

Streszczenie w języku polskim

Joseph Milton MSc Promotor: prof. dr hab. Dorota Gryko

Fotochemia jest jedną z podstawowych metodologii we współczesnej chemii organicznej. Często jest podejściem komplementarnym lub alternatywnym do metod tradycyjnych, oferując łagodniejsze i bardziej zrównoważone warunki, co czyni ją szczególnie cennym narzędziem.

W chemii organicznej grupa karbonylowa jest kluczowym elementem wielu grup funkcyjnych, takich jak estry, aldehydy i amidy. Funkcjonalizacja tych związków w pozycji α jest stosunkowo łatwa,

na przykład poprzez podstawienie heteroatomów podczas przekształcenia chlorków acylowych w kwasy karboksylowe. Jednak możliwości funkcjonalizacji grup alkilowych w tej pozycji są zazwyczaj ograniczone do reakcji przebiegających przez enolany. Metody fotochemiczne umożliwiły odkrycie szerokiego zakresu nowych transformacji w chemii organicznej, a także znajdują istotne zastosowanie w α -funkcjonalizacji związków karbonylowych. W tym kontekście, bezpośrednie naświetlanie związków diazowych, w szczególności 2-fenyldiazoocetanów prowadzące do generowania karbenów singletowych, które mogą wstępować w reakcje cykloaddycji, insercji wiązania X-H oraz generowania ylidów jest ciekawym podejściem.

Głównym celem mojej pracy było opracowanie nowych fotochemicznych reakcji funkcjonalizacji związków organicznych w pozycji α do ugrupowania karbonylowego przebiegających z udziałem karbenów i rodników.

W skład rozprawy doktorskiej wchodzi cztery publikacje. Pierwsza z nich to rozdział w monografii podsumowujący wszystkie dotychczas znane reakcje z udziałem fotochemicznie generowanych karbenów, głównie z diazozwiązków, ale także z ketonów silylowych ulegających przegrupowaniu Brooka do α -silyloksykarbenów.

Druga publikacja opisuje fotochemiczne cyklopropanowanie związków diazowych w środowisku micelarnym, co umożliwia generowanie karbenów w układach wodnych. Ponadto udowodniłem, że możliwe jest otrzymanie związków diazowych *in situ* z hydrazonów poprzez dodatek zasady, co prowadziło do otrzymania cyklopropanów z nieco niższymi wydajnościami, lecz z wyraźnie wyższą diastereoselektywnością.

Trzecia publikacja przedstawia pierwsze zastosowanie 4-diazoizochinolino-1,3(2*H*,4*H*)-dionów w warunkach fotochemicznych prowadzące do insercji karbenów do wiązania O-H, S-H i C-H. Dodatkowo opracowałem pierwszą syntezę nowej klasy związków diazowych, mianowicie 4-diazo-2*H*-benzo[e][1,2]tiazyn-3(4*H*)-onów 1,1-dioksydów, oraz zbadałem ich reaktywność pod wpływem promieniowania w zakresie światła fioletowego.

Ostatnia publikacja, zrealizowana we współpracy z dr Geraldine Masson i dr. Lucem Neuville'em, dotyczy fotochemicznej reakcji HAT (transfer atomu wodoru) z udziałem chiralnych imin *N*-sulfinylowych, prowadzącej do wysoko diastereoselektywnej syntezy amin. Usunięcie grupy sulfinylowej pozwoliło na uzyskanie niezabezpieczonej aminy z enancjoselektywnością 99%.

Podsumowując, moja praca przedstawia nowe możliwości fotochemicznej funkcjonalizacji związków organicznych w pozycji α do ugrupowania karbonylowego. Większość badań koncentrowała się na zastosowaniu związków diazowych jako dogodnych prekursorów karbenów, które umożliwiają przeprowadzanie reakcji o wysokiej efektywności atomowej, bez konieczności stosowania fotokatalizatora.