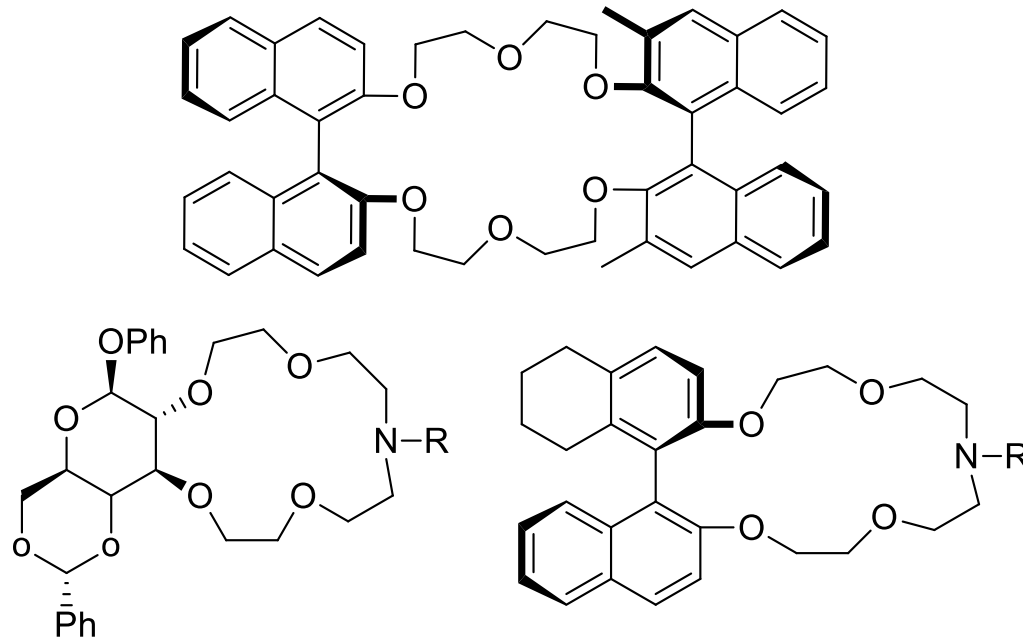
6



7

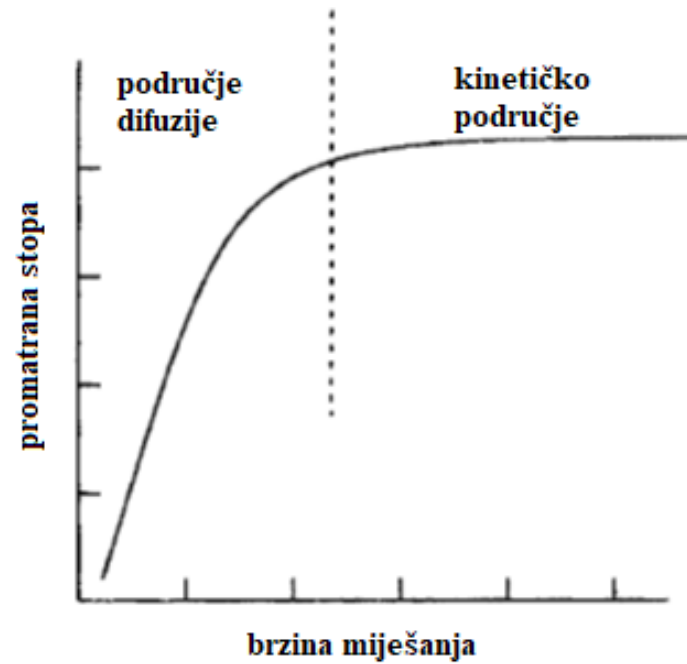
8

**Slika 5.** Prikaz katalizatora Marouka tipa<sup>14</sup>



**Slika 6.** Reprezentativni kiralni katalizatori krunskih etera<sup>15</sup>

# Uloga međufaznih i prijelaznih procesa



**Slika 7.** Veza između promatranog dosega PTC reakcija i brzine miješanja

# 3. ZAKLJUČAK

- PTC kombinira oba procesa
- Bez organskog otapala ili u jako koncentriranim otopinama
- Glavne prednosti PTC u industrijskoj primjeni:
  - eliminacija organskih otapala
  - eliminacija opasnih, nepogodnih i skupih reaktanata
  - upotreba KOH, NaOH i  $K_2CO_3$
  - visoka reaktivnost i selektivnost aktivnih vrsta
  - visok prinos i čistoća produkta
  - jednostavnost procesa
  - mali investicijski trošak
  - mala potrošnja energije
  - mogućnost imitacije protustrujnog procesa
  - minimalizacija industrijskog otpada

# 4. LITERATURNI IZVORI

- <sup>1</sup> J. C. R. Jarrouse, *Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C.* **232** (1951), 1424-1426.
- <sup>2</sup> T. Urbański, C. Belżecki, J. Lange, M. Mąkosza, A. Piotrowski, B. Serafinova, H. Wojnowska, *Polish patent: 46030* (1962.)
- <sup>3</sup> Starks, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971), 195-199.
- <sup>3</sup> Montanari, F.; Quici, S.; Banfi, S. *Comprehensive Supramolecular Chemistry* **10** (1996), 389-416.
- <sup>4</sup> Starks, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971), 195.
- <sup>5</sup> Starks, C.M. *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971), 196.
- <sup>6</sup> Cook, F.L.; Bowers, C.W.; Liotta, C.L. *J. Org. Chem.* **39** (1974), 3416-3418.
- <sup>7</sup> Lee, D.G.; Lamb, S.E.; Chang, V.S. *Org. Synth. Coll.* **VII** (1990), 397-400.
- <sup>8</sup> Melot, J.-M.; Texier-Boullet, F.; Foucaud, A. *Synthesis* 558-560.
- <sup>9</sup> Mąkosza, M.; Jończyk, A. *Org. Synth. Coll.* **VI** (1988), 897-900.
- <sup>10</sup> Bocchi, V.; Casnati, G.; Dossena, A.; Villani, F. *Synthesis* (1976), 414-416.
- <sup>11</sup> Salisova, M.; Alper, H. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979), 792.
- <sup>12</sup> Dolling, U.-H.; Davis, P.; Grabowski, E.J.J. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984), 446-447.
- <sup>13</sup> a) Colonna, S.; Fornasies, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1978), 371. b) Johnson, K.M.; Rattley, M.S.; Sladojevich, F.; Barber, D.M.; Nunez, M.G.; Goldys, A.M.; Dixon, D.J. *Org. Lett.* **14** (2012), 2492.
- <sup>14</sup> a) T. Ooi, M. Kameda, K. Marouka, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 6519 b) R. He, X. Wang, T. Hashimoto, K. Marouka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47** (2008) 9466 c) T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura, K. Marouka, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 6844.
- <sup>15</sup> Cram, D. J.; Sogah, G.D.Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981), 625.