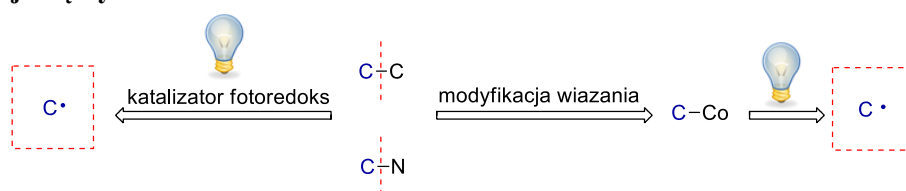


## Indukowane światłem generowanie rodników alkilowych w następstwie rozerwania wiązań C-C i C-N

Joanna Turkowska

Rodniki są niezwykle użytecznymi reaktywnymi związkami pośrednimi, które mogą być stosowane w niezliczonych reakcjach prowadzących do uzyskania potrzebnych struktur w wyjątkowo szybki sposób. Towarzyszące im warunki zwykle są neutralne i łagodne, dzięki czemu możliwe jest operowanie nimi w obecności wielu wrażliwych grup funkcyjnych. Wysoka chemoselektywność nowoczesnych reakcji rodnikowych sprawia, że stały się one kluczowym etapem skomplikowanych ścieżek syntetycznych. Czas, który pozwalają zaoszczędzić oraz zakres niezbadanej przestrzeni chemicznej, do której mogą dać dostęp sprawia, że procesy z udziałem rodników pozostają wśród najintensywniej badanych transformacji w chemii organicznej. Wymienione zalety sprawiły, że są one też powszechnie używane w chemii przemysłowej, rolniczej i farmaceutycznej.

Obecnie wiele reakcji przebiegających z udziałem rodników jest dobrze poznana, jednak wciąż pozostaje miejsce na nowe transformacje. **Najbardziej pożądane są te, prowadzące do generowania reaktywnych form substratów, w których rozerwaniu ulegają silne wiązania C-C, C-O czy C-N.** Szczególnie w chemii medycznej potrzebne są metody, które pozwolą na tworzenie niedostępnych dotąd struktur poprzez nieszablonowe sposoby aktywacji substratów. Dodatkowym wymogiem stawianym przez przemysł farmaceutyczny są łagodne warunki reakcji. Wymagania te, ciężkie do spełnienia na drodze klasycznej syntezy organicznej, z sukcesem realizują nowe reakcje zachodzące z udziałem rodników. Biorąc pod uwagę niezwykle aktualne w ostatnich latach aspekty ekologiczne, **idealną siłą napędową do takich procesów wydaje się być światło.**



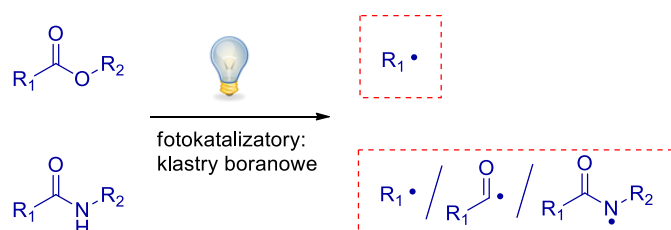
**Schemat 1** Różne strategie generowania rodników alkilowych z wykorzystaniem światła.

W mojej dotychczasowej pracy opracowałam **fotocemiczne metody pozwalające na generowanie rodników w reakcjach przebiegających z rozerwaniem silnych wiązań C-C i C-N.**

W pierwszym etapie badań wykorzystywałam do tego celu aminy alifatyczne. Ich aktywacja w postaci przekształcenia w sole pirydyniowe pozwoliła na poddanie ich reakcji fotoredoks. Fragmentacja soli z **zerwaniem wiązania C-N** skutkowałą wygenerowaniem rodnika alkilowego, który następnie ulegał addycji do alkinu dając nowe, cenne związki.

W drugiej części pracy za cel obrałam **opracowanie metodologii pozwalającej na tworzenie rodników z naprężonych układów bicyklicznych** – związków o szczególnym znaczeniu dla przemysłu farmaceutycznego. Do tego celu wykorzystywałam pochodną naturalnego kobaltowego katalizatora – witaminy B<sub>12</sub>. Przeprowadzona z użyciem światła reakcja pozwoliła na uzyskanie rodników cyklobutyloowych, które następnie ulegały addycji do ubogich w elektrony olefin lub uczestniczyły w sprzężeniu z jodkami aryłowymi.

W dalszej części badań zamierzam rozszerzyć dostępną metodologię o przykłady generowania rodników przebiegające z **zerwaniem wiązania C-C lub C-N szeroko dostępnych substratów jakimi są estry kwasów karboksylowych oraz amidy.** Takie transformacje nie są do tej pory opisane w literaturze.



**Schemat 2** Reakcje tworzenia rodników z wykorzystaniem klastrów boranowych jako katalizatorów.