

Porfiryny jako efektywne katalizatory fotoredoks w reakcjach tworzenia wiązań C-C

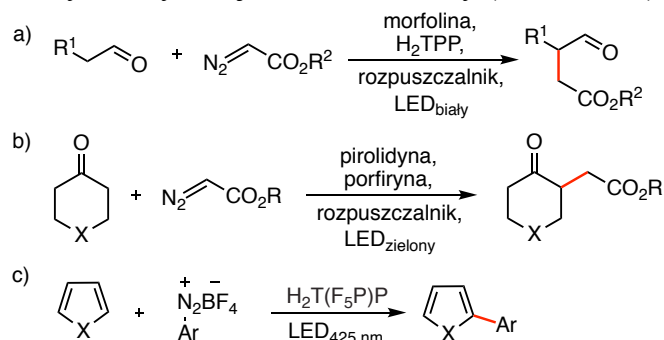
mgr Katarzyna Rybicka-Jasińska

Promotor: prof. Dorota Gryko

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie zakładają opracowanie i wykorzystanie nowych, organicznych katalizatorów fotoredoks. W reakcjach fotochemicznych, absorpcja fotonów przez cząsteczkę powoduje jej przejście do stanów wzbudzonych elektronowo, w związku z tym, w reakcji substratami są cząsteczki wysokoenergetyczne, w przeciwieństwie do reakcji aktywowanych termicznie. Ponadto, zastosowanie barwników jako fotokatalizatorów zdolnych absorbować światło widzialne pozwala na zastosowanie tej metodologii w reakcjach z udziałem cząsteczek nieabsorbujących fal elektromagnetycznych w zakresie widzialnym. Większość reakcji fotochemicznych przebiega poprzez transfer protonu (tworząc rodniki) lub transfer elektronu (tworząc jono-rodniki), z których oba prowadzą do aktywacji wiązań C-H. Porfiryny z ich 18π -elektronowym pierścieniem makrocyklicznym są idealnym materiałem do badań, ponieważ absorbują światło widzialne, posiadają wysoką kwantową wydajność fluorescencji oraz relatywnie długie czasy życia w stanie wzbudzonym. Po absorpcji światła mogą one zostać utlenione lub zredukowane do kationo- lub anionorodników, zatem w stanie wzbudzonym mogą pełnić rolę utleniaczy lub reduktorów. Do 2016 roku brak było przykładów użycia porfiryn jako katalizatorów fotoredoks w syntezie organicznej.

Celem moich badań było wykorzystanie porfiryn jako nowych, inspirowanych naturą katalizatorów fotoredoks w fotochemicznych reakcjach tworzenia wiązań C-C.

Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że porfiryny mogą pełnić funkcję katalizatorów fotoredoks. W indukowanej światłem widzialnym reakcji aldehydów i ketonów z diazoestrami działały jako fotoutleniacze (Schemat 1a,b), a w fotochemicznej reakcji arylowania związków heterocyklicznych – jako fotoreduktory (Schemat 1b).



Schemat 1. Indukowane światłem reakcje tworzenia wiązań C-C katalizowane porfirynami