



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija – smjer Organska kemija

Selektivnost u kemijskim reakcijama koje se odvijaju u micelarnim sustavima

Aleks Logožar, mag. chem.

Kemijski Seminar I

23. travnja 2025.

Izrađen prema radu:

S. Mattiello, E. Ghiglietti, A. Zucchi, L. Beverina, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **64** (2023) 101681.

Sadržaj

Uvod

- Reakcije u vodenom mediju
- Surfaktanti

Selektivnost kemijskih reakcija u micelarnim sustavima

- Selektivnost na granici faza
- Kemoselektivnost inducirana surfaktantom
- Kompartmentalizacija kemijskih vrsta
- Stereoselektivnost u micelarnom mediju

Zaključak

Uvod

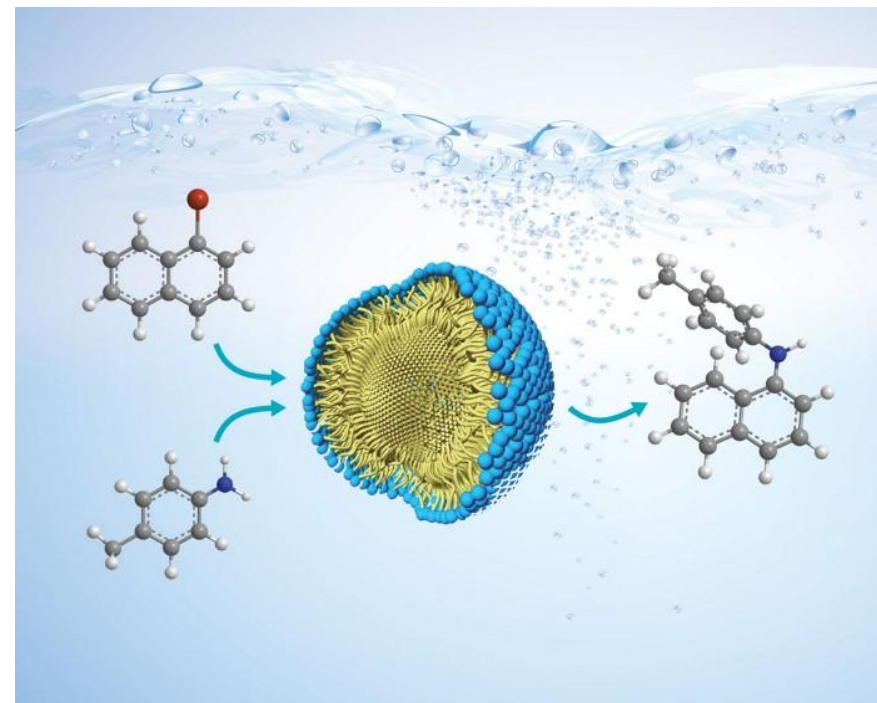
Reakcije u vodenom mediju

Voda kao zeleno otapalo:

- lako dostupna, iznimno jeftina, nije otrovna, nije zapaljiva, može se pročistiti, lako se skladišti,...
- Polarno protično otapalo (velika dielektrična konstanta, toplinski kapacitet i entalpija isparavanja)

Problem pri organskoj sintezi:

- Netopljivost organskih spojeva (hidrofobne molekule)
- Priprava pojedinih molekula (selektivnost)



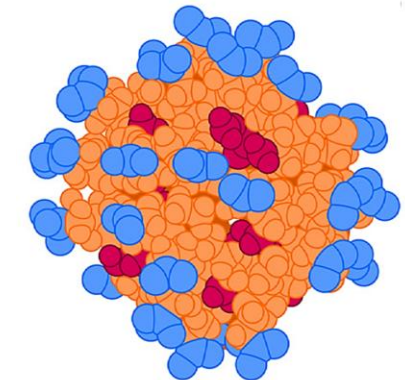
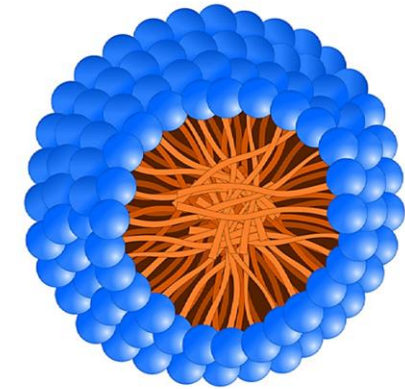
Micelarni sustavi

- Supramolekulski agregati u vodi iznad kritične agregacijske koncentracije (CAC)¹



Micele:

- Hidrofilni/hidrofobni karakter, maksimalna koncentracija aditiva (MAC), veličina, struktura surfaktanta, dodatak organskog otapala,...²

