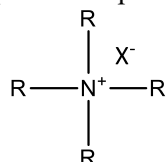
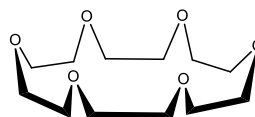
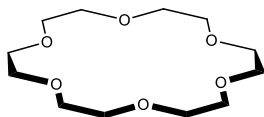


## Nowe katalizatory asymetrycznych reakcji przeniesienia fazowego – od prostych soli amoniowych do katalizy supramolekularnej

Kataliza przeniesienia fazowego (*ang. Phase Transfer Catalysis, PTC*) jest techniką stosowaną w syntezie organicznej, umożliwiającą kontakt indywidualów chemicznych znajdujących się w dwóch układach rozpuszczalników wzajemnie się nie mieszających tj. woda i niepolarny rozpuszczalnik organiczny. Proces ten jest możliwy dzięki katalizatorom przeniesienia fazowego, jakimi są najczęściej czwartorzędowe sole amoniowe ( $R_4N^+X^-$ ) (Rys. 1) i makrocykliczne związki zwane eterami koronowymi (Rys. 2), których zadaniem jest przenoszenie jednej z reagujących cząstek z fazy wodnej do organicznej. Metoda ta jest powszechnie stosowana od drugiej połowy XX wieku, zarówno w laboratoriach badawczych, jak i w procesach przemysłowych.



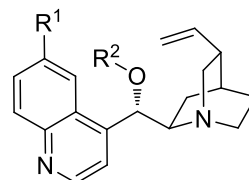
Rysunek 1



Rysunek 2

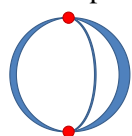
Od lat 80-ych rozpoczęto intensywne badania nad katalizą przeniesienia fazowego w aspekcie asymetrycznym, czyli do syntezy chiralnych związków o wysokim stopniu czystości optycznej. W tym celu z powodzeniem zaczęto stosować chiralne katalizatory otrzymane ze związków naturalnych tj. chinowców, wydzielanych z kory drzewa chinowego (Rys. 3). Znanе są również konkurencyjne, syntetyczne katalizatory oparte na strukturze chiralnych cząsteczek 1,1'-bi-2-naftolu czy kwasu winowego.

Wieloletnie badania w naszym Zespole dowiodły, że reakcje odpowiednich trzeciorzędowych diamin z diiodkami alkilowymi w warunkach wysokociśnieniowych (rzędu 10 tys. atm) dają makrocykliczne czwartorzędowe sole amoniowe z ilościowymi wydajnościami i o wysokich stopniach czystości. W konsekwencji, pierwszym celem projektu będzie opracowanie

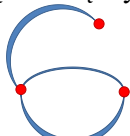


Rysunek 3

wydajnych metod syntezy nowych chiralnych katalizatorów przeniesienia fazowego na drodze reakcji prowadzonych pod wysokim ciśnieniem. Skupić się chcemy na syntezie nowych dimerycznych katalizatorów charakteryzujących się symetrią  $C_2$ , ponieważ takie układy często okazują się wydajniejsze w reakcjach asymetrycznych. Otrzymane katalizatory zostaną wykorzystane do zbadania typowych reakcji jakie stosuje się w katalizie przeniesienia fazowego. Sprawdzimy i porównamy ich właściwości katalityczne z istniejącymi katalizatorami, jak również wykorzystamy je do przeprowadzenia trudnych i wymagających reakcji, jakie do tej pory nie zostały gruntownie zbadane i zoptymalizowane. Ponadto chcielibyśmy wykorzystać otrzymane przez nas związki makrocykliczne (stosowane do tej pory jako receptory kationów i anionów) między innymi „niedomknięte” kryptandy (Rys. 4) do otrzymania nowej klasy chiralnych katalizatorów przeniesienia fazowego (Rys. 5). Ich unikatowa struktura pozwoli na zachowanie podstawowych właściwości katalitycznych oraz dodatkowo zapewni wsparcie dla tworzenia się typowych dla chemii supramolekularnej wiązań międzycząsteczkowych.

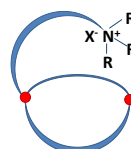


kryptand



„niedomknięty” kryptand

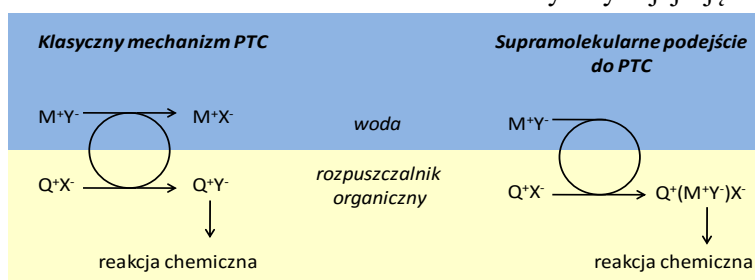
Rysunek 4



Rysunek 5

Stawiamy sobie też za cel w nowatorskim podejściu zmodyfikować sposób prowadzenia reakcji metodą katalizy przeniesienia fazowego. W klasycznym jej ujęciu

przejście cząstki z fazy wodnej do organicznej polega na wymianie jonowej z katalizatorem PTC, my zaś oczekujemy, że nasze związki będą posiadały zarówno właściwości katalityczne, jak i supramolekularne, które będą w stanie transportować nierozpuszczalne w normalnych warunkach sole do fazy organicznej, w której mogą zachodzić reakcje chemiczne z ich udziałem (Rysunek 6).



Rysunek 6