

Modyfikacje struktury kobalaminy i ich wpływ na właściwości katalityczne

Maksymilian Karczewski

Promotor: prof. dr hab. Dorota Gryko

Celem pracy była synteza nowych pochodnych kobalaminy (witaminy B₁₂) modyfikowanych w „pętli nukleotydojowej” i określenie wpływu tychże zamin na właściwości katalityczne otrzymanych związków.

Opracowałem efektywne metody **otrzymywania nowych pochodnych *base-off* kobalaminy** zawierających ligand fosforanowy, poprzez czwartorzędowanie grupą metylową azotu wchodzącego w skład grupy benzimidazolowej. Wykazałem także, że możliwa jest wymiana ligandów silnie wiążących, na cząsteczkę wody.

Opracowałem nową metodę syntezy kobinamidu pozwalającą, znacząco skrócić czas, potrzebny na jego przygotowanie. Ponadto możliwe jest przeprowadzenie w jednej reakcji tworzenia *c*-laktonu, jak i hydrolizy wiązania P-O, a tym samym otrzymać *c*-lakton kobinamidu. CDT, jako jeden z niewielu odczynników umożliwia rozszerzenie kobinamidu, o „pętlę”, co pozwoliło mi na syntezę kilku nowych pochodnych zawierających „nienaturalny” łańcuch w swej strukturze. Na podstawie obliczeń DFT wykazałem, że wynika to z obecności wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy ligandem cyjankowym a drugorzędową grupą amidową.

Właściwości katalityczne otrzymanych związków przetestowałem w reakcjach dimeryzacji bromku benzylu, reakcji 1,1-difenyloetenu z diazoocetanem etylu i dimeryzacji tejże olefiny, przy czym ostatnia z wymienionych reakcji okazała się najlepszym modelem.

Pochodne zawierające inną niż DMBI wewnątrzcząsteczkową zasadę dają w reakcji dimeryzacji 1,1-difenyloetenu wydajności niższe niż kobalamina.

Synteza pochodnych estru heptametylowego kwasu kobyrynowego i użycie ich jako katalizatorów reakcji 1,1-difenyloetenu z diazoocetanem etylu pozwoliła na wykazanie, że **wydajność tej reakcji**, ze względu na brak wewnątrzcząsteczkowej zasady, **jest proporcjonalna do minimum gęstości elektronowej zlokalizowanej na atomie kobaltu, a selektywność reakcji jest powiązana z jej szybkością.** Najlepsze wydajności otrzymuje się dla *c*-amidów, przy czym obliczenia DFT wskazują, że niemożliwe jest osiągnięcie wydajności wyższej niż 80% dla zadanego stężenia molowego katalizatora.