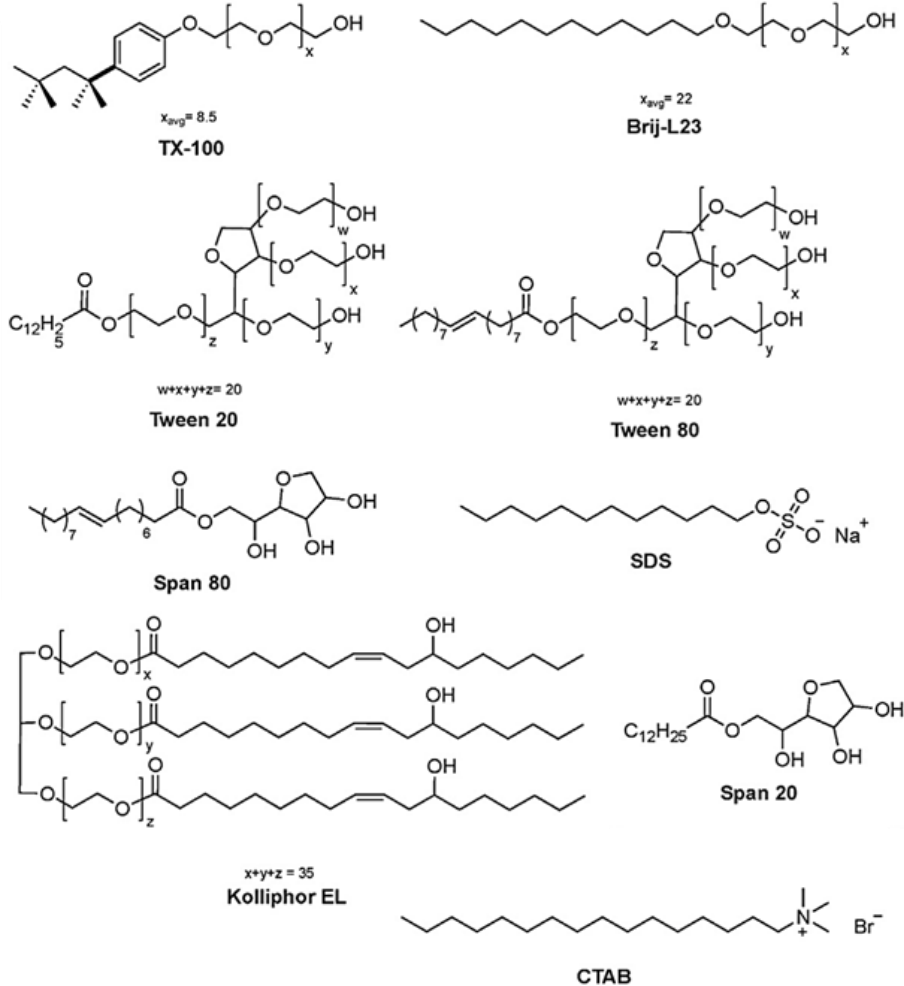


1) B. Parshad, S. Prasad, S. Bhatia, A. Mittal, Y. Pan, P. K. Mishra, S. K. Sharma, L. Fruk, *RSC Adv.* **10** (2020) 42098.)

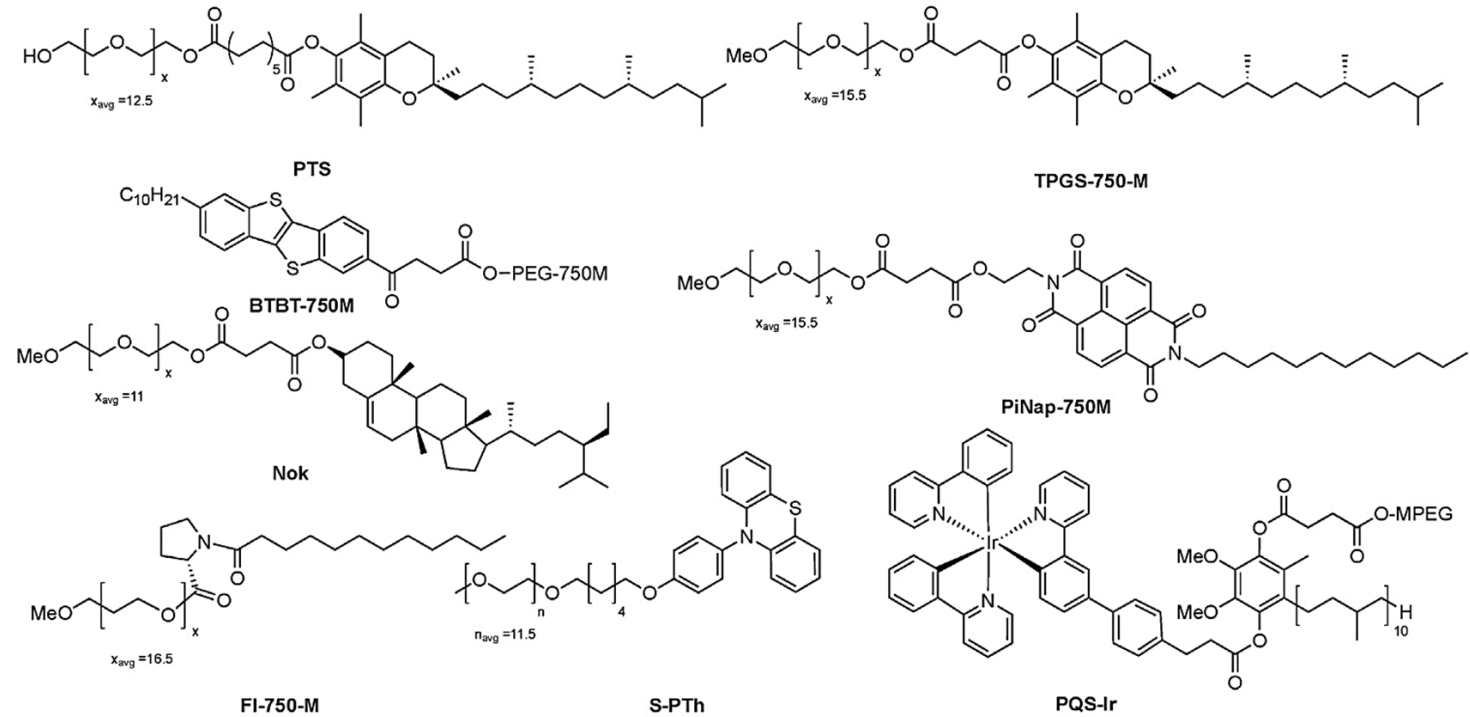
2) K. A. Dill, D. E. Koppel, R. S. Cantor, J. D. Dill, D. Bendedouch, S.-H. Chen, *Nature* **309** (1984) 42-45.

