

Zastosowanie diazoalkanów i oksadiazolin w fotochemicznych reakcjach tworzenia wiązań C–C

Katarzyna Orłowska

promotor: prof. dr hab. Dorota Gryko

Związki diazoorganiczne są powszechnie stosowane w syntezie prostych i złożonych struktur, w tym produktów farmaceutycznych. W zależności od sposobu aktywacji, mogą być one źródłem karbenów, metalokarbenów, ylidów lub rodników. Z uwagi na niską stabilność prostych diazoalkanów, do reakcji z ich udziałem konieczne jest użycie prekursorów, np. 1,3,4-oksadiazolin. Niestety, fotoliza pod wpływem światła UV bądź termoliza diazo związków w obecności różnych substratów zachodzi często w sposób nieselektywny. Z kolei obecność metali w reakcjach przebiegających przez stadium metalokarbenu, powoduje, że są one niekorzystne do zastosowania w przemyśle farmaceutycznym. Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się transformacje diazo związków zachodzące w obecności światła widzialnego, lecz dostępne metody są wciąż nieliczne i ograniczają się do zastosowania jedynie stabilizowanych pochodnych.

Celem mojej pracy doktorskiej było wykorzystanie fotochemicznych przemian diazoalkanów i oksadiazolin do opracowania nowych metod tworzenia wiązań C–C w obecności światła widzialnego. W pierwszej części moich badań opracowałam fotochemiczną metodę syntezy allenów z α -arylo- α -diazo-estrów i sulfidów propargilowych. Eksperymenty mechanistyczne potwierdzają, że powstałe w wyniku bezpośredniego wzbudzenia diazo związków karbeny singletowe odgrywają istotną rolę w mechanizmie reakcji. Następnie, zbadalam dotychczas nieznaną reaktywność 1,3,4-oksadiazolin w obecności światła widzialnego oraz opracowałam metodę syntezy spirocyklopropanów z ich udziałem. Zaproponowana strategia zakłada, że na skutek fotoindukowanego transferu energii do cząsteczek 1,3,4-oksadiazolin, generowane są zarówno diazoalkany, jak i karbeny trypletowe. W ostatniej części moich badań wykazałam, że zastosowanie porfiryny jako katalizatora fotoredoks umożliwia przeprowadzanie indukowanych światłem czerwonym transformacji z udziałem diazoalkanów, w których pełnią one rolę prekursorów bądź akceptorów rodników. Użyteczność zaprojektowanego podejścia przedstawiłam na przykładzie syntezy oksymów, fenantrydyn oraz hydrazonów.

Zrealizowane przeze mnie badania dowodzą, że diazo związki oraz 1,3,4-oksadiazoliny są reagentami o interesujących reaktywnościach fotochemicznych, które w zależności od mechanizmu reakcji, umożliwiają dostęp do wielu indywidualnych związków chemicznych, tj. karbeny, ylidy i rodniki.