Surfaktanti

Industrijski



Dizajnerski



Selektivnost kemijskih reakcija u micelarnim sustavima

Selektivnost na granici faza

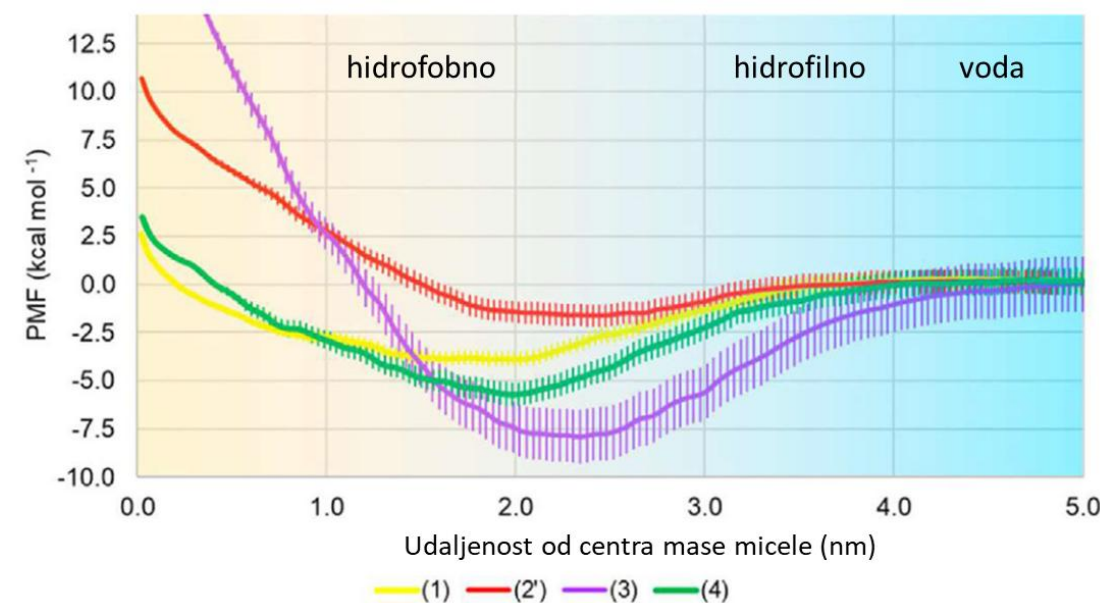
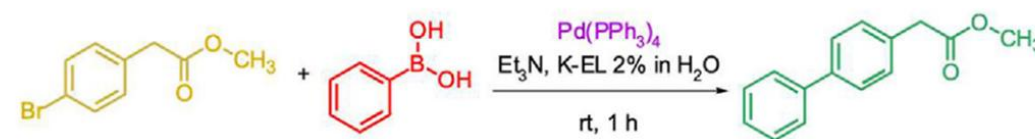
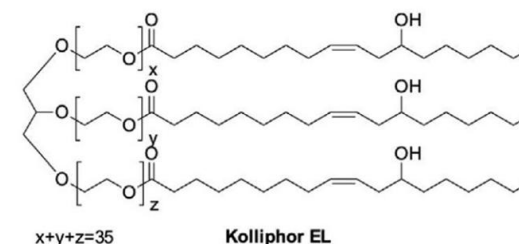
Selektivnost inducirana surfaktantom

Kompartmentalizacija kemijskih vrsta

Stereoselektivna sinteza u micelama

Selektivnost na granici faza

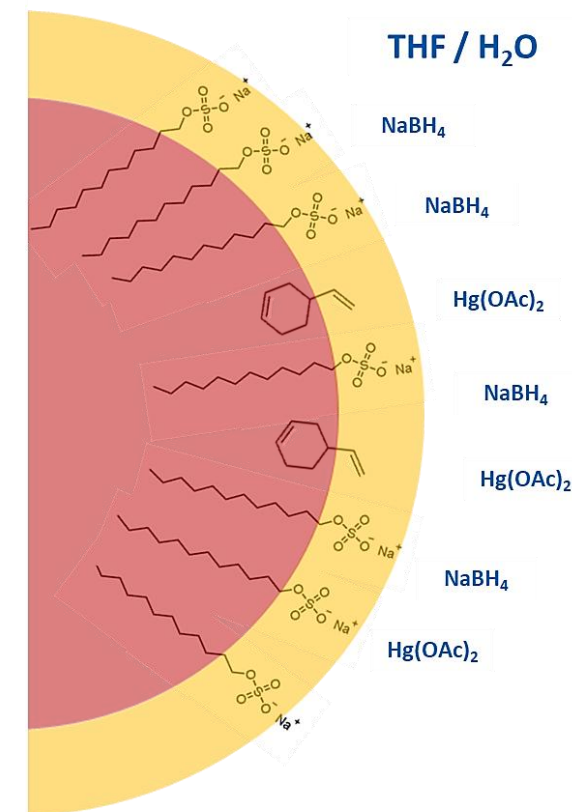
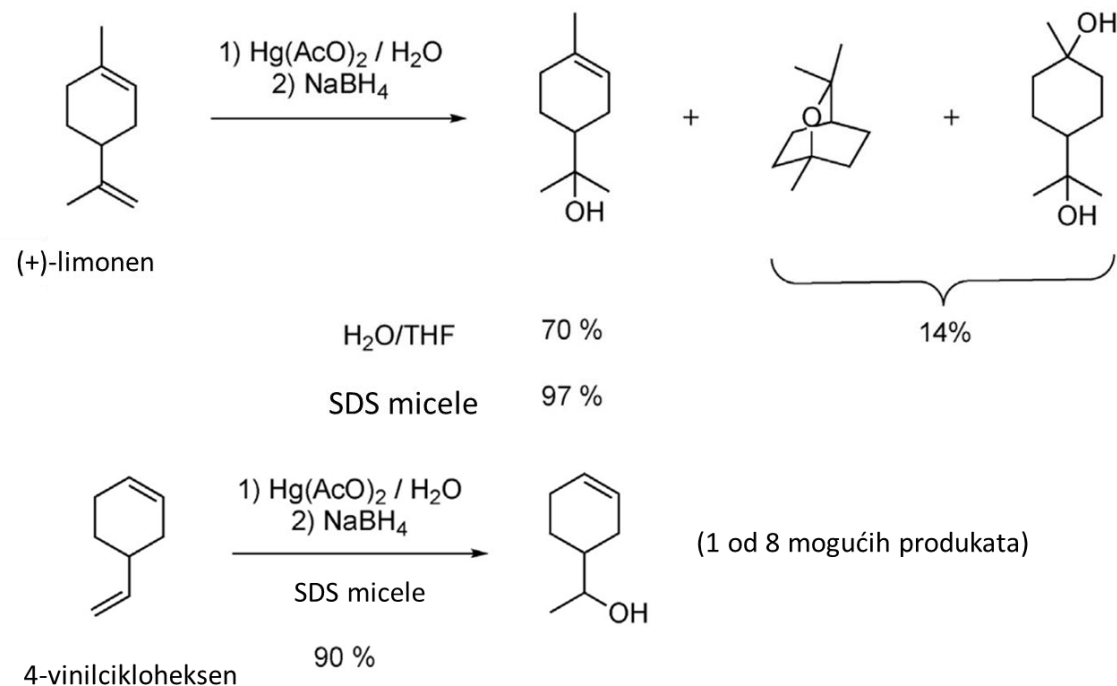
- Komponente reakcije lokalizirane u međufazi micela (između hidrofilne i lipofilne regije) – **ubrzanje kemijskih reakcija**
- Začetak istraživanja micelarnih sustava - jednostavni ionski surfaktanti (poput SDS-a)
- Glavni fenomen reakcija u sustavima ispod MAC ($c < 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$)



Selektivnost na granici faza

1) Selektivna adicija vode putem oksimerkuriranja/redukcije:

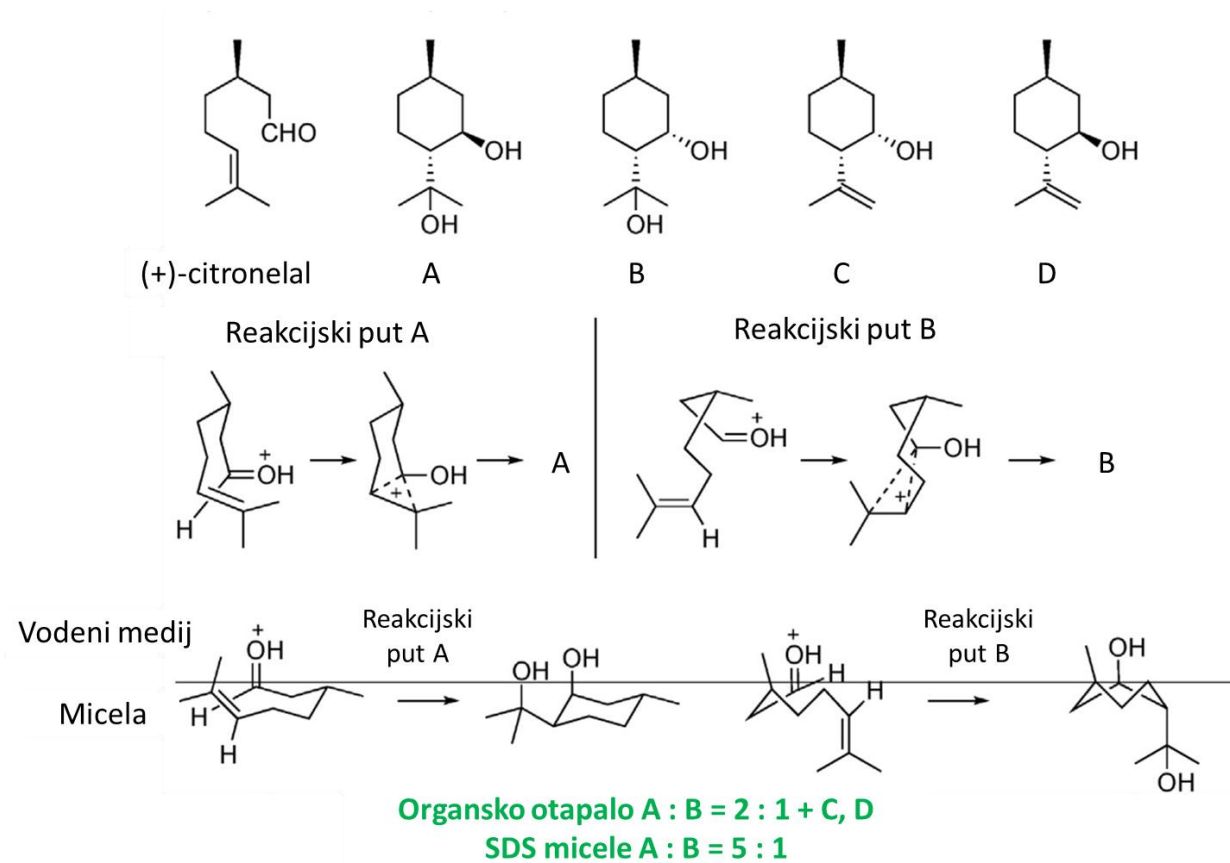
- Ciklički, nekonjugirani dieni
- Orijentacija supstrata u međufazi SDS micela
- Reakcija na egzocikličkoj vinilnoj skupini



Selektivnost na granici faza

2) Ciklizacija (+)-citronelala:

- Povoljna orijentacija supstrata u međufazi SDS micela:
- povećana selektivnost ka produkt A
- ubrzanje kemijske reakcije povoljnom orijentacijom supstrata



Koncentracije sudionika?

Primjenjivost micelarne sinteze ispod MAC?

- Razrijeđeni sustavi ($c < 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$) → problem velikih volumena!
- Poteškoće u izvedbi sinteze, industrijski neprimijenjivo!

Sinteza pri većim koncentracijama?

- Reaktanti (c oko 1 mol dm^{-3})
- Surfaktant (1-2 % po masi ili volumenu)
- Složeni sustavi (*phase-transfer* kataliza, kataliza na granici faza,...)
- Tumačenje ishoda reakcije putem micelnog modela

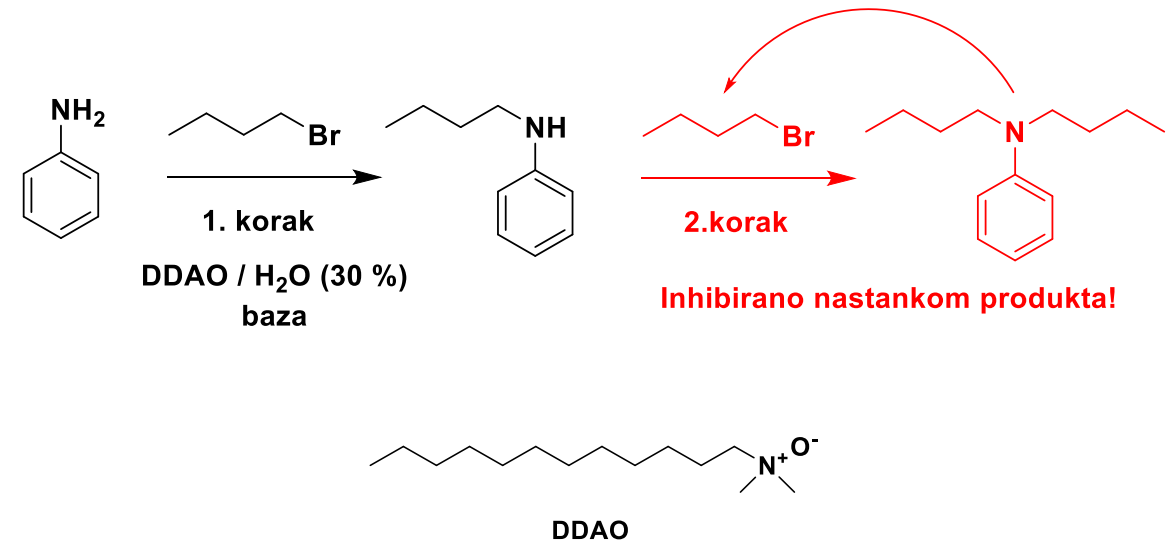
Kemoselektivnost inducirana surfaktantom

Model aktivnog mjesta surfaktanta:

- Regija u kojoj se odvija kemijska reakcija
- Specifične interakcije supstrat - surfaktant
- Afinitet produkta ka aktivnom mjestu?

1) Selektivno mono-alkiliranje anilina:

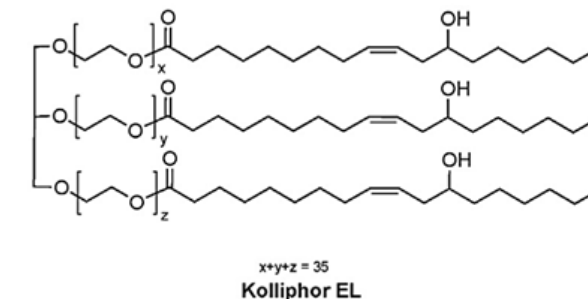
- Inhibicija drugog stupnja alkilacije produktom!



Kemoselektivnost inducirana surfaktantom

2) Inhibicija produktom u Suzuki-Miyaura reakciji:

- Tandemna S.-M. reakcija u pripravi DTBT-a (Kolliphor EL micelarni sustav)
- Finalni produkt inhibira reakciju

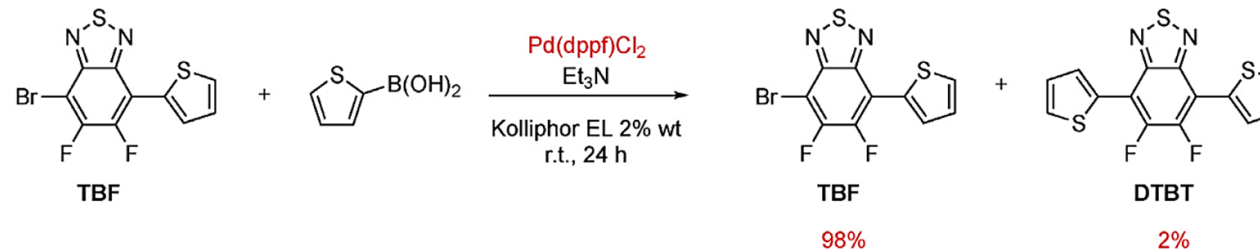
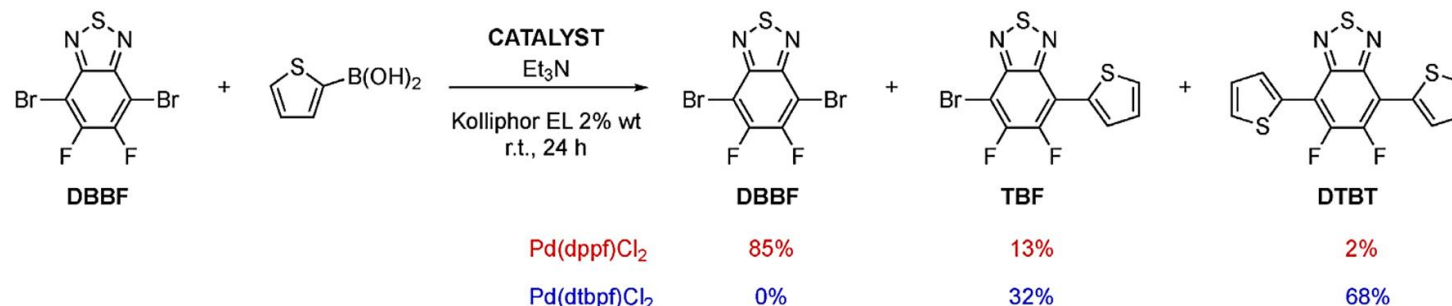
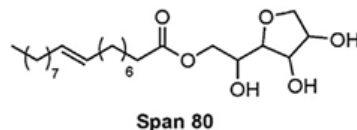
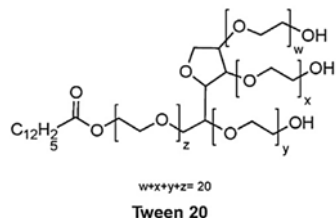


+ hidrofilni Tween 20:

- selektivni nastanak TBF-a

+ lipofilni Span 80:

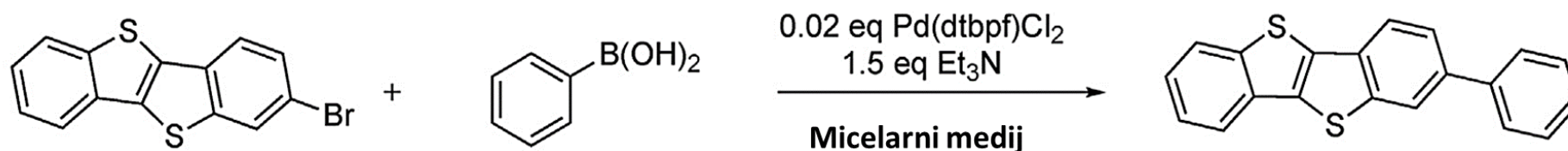
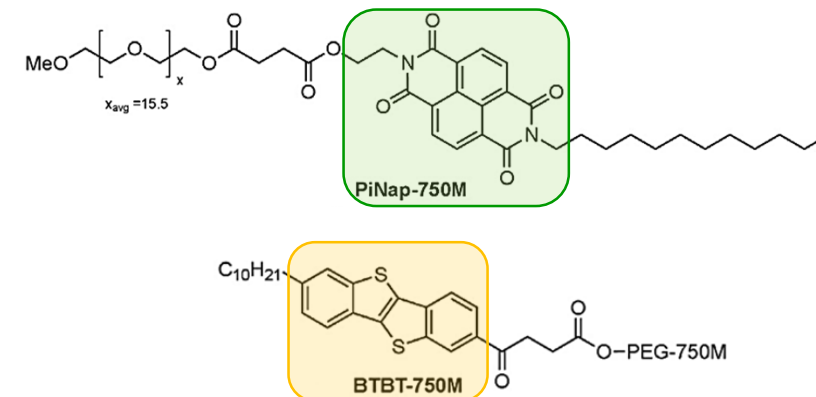
- završetak reakcije (nastanak DTBT-a)
- solvatira i odvodi DTBT iz aktivnog mjesta



Kemoselektivnost inducirana surfaktantom

3) π - interakcije surfaktanta u Suzuki-Miyaura reakciji:

- Ubrzanje reakcije kod surfaktanata koji ostvaruju π - π interakcije
- Katalitička aktivnost PiNAP-750M?



	Micelarni medij	Atmosfera	t / °C	Vrijeme / h	Prinos / %		
→	1	K-EL 2%	Air	25	6	26	←
	2	K-EL 2%:THF 9:1 v/v	Air	25	6	50	
	3	K-EL 2%:toluene 9:1 v/v	Air	25	6	45	
	4	K-EL 2%:toluene 9:1 v/v	Air	80	1	90	
→	5	BTBT-750M 2%	Air	25	24	73	←
→	6	PiNAP-750M 2%	Air	25	1	78	←
→	7	BTBT-750M 2%	N ₂	25	48	97	←
→	8	PiNAP-750M 2%	N ₂	25	1	97	←

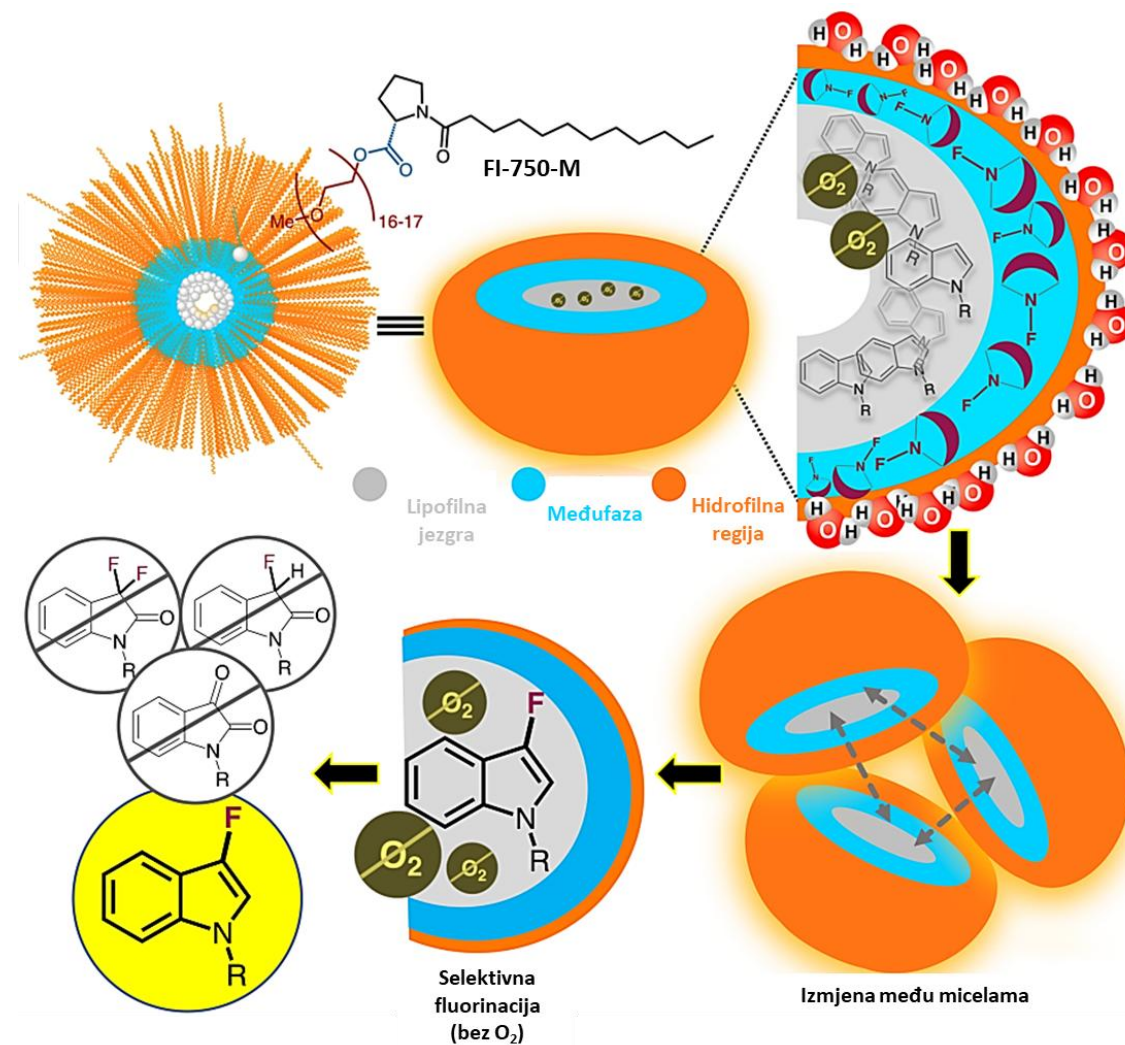
Kompartimentalizacija kemijskih vrsta

Micelarni sustavi = mikro-heterogeni sustavi

- Hidrofilni, lipofilni, amfifilni
- Smještanje kemijskih vrsta u odjeljke
- Reakcija između odabranih kemijskih vrsta

1) Selektivno fluoriranje indola:

- Temelj je različita „topljivost” indola i 3-fluorindola
- Priprava spoja koji se teško dobiva sintezom u organskom otapalu
- Izostanak oksidiranih nusprodukata
- Primjena na širok spektar supstrata

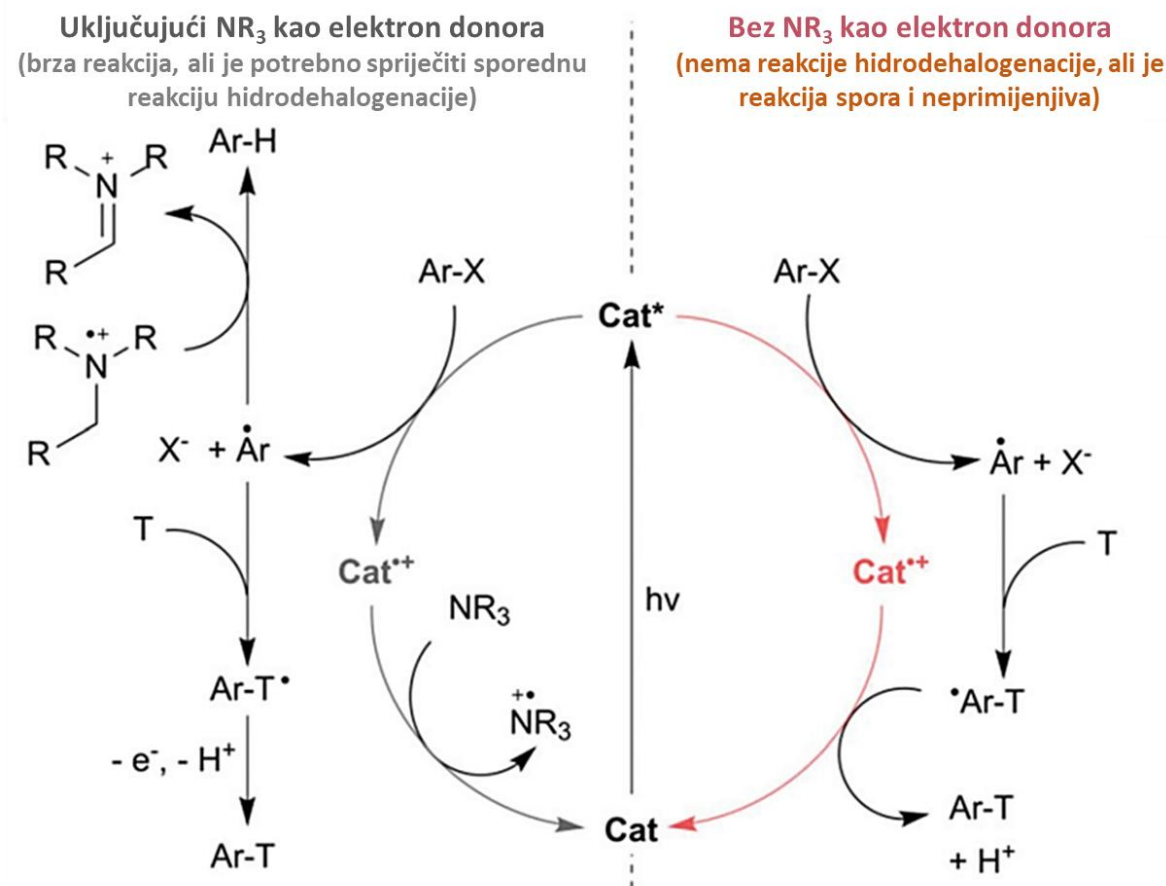


Kompartimentalizacija kemijskih vrsta

2) Fotoredoks arilacije:

- Izgradnja ugljikova skeleta bez upotrebe metalnih katalizatora
- Fotokemijski ciklus - **sporedna reakcija hidrodehalogenacije!**
- Taloženje aminskog radikal kationa ($\text{NR}_3^{+\bullet}$) iz lipofilne regije micela jeftino je i efikasno rješenje!

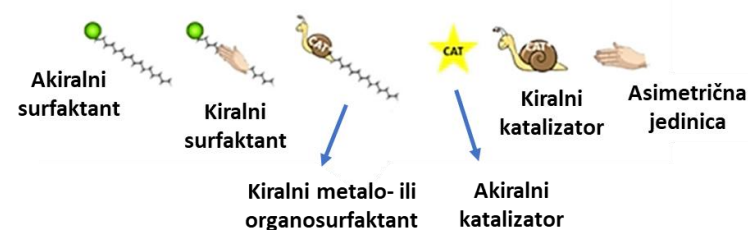
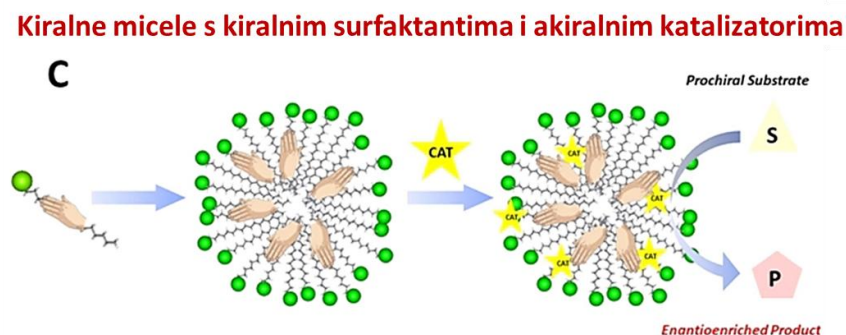
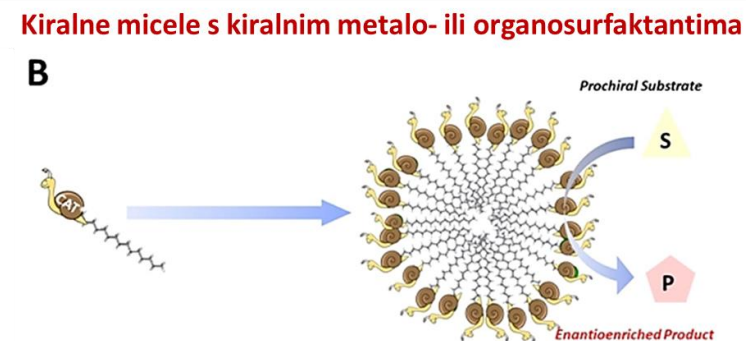
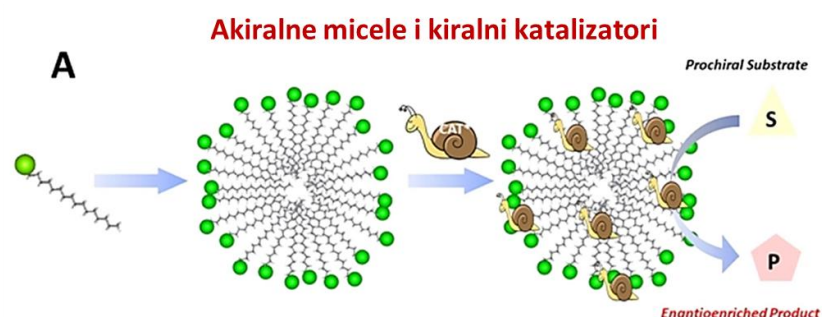
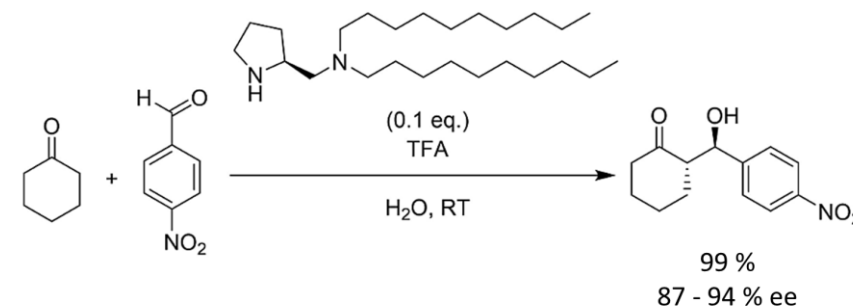
Ciklus fotoredoks reakcije arilacije



Stereoselektivnost u micelarnom mediju

Podijela prema kiralnom elementu:

- Akiralne micele i kiralni katalizator
- Kiralne micele metalo- ili organosurfaktanata
- Kiralne micele i akiralni katalizator



Zaključak

Zaključak

Zeleni pristup organskoj sintezi:

- Voda kao jeftino i reciklabilno otapalo
- Reciklabilnost amfifila
- Kompatibilnost sa bilo kojom reakcijom od interesa
- Pribavljive koncentracije sudionika za primjenu u industriji
- Zajednička uloga efekata micela u reakcijskom ishodu



Selektivnost na granici faza

Selektivnost inducirana surfaktantom

Kompartmentalizacija kemijskih vrsta

Stereoselektivna sinteza u micelama

Hvala Vam na pažnji!